

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第39卷 第6期

Vol.39 No.6

2018

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目 次

北京市二次有机气溶胶生成潜势的日变化规律	刘俊, 楚碧武, 贺泓 (2505)
太原冬季 PM _{2.5} 影响霾污染的关键尺度谱特征	杨素英, 余欣洋, 赵秀勇, 李义宇, 孙洪娉, 田芷洁, 李岩, 吴尚, 王梓航 (2512)
盘锦市冬季 PM _{2.5} 水溶性离子特征及来源分析	张蕾, 姬亚芹, 王士宝, 赵静琦, 张军, 李越洋, 张伟 (2521)
广州市天河区 2016 年雨季挥发性有机物污染特征及来源解析	古颖纲, 虞小芳, 杨闻达, 田智林, 李梅, 程鹏 (2528)
热带树木燃烧颗粒物中脱水糖和醋基烯的排放特征	金诚妙, 崔敏, 韩勇, 陈颖军, 唐娇, 李军, 张干 (2538)
天津地区污染天气分析中垂直扩散指标构建及运用	蔡子颖, 韩素芹, 张敏, 姚青, 刘敬乐 (2548)
亚热带农田和林地大气氨湿沉降与混合沉降比较	朱潇, 王杰飞, 沈健林, 肖润林, 王娟, 吴金水, 李勇 (2557)
京津冀地区黄标车政策的总量减排效益评估	卢亚灵, 周佳, 程曦, 张伟, 蒋洪强 (2566)
北京北运河河流生态系统健康评价	顾晓昀, 徐宗学, 刘麟菲, 殷旭旺, 王汨 (2576)
长江武汉段丰水期水体和沉积物中多环芳烃及邻苯二甲酸酯类有机污染物污染特征及来源分析	董磊, 汤显强, 林莉, 郇超, 黎睿, 吴敏 (2588)
福建省敖江下游抗生素抗性基因分布特征	张丹丹, 郭亚平, 任红云, 周昕原, 黄福义, 张炯 (2600)
三峡库区支流河口沉积物重金属分布特征及风险评价	方志青, 陈秋禹, 尹德良, 王志康, 孙涛, 王永敏, 谢德体, 王定勇 (2607)
三峡水库蓄水至 175 m 后干流沉积物理化性质与磷形态分布特征	潘婵娟, 黎睿, 汤显强, 夏振尧, 李青云, 杨文俊, 许文年 (2615)
基于水化学和稳定同位素的白洋淀流域地表水和地下水硝酸盐来源	孔晓乐, 王仕琴, 丁飞, 梁慧雅 (2624)
天目湖沙河水库热分层变化及其对水质的影响	孙祥, 朱广伟, 笪文怡, 余茂蕾, 杨文斌, 朱梦圆, 许海, 国超旋, 余丽, 李恒鹏, 李慧赞 (2632)
重庆雪玉洞滴水水文地球化学时空变化特征及其环境意义	曾泽, 蒋勇军, 吕现福, 曾思博, 胡刘焯, 雷佳琪 (2641)
岩溶地表河旱季有色溶解有机质组成及来源: 以金佛山碧潭河为例	刘跃, 贺秋芳, 刘宁坤, 刘九雄, 王正雄, 段世辉 (2651)
托来河流域不同海拔降水稳定同位素的环境意义	李永格, 李宗省, 冯起, 肖莲桂, 吕越敏, 桂娟, 袁瑞丰, 张百娟 (2661)
五里峡水库初级生产力对水气界面二氧化碳和甲烷排放速率时空变化的影响	彭文杰, 李强, 宋昂, 靳振江 (2673)
西南山区典型河道型水库藻类功能群时空演替特征及其影响因素: 以紫坪铺水库为例	张耀文, 李洪, 李嘉, 宋洋, 张陵蕾, 李永, 蒲迅赤, 黄文典 (2680)
四明湖水库浮游植物功能类群的季节演替及其影响因子	郑诚, 陆开宏, 徐镇, 郑志明, 朱津永 (2688)
营养盐添加对水华蓝藻——卵孢金胞藻生长和竞争影响的原位实验	王梦梦, 张伟, 张军毅, 尚光霞, 杜彩丽, 王丽卿 (2698)
植物配置与进水碳氮比对沉水植物塘水质净化效果的影响	刘森, 陈开宁 (2706)
江汉平原水稻季灌排单元沟渠中氮磷变化特征及其环境风险	华玲玲, 张富林, 翟丽梅, 刘宏斌, 范先鹏, 王洪媛 (2715)
冀西北典型北方小城镇污水处理厂中抗生素的分布和去除	柴玉峰, 张玉秀, 陈梅雪, 王瑞, 柳蒙蒙, 郑嘉熹, 魏源送 (2724)
臭氧-粉末炭联用作为预处理缓解膜污染的效果与机制	董秉直, 高昊旻, 胡孟柳 (2732)
中试 SAD-ASBR 系统处理含盐废水的启动与工艺特性	于德爽, 唐佳佳, 张军, 王晓霞, 赵红, 韩长民, 孙捷 (2740)
海藻酸钙/聚 N-异丙基丙烯酰胺半互穿网络凝胶球的除磷性能	曾学阳, 骆华勇, 张耀坤, 荣宏伟, 曾子君, 钟广汇 (2748)
玉米淀粉废水短程硝化快速启动及其稳定性	龙北生, 刘迅雷, 刘红波, 杨靖新, 袁树森 (2756)
硝化细菌的培养及包埋固定化中试	杨宏, 胡银龙 (2763)
不同运行策略下厌氧氨氧化的脱氮性能	安芳娇, 彭永臻, 董志龙, 邵兆伟, 赵智超, 黄剑明, 陈永志 (2770)
高含固污泥厌氧消化中蛋白质转化规律	詹瑜, 施万胜, 赵明星, 许之扬, 阮文权, 宋联, 朱葛 (2778)
污泥富磷堆肥前后重金属赋存形态及释放能力变化	李玉, 方文, 祁光霞, 魏勇红, 刘建国, 李润东 (2786)
丝状菌污泥膨胀对脱氮除磷功能菌群的影响	高晨晨, 游佳, 陈轶, 郑兴灿, 尚巍, 张文安 (2794)
同步去除并富集磷酸盐生物膜驯化过程中微生物种群分析	孟璇, 潘杨, 章豪, 廖恒弘, 徐林建, 冯鑫, 单捷 (2802)
四环素对人工粪堆好氧堆肥过程及微生物群落演替的影响	时红蕾, 王晓昌, 李倩, 刘源 (2810)
长期定位有机物还田对关中平原夏玉米-冬小麦轮作土壤 NO 排放的影响	袁梦轩, 王晋峰, 谭跃慧, 魏静, 杨学云, 顾江新 (2819)
菌渣还田量对紫色水稻土净温室气体排放的影响	祁乐, 高明, 周鹏, 王富华, 高泳钦, 陈仕奇, 吴思琪, 邓静霖, 文婷 (2827)
¹³ C 脉冲标记法定量冬小麦光合碳分配及其向地下的输入	孙昭安, 陈清, 韩笑, 吴文良, 孟凡乔 (2837)
西南喀斯特区植被恢复对土壤氮素转化通路的影响	杨怡, 欧阳运东, 陈浩, 肖孔操, 李德军 (2845)
江苏海岸带土壤重金属来源解析及空间分布	吕建树, 何华春 (2853)
黄河下游典型区域土壤重金属来源解析及空间分布	于元赫, 吕建树, 王亚梦 (2865)
典型小城市土壤重金属空间异质性及其风险评价: 以临安市为例	郑晴之, 王楚栋, 王诗涵, 林于也, 赵科理, 吴东涛, 傅伟军 (2875)
西南某铅锌矿区农田土壤重金属空间主成分分析及生态风险评价	周艳, 陈楠, 邓绍坡, 王金忠, 张胜田, 龙涛, 李群, 林玉锁, 吴运金 (2884)
典型山核桃产区土壤重金属空间异质性及其风险评价	张红桔, 赵科理, 叶正钱, 许斌, 赵伟明, 顾晓波, 张华锋 (2893)
生物炭添加对湿地植物生长及氧化应激响应的影响	黄磊, 陈玉成, 赵亚琦, 肖广全, 杨志敏 (2904)
厌氧条件水稻土铁对砷释放的影响	王欣, 钟松雄, 陈志良, 何宏飞, 董家华, 陈晓丽 (2911)
矿业活动影响稻田土壤和稻米中重金属含量及健康风险	田美玲, 钟雪梅, 张云霞, 余元元, 庞瑞, 周浪, 宋波 (2919)
硅酸钙和生物腐殖肥复配对葱生长和镉吸收的影响	刘德玲, 尹光彩, 陈志良, 林亲铁, 刘千钧, 钟松雄, 黄玲, 张建强 (2927)
吉林四平设施土壤和蔬菜中重金属的累积特征	李莲芳, 朱昌雄, 曾希柏, 李红娜, 叶婧, 李峰, 吴翠霞 (2936)
喷施锌肥对油菜镉锌生物可给性的影响	王林, 谷朋磊, 李然, 徐应明, 孙约兵, 梁学峰, 代晶晶 (2944)
贵州草海底栖动物汞分布及其对沉积物汞的响应特征	许议元, 曾玲霞, 何天容, 陈梦瑜, 钱晓莉, 李振吉 (2953)
废旧轮胎翻新过程中多环芳烃排放及健康风险	付建平, 赵波, 黎玉清, 刘沙沙, 尹文华, 黄锦琼, 周长风, 张素坤, 贺德春, 韩静磊 (2963)
县级尺度的重庆市碳排放时空格局动态	孙秀峰, 施开放, 吴健平 (2971)
颗粒尺寸对纳米氧化物环境行为的影响	严玉鹏, 唐亚东, 万彪, 王小明, 刘凡, 冯雄汉 (2982)
防晒剂的海洋环境行为与生物毒性	朱小山, 黄静颖, 吕小慧, 杜永芬, 蔡中华 (2991)
《环境科学》征订启事 (2527) 《环境科学》征稿简则 (2723) 信息 (2826, 2852, 2910)	

喷施锌肥对油菜镉锌生物可给性的影响

王林^{1,2}, 谷朋磊^{1,2,3}, 李然^{1,2,3}, 徐应明^{1,2,*}, 孙约兵^{1,2}, 梁学峰^{1,2}, 代晶晶^{1,2,3}

(1. 农业部环境保护科研监测所, 天津 300191; 2. 农业部产地环境污染防治重点实验室, 天津 300191; 3. 沈阳农业大学土地与环境学院, 沈阳 110161)

摘要: 采用溶液培养和体外消化实验, 研究不同 Zn 营养条件下, 喷施 ZnSO_4 和 ZnNa_2EDTA 对两种油菜 Cd、Zn 质量分数以及生物可给性的影响, 计算人体通过食用油菜摄入 Cd、Zn 的量, 评估喷施 Zn 肥降低人体 Cd 摄入提高 Zn 吸收的潜力. 结果表明, 正常 Zn 营养下油菜地上部 Cd 质量分数显著低于缺 Zn 条件下, 喷施 ZnNa_2EDTA 显著降低油菜 Cd 质量分数; 正常 Zn 营养下油菜地上部 Zn 质量分数显著高于缺 Zn 条件下, 喷施 Zn 肥可显著提高油菜 Zn 质量分数, 其中喷施 ZnSO_4 处理效果最佳. 正常 Zn 营养下油菜 Cd 的生物可给性显著低于缺 Zn 条件下, 喷施 Zn 肥显著降低油菜 Cd 在胃阶段的生物可给性, 与对照相比最大降幅为 35.81%, 喷施 ZnSO_4 显著降低 Cd 在小肠阶段的生物可给性, 最大降幅为 59.24%; 喷施 Zn 肥使油菜 Zn 在胃和小肠阶段的生物可给性显著低于对照处理, 最大降幅为 68.90%, 其中 ZnSO_4 降低效果明显强于 ZnNa_2EDTA . 食用 Cd 污染的普通油菜寒绿摄入 Cd 的量超过世界卫生组织推荐的每日耐受值, 通过选择低积累油菜华骏或喷施 ZnSO_4 可以显著减少人体摄入 Cd 的量, 有效降低 Cd 过量摄入的健康风险; 食用未喷施 Zn 肥或喷施低浓度 ZnNa_2EDTA 的油菜有 Zn 摄入不足的风险, 而食用喷施 ZnSO_4 或高浓度 ZnNa_2EDTA 的油菜可以满足蔬菜膳食 Zn 摄入的需要, 其中喷施 ZnSO_4 效果更好. 总之, 喷施 Zn 肥可显著降低油菜地上部 Cd、Zn 的生物可给性, 有效减少人体食用油菜摄入 Cd 的量, 提高摄入 Zn 的量, 其中喷施 ZnSO_4 处理的效果最佳.

关键词: 油菜; 镉; 生物可给性; 喷施锌肥; 体外消化方法; 人体健康风险

中图分类号: X171.5 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2018)06-2944-09 DOI: 10.13227/j.hjks.201711157

Effect of Foliar Zinc Application on Bioaccessibility of Cadmium and Zinc in Pakchoi

WANG Lin^{1,2}, GU Peng-lei^{1,2,3}, LI Ran^{1,2,3}, XU Ying-ming^{1,2,*}, SUN Yue-bing^{1,2}, LIANG Xue-feng^{1,2}, DAI Jing-jing^{1,2,3}

(1. Agro-environmental Protection Institute, Ministry of Agriculture, Tianjin 300191, China; 2. Key Laboratory of Original Agro-Environmental Pollution Prevention and Control, Ministry of Agriculture, Tianjin 300191, China; 3. College of Soil and Environment, Shenyang Agriculture University, Shenyang 110161, China)

Abstract: Two cultivars of pakchoi with different cadmium (Cd) accumulation were grown in nutrient solutions containing low and sufficient zinc (Zn) levels. ZnSO_4 and ZnNa_2EDTA were applied as foliar fertilizers. The bioaccessibilities of Cd and Zn in pakchoi were assessed by the *in vitro* digestion method, and the bioaccessible established daily intakes (BEDI) of Cd and Zn from pakchoi were calculated. The effect of foliar zinc application on concentrations, bioaccessibilities, and BEDIs of Cd and Zn in pakchoi was evaluated. Results show that the Cd concentrations in shoots of the tested pakchoi cultivars under sufficient Zn condition were significantly lower than those under low Zn condition, and foliar application of ZnNa_2EDTA significantly decreased the Cd concentrations of pakchoi. The tested pakchoi cultivars with sufficient Zn had a significantly higher mean shoot Zn concentration than those with low Zn. Foliar Zn treatments significantly increased shoot Zn concentrations of pakchoi, with the highest in the ZnSO_4 treatment. Cd bioaccessibility in the tested pakchoi cultivars with sufficient Zn was significantly lower than that with low Zn. Foliar applied Zn could significantly reduce Cd bioaccessibility in the gastric phase, with a maximal reduction of 35.81% compared to the control. Foliar treatment with ZnSO_4 could significantly decrease Cd bioaccessibility in the small intestinal phase, with a maximal reduction of 59.24% compared to the control. Foliar Zn treatments reduced significantly the Zn bioaccessibility of pakchoi in the gastric and small intestinal phases, with a maximal reduction of 68.90% compared to the control. The reduction of Zn bioaccessibility was higher in the ZnSO_4 treatment than in the ZnNa_2EDTA treatment. Via the consumption of the Cd-contaminated common cultivar Hanlv, the BEDI values of Cd were higher than that of the provisional tolerable daily intake (PTDI) standard of WHO [$0.83 \mu\text{g} \cdot (\text{kg} \cdot \text{d})^{-1}$]. However, via the consumption of the low-Cd accumulating cultivar Huajun or pakchoi with foliar application of ZnSO_4 , the BEDI values of Cd decreased significantly and were below the PTDI value. Via the consumption of pakchoi in the control or

收稿日期: 2017-11-16; 修订日期: 2017-12-04

基金项目: 国家自然科学基金项目(41571322); 中央级公益性科研院所基本科研业务费专项(农业部环境保护科研监测所)项目; 天津市科技支撑计划重点项目(14ZCZDSF00004)

作者简介: 王林(1980~), 男, 博士, 副研究员, 主要研究方向为土壤重金属污染修复, E-mail: wanglin2017@caas.cn

* 通信作者, E-mail: ymxu1999@126.com

low-level ZnNa_2EDTA treatments, the BEDI values of Zn were below that of the recommended nutrient intake for Zn. However, via the consumption of pakchoi with foliar application of ZnSO_4 or high-level ZnNa_2EDTA , the BEDI values of Zn were higher than that of the recommended nutrient intake and met the human needs for Zn from vegetables. Under the ZnSO_4 treatment, the BEDI values of Zn from pakchoi were the highest. In conclusion, foliar zinc application could significantly reduce the bioaccessibilities of Cd and Zn in pakchoi and the BEDI values of Cd and increase the BEDI values of Zn. Foliar application with ZnSO_4 was the most suitable treatment to reduce Cd intake and increase Zn intake from pakchoi.

Key words: *Brassica chinensis*; cadmium; bioaccessibility; foliar zinc fertilization; *in vitro* digestion method; human health risk

近年来我国菜地土壤镉(Cd)污染状况堪忧,由此带来的蔬菜镉污染问题频发,而蔬菜是人体膳食 Cd 摄入的重要来源^[1~3],因此有必要采取有效措施降低蔬菜 Cd 质量分数,减少人体 Cd 摄入.有研究表明,喷施锌(Zn)肥,利用 Zn/Cd 交互作用,可以有效抑制蔬菜及其他农作物对 Cd 的吸收转运,显著降低作物可食部分 Cd 质量分数^[4~6].

与 Cd 质量分数相比,蔬菜 Cd 的生物可给性(bioaccessibility),即 Cd 在胃肠环境中被消化溶出的量,代表 Cd 被人体消化吸收的最大潜力,能更准确地反映蔬菜 Cd 污染对人体的健康危害^[7,8].近年来发展的体外消化实验已被用来研究蔬菜 Cd 的生物可给性,其中大多数研究分析了污染农田生长或市场销售的蔬菜中 Cd 的生物可给性,并评估其健康风险^[9~11].也有一些研究通过盆栽和模拟试验探究蔬菜种类、污染水平、消化实验参数等对 Cd 生物可给性的影响^[12,13],然而尚未有农艺调控措施影响蔬菜 Cd 生物可给性的研究见诸报道.另外,与土壤-植物系统中相似,动物对食品中 Cd 的吸收也受到 Zn/Cd 交互作用的影响.研究发现,提高食品中 Zn 含量或添加外源 Zn 可以显著降低动物对食品中 Cd 的吸收^[14,15],然而 Zn 影响动物 Cd 吸收是在消化溶出环节,还是肠道吸收环节发生的作用,目前尚不明确.

近年来本团队开展的研究表明,喷施 ZnNa_2EDTA 和 ZnSO_4 可有效降低不同品种油菜地上部 Cd 质量分数,显著提高其 Zn 质量分数^[16].基于以上研究,本文采用水培和体外消化实验,研究不同 Zn 营养条件下,喷施两种 Zn 肥对油菜 Cd、Zn 质量分数以及生物可给性的影响,评估施用 Zn 肥降低人体 Cd 摄入提高 Zn 吸收的潜力,以期为农艺措施治理菜地 Cd 污染提供新的思路.

1 材料与方法

1.1 试验材料

供试的叶用油菜(*Brassica chinensis*)为前期研究筛选的 Cd 低积累品种华骏和天津本地广泛栽种

的普通品种寒绿,种子由天津市农业科学院提供^[17].喷施的化学试剂包括: $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和乙二胺四乙酸锌二钠四水合物($\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2\text{Zn} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$),体外消化实验所用的化学试剂包括:胃蛋白酶、胰酶、胆盐以及有机酸(柠檬酸、苹果酸、乳酸和醋酸),均为分析纯,购自国药集团化学试剂有限公司和 Sigma-Aldrich 公司.

采用水培试验,营养液组成如下($\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$): K_2SO_4 750, KCl 100, KH_2PO_4 250, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 2000, MgSO_4 650, H_3BO_3 10, Fe-EDTA 100, MnSO_4 1.0, CuSO_4 0.1, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ 0.005^[18];营养液中 ZnSO_4 浓度根据不同试验处理确定.营养液 pH 值为 6.5,用 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 和 NaOH 调节.

1.2 水培试验

该试验采用三因素完全组合设计,第一个因素为油菜品种,设置两种油菜.第二个因素为营养液的 Zn 营养水平,设置 Zn 缺乏和正常两个水平, Zn 浓度分别为 0.1 和 $1.0 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.第三个因素为喷施不同种类和质量浓度的 Zn 肥,设置 4 个水平,包括:①对照(CK),不喷施 Zn 肥;② ZnSO_4 处理(Zn-S),喷施 $3.52 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ZnSO_4 溶液;③低浓度 ZnNa_2EDTA 处理(Zn-E1),喷施 $0.88 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ZnNa_2EDTA 溶液;④高浓度 ZnNa_2EDTA 处理(Zn-E2),喷施 $1.76 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ZnNa_2EDTA 溶液.所有处理的营养液中均添加 $1.0 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Cd($\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$, 分析纯).共设 16 个处理($2 \times 2 \times 4$),3 次重复,共计 48 盆.

试验于 2016 年 8~10 月在农业部环保所玻璃温室内进行,室内温度为 $19 \sim 30^\circ\text{C}$,光照为自然光照,水培器皿按随机区组排列.供试油菜采用装有蛭石的穴盘育苗,长出 4 片真叶后,选择长势一致的幼苗,移栽至容积为 1.5 L 的塑料培养皿中,每个容器种植 4 株苗,每天 24 h 不间断曝气,每 2 d 更换 1 次营养液.在不加 Cd 的营养液中预培养 6 d 后,向营养液中添加 Cd,在加 Cd 处理的第 4、8、12 d 分 3 次喷施相应浓度的 Zn 肥,用微型喷雾瓶向每盆喷施 15 mL 溶液,在加 Cd 处理 16 d 后收获油菜.

1.3 样品处理和镉锌质量分数分析

油菜收获后取地上部,采用 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 浸泡 10 min,以除去表面残留的 $\text{Zn}^{[19]}$. 浸泡后的样品经去离子水和超纯水洗净,吸干水分后称量鲜重,然后分成两份,一份在冰箱中 4°C 下保存,用于分析样品中 Cd、Zn 的生物可给性,另外一份样品在 90°C 下杀青 30 min, 70°C 下烘干至恒重,称量干重,粉碎混匀,采用 $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ 法消解,消解后样品溶液中的 Cd、Zn 质量分数采用电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS, ICAPQc, Thermo Fisher Scientific, Germany) 测定,采用波兰核化学与技术学院提供的东方巴斯马烟叶 INCT-OBTL-5 作为油菜元素质量分数分析的质量控制样品,两种元素的回收率均在 95% ~ 105% 范围内.

1.4 体外消化实验

本研究主要采用 Ruby 等^[20]提出的实验方法,并参考 Fu 等^[7]的方法,进行了改进.

1.4.1 模拟胃消化阶段

将冷藏的油菜鲜样用高通量组织研磨仪研磨成匀浆,称取 1.50 g 样品,加入 5 mL 超纯水摇匀,然后加入 25 mL 模拟胃液(每升胃液含有柠檬酸 0.50 g、苹果酸 0.50 g、乳酸 0.42 mL、醋酸 0.50 mL、胃蛋白酶 1.25 g,用浓盐酸调整 pH 值至 1.50). 将样品置于 37°C 恒温空气浴摇床中以 $150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 转速振荡 1 h,结束后准确吸取 3 mL 反应液,用 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜过滤,滤液放在冰箱中 4°C 保存待测.

1.4.2 模拟小肠消化阶段

用 NaHCO_3 饱和溶液将上述反应液 pH 值调至 7.0,向反应液中添加胆盐 50 mg 和胰酶 15 mg,再将样品置于 37°C 恒温空气浴摇床中以 $150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 转速振荡 4 h. 结束后将反应液转移至 50 mL 离心管,常温下 $3800 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心 10 min,记录溶液体积,用针筒吸取 5 mL 上清液,用 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜过滤,置于冰箱中 4°C 保存待测. 待测溶液经稀释后采用 ICP-MS 测定样品中的 Cd、Zn 质量分数.

1.5 数据计算与分析方法

蔬菜中 Cd、Zn 在胃或小肠阶段的生物可给性由公式(1)计算:

$$\text{BAC} = \frac{C_1 V_1}{C_2 M} \times 100\% \quad (1)$$

式中, BAC 为蔬菜中 Cd、Zn 在胃或小肠阶段的生物可给性, %; C_1 为体外消化实验胃或小肠阶段反应液中 Cd、Zn 的可溶态质量浓度, $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$; V_1 为各阶段的反应液体积, mL; C_2 为样品中 Cd、Zn 质

量分数, $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$; M 为消化实验中加入样品的质量, g.

参考 Wei 等的研究^[21], 基于生物可给性的人体每日 Cd、Zn 摄入量 (bioaccessible established daily intake, BEDI) 由公式(2)计算:

$$\text{BEDI} = \frac{C_2 \times \text{BAC} \times M_v}{\text{BW}} \quad (2)$$

式中, BEDI 是人体食用蔬菜单位体重日均摄入 Cd、Zn 的量, $\mu\text{g} \cdot (\text{kg} \cdot \text{d})^{-1}$; C_2 为蔬菜中 Cd、Zn 质量分数, $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$; BAC 为蔬菜中 Cd、Zn 的生物可给性, %, 由于人体对重金属的吸收主要在小肠部分进行, 因此该处采用小肠阶段的生物可给性; M_v 为人均每日蔬菜食用量, 取 $269.4 \text{ g} \cdot \text{d}^{-1}$; BW 为中国 18 岁及以上居民平均体重, 取 $61.8 \text{ kg}^{[22]}$.

试验数据采用 Excel 2010 和 SPSS 11.5 软件进行统计分析. 采用三因素、单因素方差分析以及新复极差法 (Duncan 法) 分析不同处理间油菜 Cd、Zn 质量分数和生物可给性的差异显著性, 采用 Pearson 相关阵法分析不同指标之间的相关性.

2 结果与分析

2.1 喷施锌肥对油菜地上部镉锌质量分数的影响

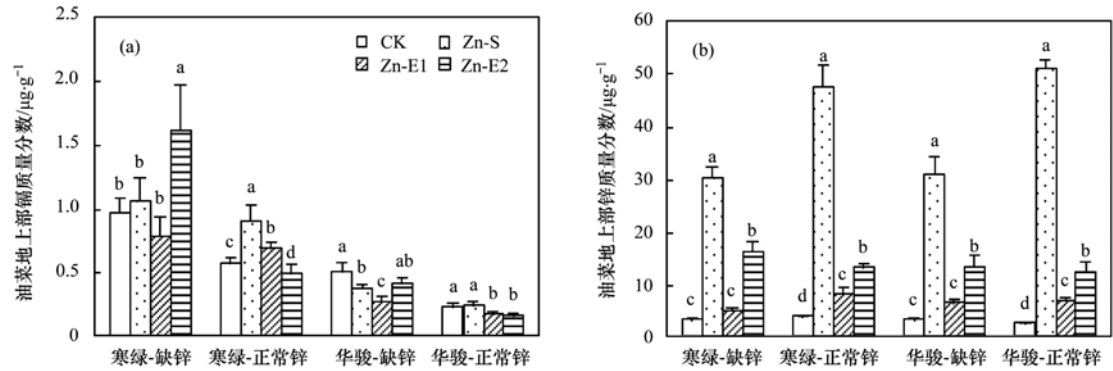
由图 1(a) 可见, 不同 Zn 营养条件下喷施 Zn 肥对两种油菜的地上部 Cd 质量分数影响不同. 就普通品种寒绿来说, 缺 Zn 条件下喷施 Zn 肥未能显著降低其地上部 Cd 质量分数, Zn-E2 处理下 Cd 质量分数反而显著升高; 而在 Zn 正常营养下, 喷施高浓度的 ZnNa_2EDTA 使其地上部 Cd 质量分数显著低于对照处理, 降幅为 14.46%. 对于 Cd 低积累品种华骏, 缺 Zn 条件下 Zn-S 和 Zn-E1 处理的地上部 Cd 质量分数显著低于对照, 降幅分别为 23.84% 和 45.62%; 在 Zn 正常条件下, 喷施低浓度和高浓度的 ZnNa_2EDTA 均使其地上部 Cd 质量分数显著降低, 与对照处理相比分别减少 23.03% 和 26.87%.

三因素方差分析表明 (见表 1), 油菜品种、Zn 营养条件以及喷施处理对油菜 Cd 质量分数都有极显著的影响 ($P < 0.01$). 就品种因素来看, 寒绿的 Cd 质量分数均值为华骏的 2.99 倍, 表明两种油菜在地上部 Cd 累积能力上有明显的基因型差异. 就 Zn 营养因素来看, 正常 Zn 条件下油菜 Cd 质量分数均值比缺 Zn 条件下降低 42.01%, 表明 Zn 缺乏时在生长介质中补充 Zn 肥可有效抑制油菜地上部 Cd 累积.

由图 1(b) 可知, 喷施 Zn 肥可显著提高两种油

菜地上部 Zn 质量分数. 在 Zn 缺乏条件下, 喷施 ZnSO_4 和高浓度的 ZnNa_2EDTA 显著提高两种油菜地上部 Zn 质量分数, 与对照相比增幅范围为 2.93 ~ 8.09 倍; 在 Zn 正常条件下, 所有喷施 Zn 肥处理均能显著提高油菜 Zn 质量分数, 与对照相比增幅

范围为 1.01 ~ 17.67 倍. 三因素方差分析结果(见表 1)显示, 油菜品种对地上部 Zn 质量分数没有显著影响, 而 Zn 营养和喷施处理对 Zn 质量分数则有极显著的影响. 其中, Zn 正常条件下油菜 Zn 质量分数比 Zn 缺乏条件下增加 33.49%.



图中不同字母代表处理间有显著差异($P < 0.05$), 下同
图 1 不同处理下两种油菜地上部镉和锌质量分数(鲜基)

Fig. 1 Cd and Zn concentrations in shoots from two cultivars of pakchoi under different treatments (fresh weight basis)

表 1 油菜地上部镉锌质量分数的三因素方差分析和多重比较结果¹⁾

Table 1 Results of analysis of variance and multiple comparisons of the Cd and Zn concentrations in pakchoi shoots			
项目	类型	镉质量分数	锌质量分数
方差分析结果	油菜品种	$P = 0.000\ 1$	$P = 0.953\ 4$
	锌营养水平	$P = 0.000\ 1$	$P = 0.000\ 1$
	喷施处理	$P = 0.001\ 7$	$P = 0.000\ 1$
多重比较结果	寒绿	$0.89 \pm 0.37\text{a}^{2)}$	$16.05 \pm 14.91\text{a}^{2)}$
	华骏	$0.30 \pm 0.12\text{b}$	$16.01 \pm 16.15\text{a}$
	缺锌	$0.75 \pm 0.45\text{a}^{3)}$	$13.73 \pm 11.03\text{b}^{3)}$
	正常锌	$0.44 \pm 0.27\text{b}$	$18.33 \pm 18.72\text{a}$
	CK	$0.57 \pm 0.29\text{bc}^{4)}$	$3.43 \pm 0.60\text{d}^{4)}$
	Zn-S	$0.65 \pm 0.37\text{ab}$	$40.01 \pm 10.18\text{a}$
	Zn-E1	$0.48 \pm 0.28\text{c}$	$6.76 \pm 1.41\text{b}$
	Zn-E2	$0.67 \pm 0.60\text{a}$	$13.92 \pm 2.22\text{c}$

1) 表中不同字母代表处理间有显著差异($P < 0.05$); 2) 各油菜品种的地上部镉、锌质量分数均值; 3) 不同锌营养条件下油菜地上部镉、锌质量分数的均值; 4) 不同喷施处理下油菜地上部镉、锌质量分数的均值; 下同

2.2 喷施锌肥对油菜地上部镉生物可给性的影响

图 2 显示了两种油菜地上部 Cd 在胃和小肠阶段的生物可给性随 Zn 营养条件和喷施处理的变化规律. 在模拟胃消化阶段, 所有喷施处理均使油菜 Cd 的生物可给性显著降低, 与对照处理相比降幅范围为 10.82% ~ 35.81%. 三因素方差分析结果(表 2)显示, 油菜品种对 Cd 的生物可给性没有显著影响; 而 Zn 营养和喷施处理两个因素则对 Cd 的生物可给性有显著或极显著的影响, 其中, 正常 Zn 条件下油菜 Cd 的生物可给性显著高于缺 Zn 条件下; 不同喷施处理下, ZnSO_4 降低生物可给性的效果最佳.

在模拟小肠消化阶段, 单因素和三因素的多重比较结果都表明, 喷施 ZnSO_4 处理下油菜 Cd 的生物可给性最低, 比对照减少 46.40% ~ 59.24%; 而绝大多数喷施 ZnNa_2EDTA 处理与对照相比没有显著差异. 另外, 三因素方差分析结果显示, 油菜品

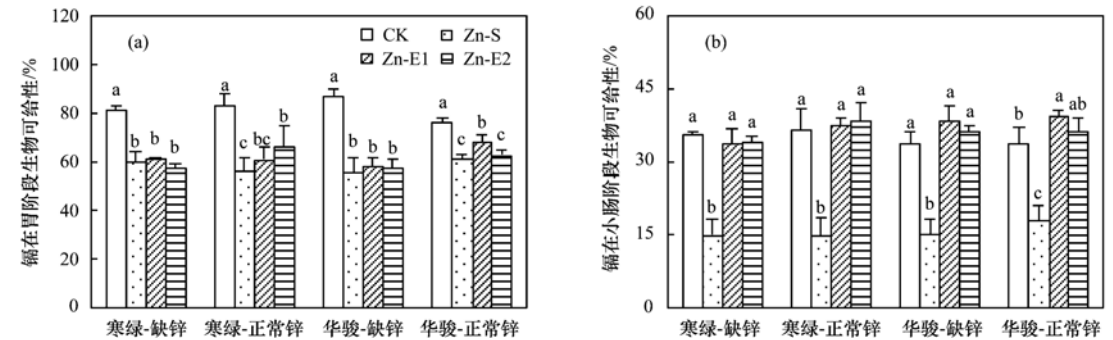


图 2 不同处理下油菜地上部镉在胃和小肠阶段的生物可给性

Fig. 2 Bioaccessibility of cadmium in shoots of pakchoi in the gastric and small intestinal phases under different treatments

种同样对小肠阶段 Cd 的生物可给性没有显著影响,而 Zn 营养和喷施处理两个因素则有显著或极显著的影响,其中,正常 Zn 条件下油菜 Cd 的生物可给性显著高于缺 Zn 条件下.

总体上,油菜品种对 Cd 在胃和小肠阶段的生物可给性没有显著影响,而 Zn 营养和喷施处理都有

显著影响;在模拟胃消化阶段,所有喷施 Zn 肥处理均能显著降低 Cd 的生物可给性,而在模拟小肠消化阶段,只有喷施 ZnSO₄ 能显著降低 Cd 的生物可给性. 另外,油菜 Cd 在胃阶段的生物可给性明显高于小肠阶段.

2.3 喷施锌肥对油菜地上部锌生物可给性的影响

不同处理下油菜 Zn 在胃和小肠阶段生物可给性的变化特征如图 3 所示. 在模拟胃消化阶段,油菜品种和 Zn 营养因素对 Zn 的生物可给性都没有显著影响. 在不同喷施处理中, ZnSO₄ 和高浓度 ZnNa₂EDTA 可显著降低 Zn 的生物可给性,其均值与对照处理相比降幅分别为 28.02% 和 16.04%, 喷施 ZnSO₄ 处理降低效果更强.

在模拟小肠消化阶段,图 3(b) 显示,绝大多数喷施 Zn 肥处理显著降低了油菜 Zn 的生物可给性,与对照相比降幅范围为 33.49% ~ 68.90%, 其中 ZnSO₄ 处理降低效果最强. 三因素方差分析表明(见表 3),油菜品种对小肠阶段 Zn 的生物可给性有显著影响,华骏体内 Zn 的生物可给性显著高于寒绿;而 Zn 营养条件对油菜 Zn 的生物可给性没有显著影响.

表 2 油菜地上部镉在胃和小肠阶段生物可给性的三因素方差分析和多重比较结果

Table 2 Results of analysis of variance and multiple comparisons of bioaccessibility of cadmium in shoot of pakchoi in the gastric and small intestinal phases

项目	类型	胃阶段	小肠阶段
方差分析结果	油菜品种	$P = 0.899\ 3$	$P = 0.424\ 7$
	锌营养水平	$P = 0.036\ 8$	$P = 0.045\ 7$
	喷施处理	$P = 0.000\ 1$	$P = 0.000\ 1$
多重比较结果	寒绿	$65.71 \pm 10.84a$	$30.71 \pm 9.78a$
	华骏	$65.59 \pm 10.74a$	$31.36 \pm 9.19a$
	缺锌	$64.63 \pm 11.95b$	$30.20 \pm 9.29b$
	正常锌	$66.67 \pm 9.38a$	$31.87 \pm 9.62a$
	CK	$81.74 \pm 4.98a$	$34.94 \pm 2.88a$
	Zn-S	$58.16 \pm 4.66c$	$15.77 \pm 3.17b$
	Zn-E1	$61.85 \pm 4.92b$	$37.21 \pm 3.12a$
	Zn-E2	$60.86 \pm 5.64b$	$36.21 \pm 2.68a$

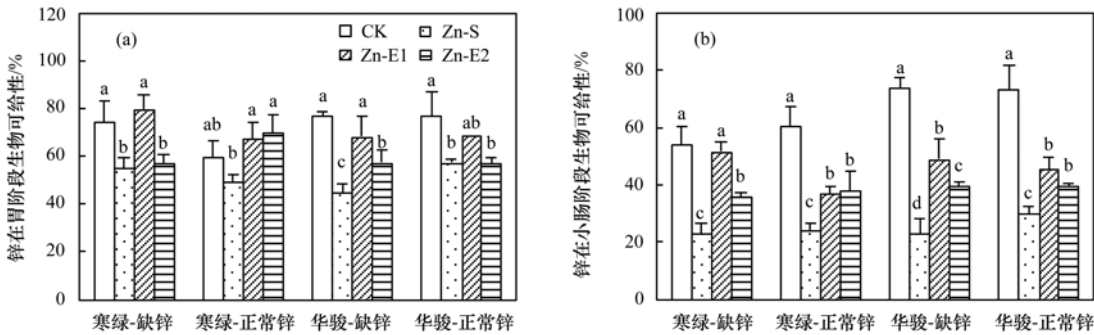


图 3 不同处理下油菜地上部锌在胃和小肠阶段的生物可给性

Fig. 3 Bioaccessibility of zinc in shoot of pakchoi in the gastric and small intestinal phases under different treatments

综上所述, Zn 营养条件对油菜 Zn 在胃和小肠阶段的生物可给性没有显著影响;喷施 ZnSO₄ 处理显著降低 Zn 在胃和小肠阶段的生物可给性,且效果明显强于喷施 ZnNa₂EDTA 处理. 另外,配对 *t* 检验表明,油菜 Zn 在胃阶段的生物可给性极显著高于小肠阶段.

2.4 油菜中镉和锌的健康风险评价

为了评价人体因食用油菜摄入 Cd、Zn 的健康风险,本文采用油菜地上部 Cd、Zn 质量分数和生物可给性数据,计算了基于生物可给性的单位体重每日摄入 Cd、Zn 的量(BEDI).

Cd 对于人体是一种有毒元素,联合国粮农组

织/世界卫生组织食品添加剂联合专家委员会推荐 Cd 暂定每月耐受摄入量为 25 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 换算成每日耐受值(provisional tolerable daily intake, PTDI)为 0.83 $\mu\text{g}\cdot(\text{kg}\cdot\text{d})^{-1}$ [23]. 如图 4(a) 所示,对于寒绿,在两种 Zn 营养条件下,只有喷施 ZnSO₄ 处理下 BEDI 值低于推荐的 PTDI 值,而其余处理的 BEDI 值都超过推荐值,食用这种 Cd 污染的油菜会给人体带来较高的健康风险. 对于低积累品种华骏,所有处理的 BEDI 值都低于推荐的 PTDI 值,其中喷施 ZnSO₄ 和低浓度 ZnNa₂EDTA 处理的 BEDI 值显著低于对照处理. 另外,三因素方差分析(表 4)表明,油菜品种、Zn 营养以及喷施处理对油菜 Cd 的

BEDI 值都有极显著的影响. 具体来看, 华骏的 BEDI 均值显著低于寒绿, 正常 Zn 条件下的 BEDI 均值显著低于缺 Zn 条件, 喷施 ZnSO₄ 处理的 BEDI 值最低. 综上所述, 食用 Cd 污染的普通油菜寒绿会因 Cd 摄入过量而有较高的健康风险, 而通过选择低积累油菜华骏或喷施 ZnSO₄ 可以有效降低这种健康风险.

作为一种人体必需的重金属元素, Zn 对人体健康作用具有两面性, 摄入不足和过量都有不良影

表 3 油菜地上部锌在胃和小肠阶段生物可给性的三因素方差分析和多重比较结果

Table 3 Results of analysis of variance and multiple comparisons of bioaccessibility of zinc in shoot of pakchoi in the gastric and small intestinal phases			
项目	类型	胃阶段	小肠阶段
方差分析结果	油菜品种	$P = 0.666\ 4$	$P = 0.000\ 1$
	锌营养水平	$P = 0.582\ 1$	$P = 0.848\ 4$
	喷施处理	$P = 0.000\ 1$	$P = 0.000\ 1$
多重比较结果	寒绿	$64.21 \pm 11.20a$	$40.53 \pm 13.61b$
	华骏	$63.48 \pm 11.61a$	$46.68 \pm 18.07a$
	缺锌	$64.31 \pm 12.79a$	$43.73 \pm 16.71a$
	正常锌	$63.38 \pm 9.81a$	$43.47 \pm 15.88a$
	CK	$72.00 \pm 9.95a$	$65.27 \pm 10.44a$
	Zn-S	$51.83 \pm 5.89c$	$25.08 \pm 4.28d$
	Zn-E1	$71.10 \pm 7.55a$	$45.75 \pm 7.06b$
	Zn-E2	$60.45 \pm 7.33b$	$38.29 \pm 3.41c$

响. 文献[24]提出膳食 Zn 的推荐摄入量为 12.5 mg·d⁻¹, 可耐受最高摄入量为 40 mg·d⁻¹ [24], 将这两个数值分别除以居民平均体重 61.8 kg, 得到膳食 Zn 摄入量的推荐值和上限值, 另据调查表明, 食用蔬菜摄入的 Zn 占膳食 Zn 总量的比例为 10.2% [25], 将上述数值乘以该比例, 即可得到蔬菜膳食 Zn 摄入量的推荐值和上限值, 分别为 20.63 μg·(kg·d)⁻¹ 和 66.02 μg·(kg·d)⁻¹. 由图 4(b) 可知, 对于在不同 Zn 营养条件下的两种油菜, 对照处理和喷施低浓度 ZnNa₂EDTA 处理下 Zn 的 BEDI 值都低于推荐值, 喷施高浓度 ZnNa₂EDTA 处理 Zn 的 BEDI 值则高于推荐值, 低于上限值, 而喷施 ZnSO₄ 处理下 Zn 的 BEDI 值最高, 除了缺锌条件下的寒绿以外都略低于上限值. 三因素方差分析(表 4)表明, 油菜品种、Zn 营养以及喷施处理对油菜 Zn 的 BEDI 值都有显著或极显著的影响, 其中, 华骏的 BEDI 均值显著高于寒绿, 正常 Zn 条件下的 BEDI 均值显著高于缺 Zn 条件. 综上所述, 食用未喷施 Zn 肥或喷施低浓度 ZnNa₂EDTA 的油菜有 Zn 摄入不足的风险, 而食用喷施 ZnSO₄ 或高浓度 ZnNa₂EDTA 的油菜可以满足蔬菜膳食 Zn 摄入的需要, 其中喷施 ZnSO₄ 效果更好.

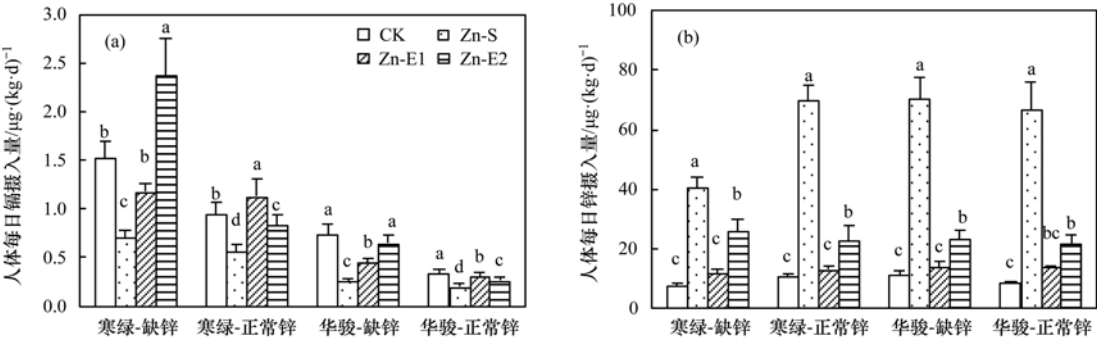


图 4 不同处理下人体每日通过食用油菜摄入镉和锌的量

Fig. 4 Values of daily intakes of cadmium and zinc via consumption of pakchoi under different treatments

表 4 人体每日镉锌摄入量的三因素方差分析和多重比较结果

Table 4 Results of analysis of variance and multiple comparisons of values of daily intakes of cadmium and zinc			
项目	类型	镉摄入量	锌摄入量
方差分析结果	油菜品种	$P = 0.000\ 1$	$P = 0.003\ 5$
	锌营养水平	$P = 0.000\ 1$	$P = 0.015\ 4$
	喷施处理	$P = 0.000\ 1$	$P = 0.000\ 1$
多重比较结果	寒绿	$1.15 \pm 0.57a$	$25.10 \pm 20.24b$
	华骏	$0.40 \pm 0.19b$	$28.61 \pm 24.24a$
	缺锌	$0.98 \pm 0.67a$	$25.44 \pm 20.33b$
	正常锌	$0.57 \pm 0.35b$	$28.28 \pm 24.21a$
	CK	$0.88 \pm 0.46b$	$9.44 \pm 1.72d$
	Zn-S	$0.43 \pm 0.22d$	$61.72 \pm 14.12a$
	Zn-E1	$0.77 \pm 0.42c$	$13.01 \pm 1.47c$
	Zn-E2	$1.03 \pm 0.86a$	$23.26 \pm 3.72b$

3 讨论

通过体外消化实验测定植物中重金属的生物可给性, 实质就是采用人工配制的消化液来提取重金属在植物中的某些可溶形态, 因此重金属的生物可给性受到元素、植物以及消化方法三大类因素的影响[26]. 首先就元素来说, 重金属的种类、质量分数、在植物体内的亚细胞分布以及赋存形态都会影响它的生物可给性. Intawongse 等的研究发现[12], 在污染土壤中栽培的蔬菜可食部分累积不同浓度的多种重金属, 它们的生物可给性存在明显差异, 例

如蔬菜中的 Pb 在胃阶段的生物可给性范围为 7% ~ 27%，而 Cd 的可给性范围为 19% ~ 58%，前者明显低于后者。本研究中油菜中的 Cd 在胃和小肠阶段的生物可给性均值分别为 65.65% 和 31.03%，而 Zn 在胃和小肠阶段的生物可给性均值分别为 63.85% 和 43.60%，两种元素在胃阶段的生物可给性相近，而在小肠阶段 Zn 则高于 Cd。本研究测定油菜 Cd 的生物可给性范围与 Fu 等^[7]以及 Wei 等^[21]的研究结果基本一致，明显高于 Aziz 等^[8]的分析结果；油菜 Zn 的生物可给性则高于 Hu 等^[9]在香港调查的芸苔属蔬菜的 Zn 可给性，上述差异可能与供试蔬菜品种、元素质量分数以及具体消化方法不同有关。另外在本研究中，油菜 Zn 在胃和小肠阶段的生物可给性和 Zn 质量分数均呈现极显著的负相关性(见表 5)，这和 Intawongse 等^[12]的研究结果一致，他们发现生菜叶片中的 Cd 和 Zn 以及菠菜叶片中的 Zn 在小肠阶段的生物可给性都随元素质量分数升高而降低。

其次就植物因素来看，植物的种类、品种以及体内相关成分诸如膳食纤维、多酚、植酸以及蛋白质等的质量分数和形态，都会影响植物体内重金属的生物可给性。盆栽试验和市场调查都表明，重金属的生物可给性存在显著的种间差异，例如香港市场上芸苔属蔬菜 Cd 在胃阶段的生物可给性均值为 71%，茎菜类为 32%，鳞茎类则为 56%^[9]。Wei 等^[21]和 Khan^[27]的研究表明，油菜 Cd 的生物可给性上还存在明显的种内差异，即不同品种间生物可给性差别较大。在本研究中，油菜品种因素对 Cd 在胃和小肠阶段以及 Zn 在胃阶段的生物可给性没有显著影响，对 Zn 在小肠阶段的生物可给性则有极显著影响，有趣的是，两个油菜品种在地上部 Cd 累积上有显著差异，在 Zn 累积上没有明显差异，这表明重金属生物可给性的种内差异和重金属质量分数的种内差异没有直接联系，Wei 等的研究也发现^[21]，20 个油菜品种在 Cd 质量分数上的差异和排

序与生物可给性的并不一致。

最后就消化方法来看，消化液的 pH 值、酶组分、固液比例以及消化时间等都会影响重金属的生物可给性测定结果，其中 pH 值影响最大。研究发现，蔬菜特别是叶菜类蔬菜中的 Cd 和 Zn 在胃阶段的生物可给性都明显高于小肠阶段，一般认为这和两个阶段消化液的 pH 值和组分不同有关。具体来说，胃阶段消化液有较低的 pH 值(1 ~ 4)，含有胃蛋白酶，由于 Cd、Zn 在植物细胞内多分布在细胞质以及液泡中，为可溶状态，Cd 多与金属硫蛋白等低分子量可溶蛋白结合，因此较低的 pH 值和分解蛋白的酶能显著促进 Cd、Zn 在胃阶段的溶出^[7, 21]；在小肠阶段 pH 值显著升高(5 ~ 8)，蛋白酶在较高 pH 值下失去活性，而新加入的胰酶和胆盐则主要分解淀粉等多糖组分以及脂肪，Waisberg 等的研究发现^[13]，提高 pH 值会使得消化液中溶解的 Cd 重新被蔬菜样品吸附，Cd 可能与膳食纤维结合或与植酸生成沉淀，从而导致消化液提取 Cd 的量明显降低。在本研究中，Cd、Zn 在胃阶段的生物可给性明显高于小肠阶段，也证实了这一点。

本研究发现喷施 Zn 肥对油菜 Cd 的生物可给性有极显著的影响，相关性分析结果显示(见表 5)，油菜地上部 Zn 质量分数与 Cd 在胃和小肠阶段的生物可给性呈现极显著的负相关性，这表明，喷施 Zn 肥显著提高油菜 Zn 质量分数，进而通过 Zn/Cd 拮抗作用显著抑制油菜 Cd 的消化溶出。研究发现，添加外源物质或烹饪措施会通过改变重金属在植物体内的结合形态，来影响重金属的生物可给性^[26]；而 Fu 等认为^[7]，叶菜类蔬菜中 Cd 和 Pb 的生物可给性存在差异主要是因为二者的亚细胞分布不同，Cd 主要分布在细胞质和液泡等可溶组分中，而 Pb 则主要分布在细胞壁中，与多糖组分结合，因此 Pb 比 Cd 更难消化溶出。基于以上研究，笔者推断喷施 Zn 肥可能改变了 Cd 在油菜体内的化学形态或

表 5 油菜镉、锌质量分数以及镉、锌在胃和小肠阶段生物可给性的相关性分析¹⁾

Table 5 Correlation coefficients for cadmium and zinc concentrations in pakchoi and bioaccessibilities of cadmium and zinc in the gastric and small intestinal phases

	镉在胃阶段 生物可给性	镉在小肠阶段 生物可给性	锌质量分数	锌在胃阶段 生物可给性	锌在小肠阶段 生物可给性
镉质量分数	-0.104	-0.160	0.085	-0.124	-0.235
镉在胃阶段生物可给性		0.388 **	-0.527 **	0.484 **	0.763 **
镉在小肠阶段生物可给性			-0.842 **	0.571 **	0.601 **
锌质量分数				-0.663 **	-0.742 **
锌在胃阶段生物可给性					0.753 **

1) n = 48; * * 表示在 0.01 水平(双侧)显著性相关

亚细胞分布, 进而影响其生物可给性. 陈贵青等的研究发现^[28], 喷施 Zn 肥处理下辣椒果实中乙醇、水以及 NaCl 提取态 Cd 的比例显著降低, 而醋酸提取态和残渣态 Cd 的比例显著升高, 这表明 Zn/Cd 交互作用可以改变辣椒体内 Cd 的化学形态, 减少易溶态质量分数, 增加难溶态质量分数; 而周小勇等的研究表明^[29], 在 Zn/Cd 复合处理下, 提高 Zn 处理浓度使长柔毛委陵菜叶片的 Cd 在细胞壁中分配比例显著升高, 在细胞质中分配比例显著降低. 上述研究表明, 添加外源 Zn 确实可以改变植物体内 Cd 的化学形态和亚细胞分布, 而喷施 Zn 肥对油菜 Cd 的化学形态和亚细胞分布是否也有相同的作用, 则需要进一步研究证实.

4 结论

(1) 正常 Zn 营养下油菜 Cd 质量分数显著低于缺 Zn 条件下, 喷施 ZnNa_2EDTA 可以显著降低油菜 Cd 质量分数; 正常 Zn 营养下油菜 Zn 质量分数显著高于缺 Zn 条件下, 喷施 Zn 肥可显著提高油菜地上部 Zn 质量分数, 其中喷施 ZnSO_4 处理效果最佳.

(2) 正常 Zn 营养下油菜 Cd 的生物可给性显著低于缺 Zn 条件下, 喷施 Zn 肥显著降低油菜 Cd 在胃阶段的生物可给性, 与对照相比最大降幅为 35.81%, 喷施 ZnSO_4 显著降低 Cd 在小肠阶段的生物可给性, 最大降幅为 59.24%; 喷施 Zn 肥使油菜 Zn 在胃和小肠阶段的生物可给性显著低于对照处理, 最大降幅为 68.90%, 其中 ZnSO_4 降低效果明显强于 ZnNa_2EDTA ; 油菜 Cd、Zn 在胃阶段的生物可给性明显高于小肠阶段, 油菜地上部 Zn 质量分数与 Cd、Zn 的生物可给性呈现极显著的负相关性.

(3) 食用 Cd 污染的普通油菜寒绿摄入 Cd 的量超过暂定每日耐受摄入量, 通过选择低积累油菜华骏或喷施 ZnSO_4 可以显著减少人体摄入 Cd 的量, 使其低于每日耐受值; 食用未喷施 Zn 肥或喷施低浓度 ZnNa_2EDTA 的油菜有 Zn 摄入不足的风险, 而食用喷施 ZnSO_4 或高浓度 ZnNa_2EDTA 的油菜可以满足蔬菜膳食 Zn 摄入的需要, 其中喷施 ZnSO_4 效果更好.

(4) 总体上来看, 喷施 Zn 肥可显著降低油菜地上部 Cd、Zn 的生物可给性, 同时有效减少人体食用油菜摄入 Cd 的量, 提高摄入 Zn 的量, 其中喷施 ZnSO_4 处理的效果最佳.

参考文献:

[1] Zeng X B, Li L F, Mei X R. Heavy metal content in Chinese

vegetable plantation land soils and related source analysis[J]. *Agricultural Sciences in China*, 2008, 7(9): 1115-1126.

[2] 刘景红, 陈玉成. 中国主要城市蔬菜重金属污染格局的初步分析[J]. *微量元素与健康研究*, 2004, 21(5): 42-44.

Liu J H, Chen Y C. Primary investigation on contamination pattern of vegetables by heavy metals in Chinese cities[J]. *Studies of Trace Elements and Health*, 2004, 21(5): 42-44.

[3] Peralta-Videa J R, Lopez M L, Narayan M, et al. The biochemistry of environmental heavy metal uptake by plants: implications for the food chain[J]. *The International Journal of Biochemistry & Cell Biology*, 2009, 41(8-9): 1665-1677.

[4] 谢文文, 周坤, 徐卫红, 等. 外源锌对不同品种番茄光合特性、品质及镉积累的影响[J]. *西南大学学报(自然科学版)*, 2015, 37(11): 22-29.

Xie W W, Zhou K, Xu W H, et al. Effects of exogenous zinc on photosynthetic characteristics, fruit quality and cadmium accumulation in tomato[J]. *Journal of Southwest University (Natural Science Edition)*, 2015, 37(11): 22-29.

[5] Fahad S, Hussain S, Khan F, et al. Effects of tire rubber ash and zinc sulfate on crop productivity and cadmium accumulation in five rice cultivars under field conditions[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, 22(16): 12424-12434.

[6] 董如茵, 徐应明, 王林, 等. 土施和喷施锌肥对镉低积累油菜吸收镉的影响[J]. *环境科学学报*, 2015, 35(8): 2589-2596.

Dong R Y, Xu Y M, Wang L, et al. Effects of soil application and foliar spray of zinc fertilizer on cadmium uptake in a pakchoi cultivar with low cadmium accumulation[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2015, 35(8): 2589-2596.

[7] Fu J, Cui Y S. *In vitro* digestion/Caco-2 cell model to estimate cadmium and lead bioaccessibility/bioavailability in two vegetables: the influence of cooking and additives[J]. *Food and Chemical Toxicology*, 2013, 59: 215-221.

[8] Aziz R, Rafiq M T, He Z L, et al. In vitro assessment of cadmium bioavailability in Chinese cabbage grown on different soils and its toxic effects on human health[J]. *BioMed Research International*, 2015, 2015: 285351.

[9] Hu J L, Wu F Y, Wu S C, et al. Bioaccessibility, dietary exposure and human risk assessment of heavy metals from market vegetables in Hong Kong revealed with an *in vitro* gastrointestinal model[J]. *Chemosphere*, 2013, 91(4): 455-461.

[10] Altundag H, Albayrak S, Dundar M S, et al. Investigation of the influence of selected soil and plant properties from Sakarya, Turkey, on the bioavailability of trace elements by applying an *in vitro* digestion model[J]. *Biological Trace Element Research*, 2015, 168(1): 276-285.

[11] Zhuang P, Li Y W, Zou B, et al. Oral bioaccessibility and human exposure assessment of cadmium and lead in market vegetables in the Pearl River Delta, South China[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, 23(23): 24402-24410.

[12] Intawongse M, Dean J R. Use of the physiologically-based extraction test to assess the oral bioaccessibility of metals in vegetable plants grown in contaminated soil[J]. *Environmental Pollution*, 2008, 152(1): 60-72.

[13] Waisberg M, Black W D, Waisberg C M, et al. The effect of pH, time and dietary source of cadmium on the bioaccessibility

- and adsorption of cadmium to/from lettuce (*Lactuca sativa* L. cv. *Ostinata*) [J]. Food and Chemical Toxicology, 2004, **42** (5): 835-842.
- [14] McKenna I M, Chaney R L, Tao S H, *et al.* Interactions of plant zinc and plant species on the bioavailability of plant cadmium to Japanese quail fed lettuce and spinach [J]. Environmental Research, 1992, **57**(1): 73-87.
- [15] Reeves P G, Chaney R L. Marginal nutritional status of zinc, iron, and calcium increases cadmium retention in the duodenum and other organs of rats fed rice-based diets[J]. Environmental Research, 2004, **96**(3): 311-322.
- [16] 代晶晶, 徐应明, 王林, 等. 不同锌营养下喷施锌肥对油菜生长和元素含量的影响[J]. 环境化学, 2017, **36**(5): 1017-1025.
- Dai J J, Xu Y M, Wang L, *et al.* Effect of foliar zinc application on growth and element concentrations of pakchoi under different zinc nutrition status [J]. Environmental Chemistry, 2017, **36** (5): 1017-1025.
- [17] Wang L, Xu Y M, Sun Y B, *et al.* Identification of pakchoi cultivars with low cadmium accumulation and soil factors that affect their cadmium uptake and translocation[J]. Frontiers of Environmental Science & Engineering, 2014, **8**(6): 877-887.
- [18] 王景安, 张福锁, 李春俭. 缺锌对番茄、甜椒生长发育及矿质代谢的影响[J]. 土壤通报, 2001, **32**(4): 177-179.
- Wang J A, Zhang F S, Li C J. Growth of tomato and green pepper under zinc-deficiency [J]. Chinese Journal of Soil Science, 2001, **32**(4): 177-179.
- [19] 韦燕燕. 水稻籽粒中锌生物有效性及调控机制[D]. 杭州: 浙江大学, 2012. 78.
- Wei Y Y. Zinc bioavailability in rice grain and regulation mechanisms[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2012. 78.
- [20] Ruby M V, Davis A, Link T E, *et al.* Development of an *in vitro* screening test to evaluate the *in vivo* bioaccessibility of ingested mine-waste lead [J]. Environmental Science & Technology, 1993, **27**(13): 2870-2877.
- [21] Wei Y Y, Zheng X M, Shohag M J I, *et al.* Bioaccessibility and human exposure assessment of cadmium and arsenic in pakchoi genotypes grown in co-contaminated soils [J]. International Journal of Environmental Research and Public Health, 2017, **14** (9): 977.
- [22] 国家卫生计生委疾病预防控制局. 中国居民营养与慢性病状况报告(2015 年) [M]. 北京: 人民卫生出版社, 2015. 68-70.
- [23] World Health Organization. Guidelines for drinking - water quality (4th edition) [EB/OL]. http://www.who.int/water_sanitation_health/publications/2011/9789241548151_ch12.pdf?ua=1, 2017, 327.
- [24] 中国营养学会. 中国居民膳食营养素参考摄入量(2013 版) [M]. 北京: 科学出版社, 2014. 78-79.
- [25] 王志宏, 翟凤英, 何宇纳, 等. 中国居民膳食锌元素的摄入状况及变化趋势[J]. 卫生研究, 2006, **35**(4): 485-486.
- [26] 徐笠, 陆安祥, 王纪华, 等. 食物中重金属的生物可给性和生物有效性的研究方法和应用进展[J]. 生态毒理学报, 2017, **12**(1): 89-97.
- Xu L, Lu A X, Wang J H, *et al.* Research methods and applications of bioaccessibility and bioavailability of heavy metals in food[J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2017, **12**(1): 89-97.
- [27] Khan K Y. Agronomic regulations of cadmium low accumulation in pakchoi (*Brassica rapa* ssp. *chinensis* L.) for food safety and the mechanisms[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2017. 13-25.
- [28] 陈贵青, 张晓璟, 徐卫红, 等. 不同 Zn 水平下辣椒体内 Cd 的积累、化学形态及生理特性[J]. 环境科学, 2010, **31**(7): 1657-1662.
- Chen G Q, Zhang X J, Xu W H, *et al.* Effect of different zinc levels on accumulation and chemical forms of cadmium, and physiological characterization in *Capsicum annuum* L. [J]. Environmental Science, 2010, **31**(7): 1657-1662.
- [29] 周小勇, 仇荣亮, 应蓉蓉, 等. 锌对长柔毛委陵菜体内镉的亚细胞分布和化学形态的影响[J]. 农业环境科学学报, 2008, **27**(3): 1066-1071.
- Zhou X Y, Qiu R L, Ying R R, *et al.* Effects of Zn on subcellular distribution and chemical forms of Cd in *Potentilla griffithii* var. *velutina* [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2008, **27**(3): 1066-1071.

CONTENTS

Diurnal Variation of SOA Formation Potential from Ambient Air at an Urban Site in Beijing	LIU Jun, CHU Bi-wu, HE Hong (2505)
Characteristics of Key Size Spectrum of PM _{2.5} Affecting Winter Haze Pollution in Taiyuan	YANG Su-ying, YU Xin-yang, ZHAO Xiu-yong, <i>et al.</i> (2512)
Characteristics and Source Apportionment of Water-soluble Ions in PM _{2.5} During Winter in Panjin	ZHANG Lei, JI Ya-qin, WANG Shi-bao, <i>et al.</i> (2521)
Characteristics and Source Apportionment of Volatile Organic Compounds in the Rainy Season of Guangzhou City	GU Ying-gang, YU Xiao-fang, YANG Wen-da, <i>et al.</i> (2528)
Emission Characteristics of Dehydrated Sugar and Acephenanthrylene in Particles from Tropical Forest Burning	JIN Cheng-miao, CUI Min, HAN Yong, <i>et al.</i> (2538)
Construction and Application of Vertical Diffusion Index for Analyzing Weather During Pollution Events in Tianjin	CAI Zi-ying, HAN Su-qin, ZHANG Min, <i>et al.</i> (2548)
Comparison Between Atmospheric Wet-only and Bulk Nitrogen Depositions at Two Sites in Subtropical China	ZHU Xiao, WANG Jie-fei, SHEN Jian-lin, <i>et al.</i> (2557)
Emission Reduction Benefits When Eliminating Yellow-label Vehicles in the Jing-jin-ji Region	LU Ya-ling, ZHOU Jia, CHENG Xi, <i>et al.</i> (2566)
Health Assessment of the Stream Ecosystem in the North Canal River Basin, Beijing, China	GU Xiao-yun, XU Zong-xue, LIU Lin-fei, <i>et al.</i> (2576)
Pollution Characteristics and Source Identification of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Phthalic Acid Esters During High Water Level Periods in the Wuhan Section of the Yangtze River, China	DONG Lei, TANG Xian-qiang, LIN Li, <i>et al.</i> (2588)
Characteristics of Antibiotic Resistance Genes in Downstream Areas of the Aojiang River, Fujian Province	ZHANG Dan-dan, GUO Ya-ping, REN Hong-yun, <i>et al.</i> (2600)
Distribution Characteristics and Risk Assessment of Heavy Metals in the Sediments of the Estuary of the Tributaries in the Three Gorges Reservoir, SW China	FANG Zhi-qing, CHEN Qiu-yu, YIN De-liang, <i>et al.</i> (2607)
Assessment of Physico-chemical Properties and Phosphorus Fraction Distribution Characteristics in Sediments after Impounding of the Three Gorges Reservoir to 175 m	PAN Chan-juan, LI Rui, TANG Xian-qiang, <i>et al.</i> (2615)
Source of Nitrate in Surface Water and Shallow Groundwater Around Baiyangdian Lake Area Based on Hydrochemical and Stable Isotopes	KONG Xiao-le, WANG Shi-qin, DING fei, <i>et al.</i> (2624)
Thermal Stratification and Its Impacts on Water Quality in Shahe Reservoir, Liyang, China	SUN Xiang, ZHU Guang-wei, DA Wen-yi, <i>et al.</i> (2632)
Spatial and Temporal Variation Characteristics of Drip Water Hydrogeochemistry in the Xueyu Cave of Chongqing and Its Implications for Environmental Research	ZENG Ze, JIANG Yong-jun, LÜ Xian-fu, <i>et al.</i> (2641)
Distinguishing the Compositions and Sources of the Chromophoric Dissolved Organic Matter in a Typical Karst River During the Dry Season; A Case Study in Bitan River, Jinfo Mountain	LIU Yue, HE Qiu-fang, LIU Ning-kun, <i>et al.</i> (2651)
Environmental Significance of the Stable Isotopes in Precipitation at Different Altitudes in the Tuolai River Basin	LI Yong-ge, LI Zong-xing, GAO Hao-yang, FENG Qi, <i>et al.</i> (2661)
Spatial-Temporal Variations of CO ₂ and CH ₄ Flux Through a Water-air Interface Under the Effect of Primary Productivity in Wulixia Reservoir	PENG Wen-jie, LI Qiang, SONG Ang, <i>et al.</i> (2673)
Spatiotemporal Succession Characteristics of Algal Functional Groups and Its Impact Factors for a Typical Channel-Type Reservoir in a Southwest Mountainous Area	ZHANG Yao-wen, LI Hong, LI Jia, <i>et al.</i> (2680)
Seasonal Succession of Phytoplankton Functional Groups and Their Driving Factors in the Siminghu Reservoir	ZHENG Cheng, LU Kai-hong, XU Zhen, <i>et al.</i> (2688)
Effects of Nutrient Addition on the Growth and Competition of Bloom Forming Cyanobacterium <i>Chrysosporum ovalisporum</i> ; An In-situ Experiment	WANG Meng-meng, ZHANG Wei, ZHANG Jun-yi, <i>et al.</i> (2698)
Purification Effect of Submerged Macrophyte System with Different Plants Combinations and C/N Ratios	LIU Miao, CHEN Kai-ning (2706)
Characteristics of Nitrogen and Phosphorus Concentration Dynamics in Natural Ditches Under an Irrigation-Drainage Unit in the Jiangnan Plain	HUA Ling-ling, ZHANG Fu-lin, ZHAI Li-mei, <i>et al.</i> (2715)
Distribution and Treatment of Antibiotics in Typical WWTPs in Small Towns in China	CHAI Yu-feng, ZHANG Yu-xiu, CHEN Mei-xue, <i>et al.</i> (2724)
Effects and Mechanism of the Combination of Ozone-PAC as a Pretreatment for the Reduction of Membrane Fouling	DONG Bing-zhi, GAO Hao-yang, HU Meng-liu (2732)
Start-up and Process Characteristics of Simultaneous ANAMMOX and Denitrification (SAD) in a Pilot-scale Anaerobic Sequencing Batch Reactor (ASBR)	YU De-shuang, TANG Jia-jia, ZHANG Jun, <i>et al.</i> (2740)
Phosphate Removal on Zirconium Alginate/Poly(<i>N</i> -isopropyl acrylamide) Hydrogel Beads with a Semi-interpenetrating Network	ZENG Xue-yang, LUO Hua-yong, ZHANG Yao-kun, <i>et al.</i> (2748)
Shortcut Nitrification Rapid Start and Stability of Corn Starch Wastewater	LONG Bei-sheng, LIU Xun-lei, LIU Hong-bo, <i>et al.</i> (2756)
Nitrifying Bacteria Culture in Entrapment Immobilization	YANG Hong, HU Yin-long (2763)
Performance of the Removal of Nitrogen During Anaerobic Ammonia Oxidation Using Different Operational Strategies	AN Fang-jiao, PENG Yong-zhen, DONG Zhi-long, <i>et al.</i> (2770)
Transformation of Protein in Sludge During High Solids Anaerobic Digestion	ZHAN Yu, SHI Wan-sheng, ZHAO Ming-xing, <i>et al.</i> (2778)
Changes in Heavy Metal Speciation and Release Behavior Before and After Sludge Composting Under a Phosphate-rich Atmosphere	LI Yu, FANG Wen, QI Guang-xia, <i>et al.</i> (2786)
Effect of Denitrification and Phosphorus Removal Microorganisms in Activated Sludge Bulking Caused by Filamentous Bacteria	GAO Chen-chen, YOU Jia, CHEN Yi, <i>et al.</i> (2794)
Microbial Population Dynamics During Domestication and Cultivation of Biofilm to Remove and Enrich Phosphate	MENG Xuan, PAN Yang, ZHANG Hao, <i>et al.</i> (2802)
Effects of Elevated Tetracycline Concentrations on Aerobic Composting of Human Feces: Composting Behavior and Microbial Community Succession	SHI Hong-lei, WANG Xiao-chang, LI Qian, <i>et al.</i> (2810)
Effect of Long-term Organic Amendments on Nitric Oxide Emissions from the Summer Maize-Winter Wheat Cropping System in Guanzhong Plain	YUAN Meng-xuan, WANG Jin-feng, TAN Yue-hui, <i>et al.</i> (2819)
Effects of Mushroom Residue Application Rates on Net Greenhouse Gas Emissions in the Purple Paddy Soil	QI Le, GAO Ming, ZHOU Peng, <i>et al.</i> (2827)
Estimation of Winter Wheat Photosynthesized Carbon Distribution and Allocation Belowground via ¹³ C Pulse-labeling	SUN Zhao-an, CHEN Qing, HAN Xiao, <i>et al.</i> (2837)
Effects of Vegetation Restoration on Soil Nitrogen Pathways in a Karst Region of Southwest China	YANG Yi, OUYANG Yun-dong, CHEN Hao, <i>et al.</i> (2845)
Identifying the Origins and Spatial Distributions of Heavy Metals in the Soils of the Jiangsu Coast	LÜ Jian-shu, HE Hua-chun (2853)
Source Identification and Spatial Distribution of Heavy Metals in Soils in Typical Areas Around the Lower Yellow River	YU Yuan-he, LÜ Jian-shu, WANG Ya-meng (2865)
Spatial Variation of Soil Heavy Metals in Lin'an City and Its Potential Risk Evaluation	ZHENG Jing-zhi, WANG Chu-dong, WANG Shi-han, <i>et al.</i> (2875)
Principal Component Analysis and Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in Farmland Soils around a Pb-Zn Mine in Southwestern China	ZHOU Yan, CHEN Qiang, DENG Shao-po, <i>et al.</i> (2884)
Spatial Variation of Heavy Metals in Soils and Its Ecological Risk Evaluation in a Typical <i>Carya cathayensis</i> Production Area	ZHANG Hong-ju, ZHAO Ke-li, YE Zheng-qian, <i>et al.</i> (2893)
Influence of Biochar Application on Growth and Antioxidative Responses of Macrophytes in Subsurface Flow Constructed Wetlands	HUANG Lei, CHEN Yu-cheng, ZHAO Ya-qi, <i>et al.</i> (2904)
Effect of Iron on the Release of Arsenic in Flooded Paddy Soils	WANG Xin, ZHONG Song-xiong, CHEN Zhi-liang, <i>et al.</i> (2911)
Concentrations and Health Risk Assessments of Heavy Metal Contents in Soil and Rice of Mine Contaminated Areas	TIAN Mei-ling, ZHONG Xue-mei, ZHANG Yun-xia, <i>et al.</i> (2919)
Effect of Calcium Silicate-biological Humus Fertilizer Composite on Uptake of Cd by Shallots from Contaminated Agricultural Soil	LIU De-ling, YIN Guang-cai, CHEN Zhi-liang, <i>et al.</i> (2927)
Accumulation Characteristics of Heavy Metals in Greenhouse Soil and Vegetables in Siping City, Jilin Province	LI Lian-fang, ZHU Chang-xiong, ZENG Xi-hai, <i>et al.</i> (2936)
Effect of Foliar Zinc Application on Bioaccessibility of Cadmium and Zinc in Pakchoi	WANG Lin, GU Peng-lei, LI Ran, <i>et al.</i> (2944)
Mercury Distribution of Benthonic Animals and Response to Mercury in Sediments in Caohai Wetland, Guizhou Province	XU Yi-yuan, ZENG Ling-xia, HE Tian-rong, <i>et al.</i> (2953)
Discussion of Emissions and Health Risk of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) from the Retreading Process of Waste Tires	FU Jian-ping, ZHAO Bo, LI Yu-qing, <i>et al.</i> (2963)
Spatiotemporal Dynamics of CO ₂ Emissions in Chongqing: An Empirical Analysis at the County Level	SUN Xiu-feng, SHI Kai-fang, WU Jian-ping (2971)
Impact of Size on Environmental Behavior of Metal Oxide Nanoparticles	YAN Yu-peng, TANG Ya-dong, WAN Biao, <i>et al.</i> (2982)
Fate and Toxicity of UV Filters in Marine Environments	ZHU Xiao-shan, HUANG Jing-ying, LÜ Xiao-hui, <i>et al.</i> (2991)