

模拟酸雨作用下紫色土锌镉复合污染对莴笋的影响

彭莉¹, 黄亮¹, 李承碑², 张成¹, 王定勇^{1,3,*}

(1. 西南大学 资源环境学院, 重庆 400716; 2. 厦门大学 化学系, 厦门 361005;
3. 重庆市农业资源与环境研究重点实验室, 重庆 400716)

摘要: 通过盆栽实验研究了酸雨影响下紫色土 Zn—Cd 复合污染对莴笋的影响。结果表明: 酸雨影响下, Zn 为低水平时, Zn—Cd 复合污染对莴笋表现为拮抗增产; Zn 为高水平时, 复合污染对莴笋表现为协同减产。重金属累积量在 Zn—Cd 复合污染时表现为 Cd 对 Zn 的作用和 Zn 对 Cd 的作用恰好相反; 在 Zn 为低浓度时, Zn 促进了莴笋对 Cd 的吸收, Cd 抑制了莴笋对 Zn 的吸收; 在 Zn 为高浓度时, Zn 抑制了莴笋对 Cd 的吸收, Cd 促进了莴笋对 Zn 的吸收。酸雨对莴笋的生长起抑制作用, 莴笋生物量随着酸雨 pH 值的升高而增加, 而莴笋地上部分重金属的富集能力也随之增强, 并且 Cd 的富集能力明显大于 Zn, 莴笋可食部分毒性也随之增大。

关键词: 锌; 镉; 复合污染; 模拟酸雨

中图分类号: X517; X173 文献标识码: A 文章编号: 1009-2242(2006)03-0028-04

Effect of Compound Pollution of Zn—Cd in Purple Soil on Lettuce under Simulating Acid Rain

PENG Li¹, HUANG Liang¹, LI Cheng-bei², ZHANG Cheng¹, WANG Ding-yong^{1,3,*}

(1. College of Resources and Environment, Southwest University, Chongqing 400716; 2. Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005; 3. Chongqing Key Lab. of Agricultural Resources and Environment, Chongqing 400716)

Abstract: Pot experiments under simulating acid rain were conducted to study the effect of Cd—Zn compound polluted on lettuce (*Lactuca sativa* var. *angustana* Irish) in purple soil. The results showed that Zn counteracted Cd to improve the yield when the concentration of Zn was low, Zn also cooperated with Cd to reduce the yield when the concentration of Zn was high. The Cd—Zn compound pollution indicated that Zn promoted the absorption of Cd by the lettuce, and Cd restrained the absorption of Cd by the lettuce, under the condition of low Zn level; Zn restrained the absorption of Cd by the lettuce, and Cd promoted the absorption of Cd by the lettuce, under the condition of high Zn level. Acid rain restrained the growth of lettuce. Biology quantity of lettuce and cumulating coefficient of Zn, Cd in lettuce increased when pH of the acid rain increased, and cumulating ability of Cd was bigger than that of Zn, which resulted in heavy metal toxicity of edible part increasing.

Key words: Zinc; Cadmium; combined pollution; simulating acid rain

酸沉降和重金属污染是国内外广为关注的重要环境问题^[1]。我国南方酸雨地区是亚洲酸性最强、面积最大的酸雨区中心^[2]。在酸雨作用下, 不同环境介质中重金属的活性明显增强, 化学形态转化明显, 迁移能力和生态危害能力亦明显增强^[3]。在自然界中, 绝对意义上的单一污染是不存在的, 污染多具伴生性和综合性, 即多种污染物形成的复合污染。近 10 多年来, 重金属复合污染的研究引起了国内外许多学者的关注, 其复合污染效应和机理的研究也取得较大进展。Zn 是兼具营养与毒性的元素, 而 Cd 是剧毒元素, 长期摄入可导致“骨痛病”^[4], 由于 Zn、Cd 化学性质相似, 它们在自然界总是伴生、伴存, 因而容易造成复合危害, 其中, 经土壤到植物, 继而由陆生食物链进入人体是 Zn、Cd 污染危害的主要途径之一。自 20 世纪 70 年代以来, 重金属复合污染引起了人们的重视, Wallace^[5] 等研究 Cu、Zn、Cd、Mn、Co 等重金属培养液对豆类、大麦、蔬菜等幼苗的影响, 将重金属复合作用分为协同、竞争、加和、屏蔽等联合作用, 且复合污染因浓度变化差异很大^[6]。已有的研究表明, 重金属污染土壤上生长的作物, 茎、叶中的重金属含量明显高于籽粒中的含量。对于叶菜而言, 其可食部分为地上部分, 重金属的积累量较大, 食用后会对人体健康造成影响。有关酸雨或重金属污染对植物生长的影响, 国内外已做了许多工作^[7,8], 然而酸雨和重金属复合条件下对植物的毒害影响, 迄今的研究还比较少。

收稿日期: 2006-01-20 *通讯作者 E-mail: wangdy@swu.edu.cn

基金项目: 重庆市生态环境保护行动计划项目

作者简介: 彭莉, 女, 生于 1980 年, 硕士研究生, 主要从事环境化学方面的研究工作

因此, 研究土壤中重金属复合污染对蔬菜的影响, 对于保障人类健康具有重要的意义。本文研究了酸雨影响下, 紫色土中 Zn—Cd 复合污染对莴笋生长的效应以及莴笋吸收重金属特性, 旨在为酸沉降地区重金属复合污染防治提供参考。

1 材料与方法

1.1 实验材料

供试土壤为侏罗系沙溪庙组紫色母岩

发育而成的灰棕紫泥, 采自重庆市北碚区, pH 为 5.28, 有机质为 14.02 g/kg, CEC 为 9.76 cmol/kg, Cd 浓度为 0.063 mg/kg, Zn 浓度为 29.96 mg/kg, 经自然风干、磨细备用。供试作物为重庆地区大众蔬菜莴笋, 品种为白甲。模拟酸雨按重庆市铜元局分析的重庆市多年降雨组分(表 1)配制, 酸雨 pH 值用 HCl 和 NaOH 溶液调节。

1.2 试验方法

试验采用 20 cm×20 cm 的塑料钵钵, 分别装入 5.0 kg 过 3 mm 筛的供试土壤, 并按表 2 分别加入 ZnSO₄·7H₂O、CdCl₂·2.5 H₂O 的溶液和化学基肥(每钵施以 2.0 g

表 1 重庆市多年降水成分平均值

μeq/L

组分	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	NH ₄ ⁺	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	F ⁻
浓度	15.0	17.5	100.0	31.0	81.0	21.0	274.5	7.0

表 2 盆栽试验土壤中污染物投加量

mg/kg

处理号	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Cd	0	0	0	2.0	2.0	2.0	10.0	10.0	10.0
Zn	0	50.0	400.0	0	50.0	400.0	0	50	400.0

注: 供试土壤中 Zn 的实际浓度为外源添加浓度与土壤背景浓度之和, 即分别为 30.80、430 mg/kg, Cd 的土壤背景浓度很小, 可以忽略。

(NH₄)₂CO 和 1.0g K₂HPO₄, 混匀, 共计 9 个处理, 重复 3 次。一个月后, 移栽莴笋幼苗, 每钵三株。植株生长期用模拟酸雨(pH=6.0 和 pH=4.5)浇灌, 生长 60 天后收获, 收获植株先用自来水洗净, 再用去离子水冲洗、擦干, 称重后在 95℃下杀青 15 min, 然后在 55℃烘干、称重、磨细、过 20 目筛, 分析植株各部分镉、锌含量。

2 结果与讨论

2.1 酸雨胁迫下 Zn—Cd 复合污染对莴笋生长的影响

酸雨胁迫下, 单施 Cd 浓度为 2.0 mg/kg 和 10.0 mg/kg 的处理(4, 7号), 在两种 pH 下都有促进作物生长的趋势, 增长幅度为 3%~28%(表 3)。这一结果与马朝红等^[9]的研究结果相似, 他们发现, 当 Cd 浓度低于 16 mg/kg 时, 对水稻的生长发育有一定的促进作用。单施 Zn 元素条件下, 低浓度(50 mg/kg)时促进莴笋生长, 而高浓度(400 mg/kg)时莴笋的生长明显受到抑制, 下降幅度达到 69.5%~80.6%, 表现为在紫色土中作物几乎不能生长, 这说明 Zn 虽然是植物生长发育的必需营养元素, 但当土壤中 Zn 浓度超过一定程度时, Zn 也将对植物生长发育产生毒害作用^[10]。Zn—Cd 复合污染对莴笋产量影响的交互效应表现为: 不同 pH 条件下, 当施加的 Cd 为 2.0 mg/kg 时, 复合污染(5, 6号)莴笋产量的增加量低于 Zn、Cd 单独作用(2, 3, 4号)时莴笋产量的增加总和, 表现为拮抗效应; Cd 为 10 mg/kg 时, 复合污染(8, 9号)对莴笋产量的影响大于 Zn、Cd 单独作用(2, 3, 7号)时对莴笋产量的影响, 它们之间表现的是协同效应。当 Zn 浓度为 50 mg/kg, 复合作用时(5, 8号)莴笋产量的增加低于 Zn、Cd 单独作用时(2, 4, 7号)莴笋产量的增加总和, 表现为拮抗效应; 而当 Zn 浓度为 400 mg/kg, 复合作用时(6, 9号)莴笋产量的减少大于 Zn、Cd 单独作用时(3, 4, 7号)莴笋产量的减少总和, 表现为协同效应。

表 3 不同处理莴笋的生物总量及增减幅度

序号	pH=4.5		pH=6.0	
	生物量(g)	增减幅度(±%)	生物量(g)	增减幅度(±%)
1	59.06	—	71.68	—
2	69.71	18.0	73.98	3.2
3	11.49	-80.6	21.86	-69.5
4	75.12	27.2	75.52	5.4
5	67.97	15.1	69.43	-3.1
6	7.32	-87.6	16.32	-77.2
7	70.97	20.2	73.64	2.7
8	70.22	18.9	68.89	-3.9
9	8.65	-85.4	17.59	-75.5

从表中可以看出, pH 为 4.5 与 pH 为 6.0 的酸雨对莴笋生物量的影响趋势不尽相同, 除了 8 号处理略有增加外, 其余处理在 pH 为 4.5 的酸雨影响下, 其莴笋生物量都低于 pH 为 6.0 的生物量, 下降幅度最大可达到 55%, 表明酸雨对作物的生长起抑制作用, 阻碍了植物的生长, 这可能因为酸雨一方面造成土壤 pH 降低, 导致重金属迁移速度增加, 另一方面土壤中铝及其它有毒金属的有效性增加, 导致蔬菜对有毒重金属的吸收增加而抑制生长, 造成减产, 有时植株甚至不能完全生长, 引起萎蔫、死亡^[11]。

单独添加 Zn 为 50 mg/kg 的处理(2号), 莴笋长势较好(表 3), 在 pH 为 4.5 和 6.0 的条件下, 莴笋可食部分 Zn 含量分别为 310.90, 416.40 mg/kg(图 1、图 2), 换算为鲜重分别为 25.91, 34.70 mg/kg, 对照目前 Zn 的食品卫生参考标准(GB18406)20.0 mg/kg 可以发现, 莴笋可食部分 Zn 含量分别超标 1.30 倍、1.74 倍。而单独添加 Cd 为 2 mg/kg(4号)时莴笋长势最好(表 3), 在 pH 为 4.5 和 6.0 的条件下, 莴笋可食部分 Cd 含量分别为 37.24, 62.30 mg/kg, 换算为鲜重的含量分别为 3.10, 5.19 mg/kg, 与目前 Cd 的食品卫生参考标准(GB18406)0.05 mg/kg 相比, 莴笋体内吸收的 Cd 含量已经严重超标, 分别是标准的 62.6、103.8 倍。在这两种情况下, 虽然莴笋的生长处在最佳状态, 但植物可食部分的有害元素含量已经超标, 因此, 在衡量重金属污染程度的时候, 除

了涉及产量指标, 还应分析植物体内累积的重金属含量, 并以其食品卫生标准为重要的参考对象。

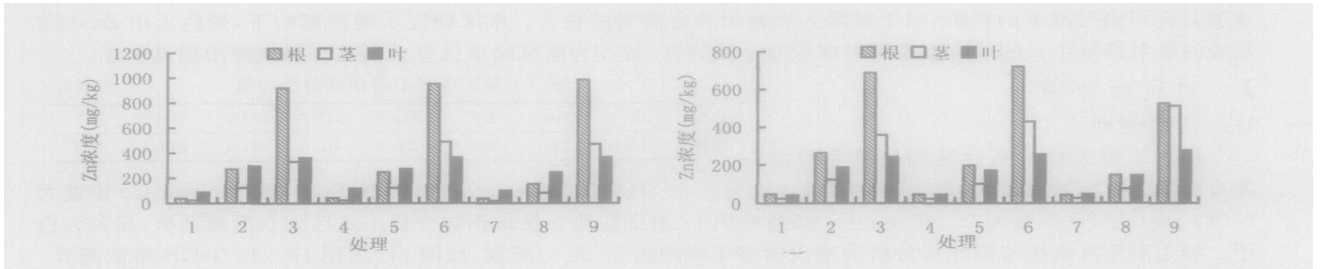


图 1 pH=6.0 酸雨影响下酸性紫色土莴笋 Zn 含量分布

图 2 pH=4.5 酸雨影响下酸性紫色土莴笋 Zn 含量分布

2.2 酸雨影响下不同处理莴笋各部分 Zn、Cd 的积累

由图 1、图 2 可知, 紫色土中莴笋根、茎、叶对 Zn 的吸收都是随外源重金属 Zn 浓度的增大而增加, 且趋势明显。然而在不同 pH 条件下, 莴笋各部分 Zn 积累表现出两种情况: (1) 在酸雨 pH 为 4.5 时 Cd 元素的存在抑制了根对 Zn 的积累, 表现为拮抗作用, 这是由于 Cd 与 Zn 有相同的价态(+2)和近似相同的离子半径, 而 Cd 与根的结合力比 Zn 的结合力更强, Cd 与 Zn 竞争根部结合点位使 Zn 的移动性增强, 促使 Zn 向地上部运转, 其机理可能与根部细胞壁的电负性有关; 另一方面, 酸雨活化了土壤中的 Cd, 使有效态 Cd 增多, 因此 Cd 活性更高, 并且由于 Cd 与 Zn 竞争同一载体, 但 Zn 从根部向地上部转运率却随 Cd 处理浓度的增加而增加^[12~14]。(2) 其他条件下 Cd 元素在莴笋各部分对 Zn 的吸收上作用基本相同, 当施加的 Zn 浓度为 50 mg/kg 时, Cd 抑制 Zn 的吸收, 表现为拮抗作用; 当施加的 Zn 浓度为 400 mg/kg 时, Cd 元素促进 Zn 元素的吸收, 表现为协同作用, 说明就 Cd-Zn 复合污染对莴笋生长发育的作用和对植株体各器官组织累积 Zn 的影响来考虑, 其生态效应不同, 周启星^[15]的研究也证实了 Cd 对 Zn 的交互效应, 根据 Zn 的不同浓度既有协同作用, 又有拮抗作用。酸雨导致莴笋各部分对锌的累积量有不同程度下降, 特别是叶对 Zn 的累积量显著下降, 最大可达 61%。当 Zn 浓度为 50 mg/kg 时, 在 pH 为 6.0 的酸雨影响下 Zn 的累积量表现为叶>根>茎; 在 pH 为 4.5 的酸雨影响下 Zn 的累积量表现为根>叶>茎; 而 Zn 浓度为 400 mg/kg 时, 受不同 pH 酸雨的影响其累积量为根>茎>叶, 可能因为 Zn 为高浓度时在酸性紫色土中作物几乎不能生长, 所以酸雨对各部分的累积量影响不大。

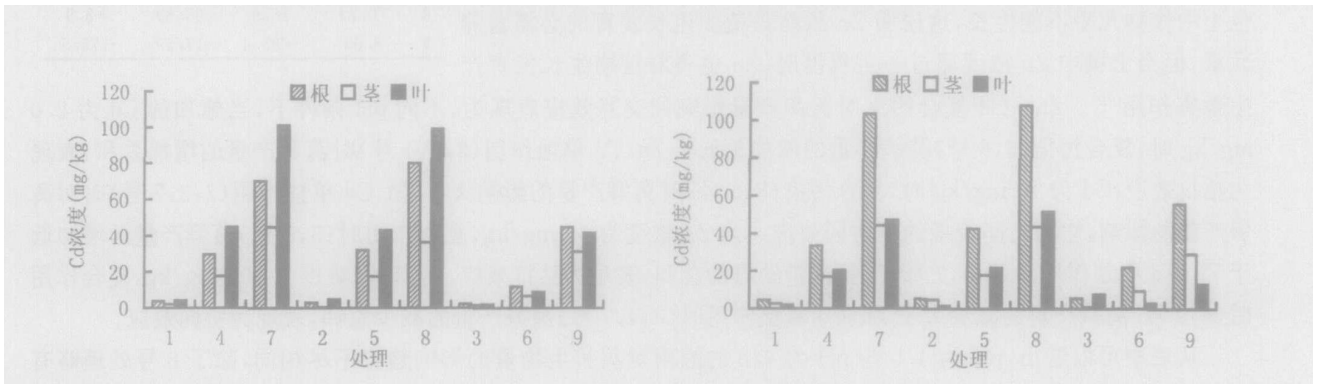


图 3 pH=6.0 酸雨影响下酸性紫色土莴笋 Cd 的含量分布

图 4 pH=4.5 酸雨影响下酸性紫色土莴笋 Cd 的含量分布

从图 3、图 4 可以看出, 酸性土中莴笋各部分对 Cd 的吸收也随着外源重金属 Cd 浓度的增大而增加。在 pH 为 6.0 的酸雨影响下, Zn-Cd 复合污染时, Zn 抑制莴笋各部分对 Cd 的吸收, 表现为拮抗作用, 并且高浓度的 Zn 对 Cd 累积量的抑制作用非常明显, 其原因有可能是 Zn 进入土壤后, 增加了土壤中及根系周围的 Zn 离子浓度, 相对降低了 Cd 离子的浓度, 并且由于植物对 Zn 的吸收以主动吸收为主, 而对 Cd 的吸收则多为被动吸收, 植物为体内的代谢需要, 将优先吸收 Zn 离子, 所以降低了植物对 Cd 的吸收机率^[16], 然而在 pH 为 4.5 的酸雨影响下, Zn 浓度为 50 mg/kg 时促进 Cd 的吸收, 表现为协同作用, 其作用机制可能是 Cd 与 Zn 有相同的价态(+2)和近似相同的离子半径, 在植物细胞表面发生 Zn 与 Cd 竞争结合位点的协同作用, 从而导致 Cd 的溶解性增强, 促使 Cd 的吸收和转移^[17]; 当 Zn 浓度为 400 mg/kg 时抑制 Cd 的吸收, 表现为拮抗作用。酸雨对植物各部分 Cd 积累量的影响不同, 当酸雨 pH=6.0 时, 植物对 Cd 的累积量表现为叶>根>茎, 而 pH=4.5 时表现为根>叶>茎。

总的来说, 叶对重金属的累积量受酸雨 pH 的影响比较大, 酸雨对茎的影响不大。pH 越小叶片受到的伤

害越大, 活性越低, 对重金属的吸收就受到制约; 而 pH 使土壤中重金属的活性增强, 增强了重金属的迁移能力, 所以促进根部对重金属的吸收。

2.3 酸雨作用下 Zn—Cd 复合污染对莴笋富集能力的影响

作物对重金属的累积量与作物的累积能力不尽相同, 为比较作物地上可食部分对重金属的吸收和富集能力, 用重金属的富集系数(植株茎和叶的重金属总量与土壤重金属全量的比值)来表示, 结果见表 4。从表中可以看出, 酸雨影响下莴笋对重金属的富集系数表现为 $Cd > Zn$, 说明 Cd 迁移性较强, 易被作物所吸收, 对人体的潜在威胁更大, 这可能是因为在紫色土中, 由于缺乏交换性盐基离子, 其对 $[H^+]$ 的缓冲能力较小, 其中的碳酸盐物质随之与 H^+ 发生反应, 必然引起碳酸盐结合态含量的降低; 特别是 Cd 元素, 在土壤中主要以可交换态存在, 酸雨影响下土壤中的 Cd 易被解吸活化, 增强了 Cd

表 4 莴笋对重金属的富集系数 %

序号	Zn		Cd	
	pH=6.0	pH=4.5	pH=6.0	pH=4.5
1	3.35	2.01	44.13	33.12
2	7.77	5.80	65.21	54.25
3	4.77	4.14	35.91	25.26
4	4.27	2.10	66.98	40.04
5	7.85	5.45	55.02	36.04
6	5.89	4.73	37.38	11.94
7	3.55	2.17	30.31	19.04
8	6.48	4.34	30.28	21.31
9	5.67	5.37	16.47	9.60

的迁移能力, 这与土壤对 Zn、Cd 不同的吸附特性及 Zn、Cd 之间存在着交互作用有关。而酸雨对 Zn、Cd 的富集能力也有较大影响, 从表 6 中可以看出, pH 为 6.0 时 Cd、Zn 的富集能力都比 pH 为 4.5 时大, 造成此种现象的原因可能是由于酸雨对作物叶子的破坏作用, 严重影响了叶子的活性, 导致对重金属累积的下降。

3 结 论

(1) 酸雨影响下, 低浓度的 Cd、Zn 单因素处理对莴笋的生物量都有促进作用, 高浓度则导致生物量急剧下降。Zn—Cd 复合作用对莴笋也有显著影响, Zn 在低水平时与 Cd 对莴笋表现为拮抗增产, 在高水平时与 Cd 表现为协同减产。

(2) 紫色土中, 莴笋对 Zn、Cd 的吸收随着外源重金属 Zn、Cd 浓度的增大而增加。酸雨对莴笋的生长起抑制作用, 莴笋生物量随着酸雨 pH 值的升高而增加, 且酸雨促进了土壤中 Zn、Cd 的迁移, 莴笋体内 Zn、Cd 的富集能力增强, 对 Cd 的富集能力大于 Zn, 其地上可食部分重金属毒性也随之增大。

(3) Cd—Zn 复合污染时, Cd 对 Zn 的作用表现为在酸雨 pH 为 4.5 时 Cd 抑制根对 Zn 的吸收; 而在 pH 为 6.0 时, Cd 抑制莴笋对低浓度 Zn 的吸收, 表现为拮抗作用, 促进莴笋对高浓度 Zn 的吸收, 表现为协同作用。Zn 对 Cd 的作用在 pH 为 6.0 的酸雨影响下, Zn 抑制莴笋各部分对 Cd 的吸收; 而在 pH 为 4.5 的酸雨影响下, 低浓度 Zn 促进莴笋对 Cd 的吸收, 高浓度 Zn 抑制 Cd 的吸收。

参考文献:

- [1] 曹磊. 全球十大环境问题[J]. 环境科学学报, 1995, 16(4): 86—88.
- [2] 杨昂, 孙波, 赵其国. 中国酸雨的分布、成因及其对土壤环境的影响[J]. 土壤科学, 1999, 31(1): 13—18
- [3] 郭朝辉, 廖柏寒, 黄昌勇. 酸雨影响下污染环境中重金属的化学行为[J]. 环境污染治理技术与设备, 2003, 4(9): 7—11.
- [4] 中国土壤学会农业化学专业委员会编著. 生物地球化学与植物土壤元素交换[M]. 北京: 科学出版社, 1965. 5—30
- [5] Wallace A. Additive protective and synergistic effects on plants with excess trace elements[J]. Soil Science, 1982, 133: 319—323.
- [6] 朱波, 青长乐, 牟树森. 紫色土 Zn、Cd 复合污染生态效应研究[J]. 应用生态学报, 1997, 8(6): 639—644.
- [7] 王建华, 徐同. 模拟酸雨对棉花子叶圆片膜保护酶活性和膜脂质过氧化作用的影响[J]. 生态学报, 1993, 13(3): 228—234.
- [8] Burton K W. Chlorophyll as an indicator of upper critical tissue concentration of cadmium in plants[J]. Water Air Soil Pollu., 1986, 27(2): 147—154.
- [9] 马朝红, 曾德生. 土壤中镉对水稻生长的影响[J]. 湖北农业科学, 1998(2): 26—30
- [10] 华路, 白铃玉, 韦东普, 等. 土壤镉锌复合污染的植物效应与有机肥的调空作用[J]. 中国农业科学, 2002, 35(3): 291—296
- [11] 王力军, 青长乐. 模拟酸雨对土壤化学及蔬菜生长的影响[J]. 农业环境保护, 1993, 12(1): 17—20
- [12] 叶海波, 杨肖娥, 何冰, 等. 东南景天对锌镉复合污染的反应及其对锌镉吸收和积累特性的研究[J]. 农业环境科学学报, 2003, 22(5): 513—518.
- [13] Xu Guilian, Wang Huixiao, Wu Yushu, et al. Effect of Zn, Cd and their combined on Ca, Fe and Mn uptake by wheat seedlings [J]. Chinese Journal of Applied Ecology, 2001, 12(2): 275—278.
- [14] Adriano D C. Trace Elements in the Terrestrial Environment[M]. New York: Springer-Verlag Inc., 1986 517.
- [15] 周启星, 吴燕玉, 熊先哲, 等. 重金属 Cd—Zn 对水稻的复合污染和生态效应[J]. 应用生态学报, 1994, 5(4): 438—441.
- [16] 华路, 白铃玉, 等. 镉锌复合污染对小麦籽粒镉累积的影响和有机肥调节作用[J]. 农业环境保护, 2002, 21(5): 393—398.
- [17] 徐勤松, 施国新, 等. Cd、Zn 复合污染对水车前叶绿素含量和活性氧清除系统的影响[J]. 生态学杂志, 2003, 22(1): 5—8