三种不同类型土壤上水稻对 Cu、Pb 和 Cd 单一及复合污染的响应

黄德乾 12, 王玉军 12, 汪 鹏 12, 周东美 1

(1.中国科学院南京土壤研究所 土壤与农业可持续发展国家重点实验室, 江苏 南京 210008; 2.中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘 要:水稻对重金属有较强的吸收能力,本文采用温室盆栽试验研究了 Cu、Pb 和 Cd 在中国土壤环境质量标准 III 级水平(Pb: 400 mg kg-¹; Cd: 1.0 mg kg-¹; Cu: 100 mg kg-¹)时于 3 种不同类型土壤上对水稻生长和吸收 Cu、Pb 及 Cd 的影响。结果表明,在红壤上,Cu 处理显著降低了稻谷产量,Pb 和 Cd 本身对稻谷产量影响不大,但 Pb 显著增加了 Cu 的毒性;Cu 或 Cd 的共存对 Pb 在稻米中含量的影响较小,但其含量也均超过国家食品卫生标准(0.4 mg kg-¹);在 Cu-Cd、Pb-Cd 和 Cu-Pb-Cd 处理中,稻米 Cd 含量较 Cd 单独存在时分别增加了 135%、84%和 126%。在红壤性水稻土上,仅有 Pb 和 Cu-Pb-Cd 处理与对照相比降低了稻谷产量;Cu-Pb-Cd 处理稻米中 Pb 或 Cd 含量较 Pb 或 Cd 单独存在时分别增加了 141%和 360%;Pb 或 Cu 分别与 Cd 共存时,对稻米 Cd 含量影响不显著。在乌栅土上,各处理对稻谷产量影响均不大,且多数表现为增加。Cu、Pb 和 Cd 对水稻的毒性是红壤>红壤性水稻土>乌栅土。稻米中 Cu、Pb 和 Cd 含量与土壤 NH4OAc 提取态 Cu、Pb 和 Cd 含量之间均达到极显著线性相关。

关键词:土壤;水稻;重金属;复合污染

中图分类号: X171.5 文献标识码: A 文章编号: 1672-2043(2008)01-0046-04

Response of Rice in Three Types of Soils to Cu , Pb and Cd with Single and Combined Pollution

HUANG De-gian^{1,2}, WANG Yu-jun^{1,2}, WANG Peng^{1,2}, ZHOU Dong-mei¹

(1. State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China; 2. Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Pot experiments were carried out to study the effects of Cu, Pb and Cd with single and combined forms in three different types of soils on yield and heavy metals accumulation of rice (Oryza sativa L.). The results showed that, in the red soil, compared with the treatment of Pb 400 mg·kg⁻¹ soil or Cd 1 mg·kg⁻¹ soil, Cu of 100 mg·kg⁻¹ soil was more toxic to the rice growth. The rice yield decreased significantly, while the coexistence of Pb aggravated the toxicity of Cu, the coexistence of Cu-Cd, Pb-Cd and Cu-Pb-Cd significantly increased the rice Cd concentration by 135%, 84% and 126% respectively, compared to the CK. The interaction effect of coexistent metals on rice Pb concentration was not significant; however, the rice Pb in all the Pb treatments exceeded the Food Hygiene Standards in China (0.4 mg·kg⁻¹). In the paddy soil, the combined effects of Cu with Pb and Cd on the yield of rice in other two paddy soils were less significant than those in the red soil, the rice Pb and Cd concentrations in the Cu-Pb-Cd treatment increased by 141% and 360% compared with the Pb or Cd treatment alone. In Wushan soil, the existence of Cu or Pb and Cd did not significantly increase the rice Cd concentration. The toxicity of Cu, Pb and Cd to rice in three type soils was red soils>paddy soil>Wushan soil. The concentrations of Cu, Pb and Cd in the soils extracted by 1.0 mol·L⁻¹ NH₄OAc showed good correlation with their concentrations in the rice.

Keywords: soil; rice; heavy metal; combined pollution

土壤重金属污染来源广泛,主要包括大气沉降、污水灌溉、工业固体废弃物的不当堆置、矿业活动、农

收稿日期:2007-04-04

基金项目: 国家 973 项目(2002CB410808); 中国科学院创新团队国际合作伙伴计划项目(CXTD-Z2005-4-1)

作者简介: 黄德乾(1976—), 男, 博士生, 主要从事土壤环境化学方面的研究。

通讯作者:周东美 E-mail: dmzhou@issas.ac

药和化肥等^[1]。虽然过去对单一元素的环境行为研究较多^[2,3],但实际中普遍存在多种污染物共存的复合污染^[4]。水稻对重金属有较强吸收,一旦它受到重金属污染后,不仅严重影响其产量和质量,还会经食物链进入人体进而危害人类健康。莫争等^[5]认为重金属在水稻生长季节在水稻植株中的迁移能力大小依次为:Cd,Cr>Zn, Cu>Pb;在水稻植株不同部位的积累分布是:

根部>根基茎>主茎>穗>籽实>叶部。王广林等向认为 Zn 在水稻体内的移动能力大于 Cu, Cu 主要累积在水稻的根部。本文通过盆栽试验研究了水稻在不同类型土壤上对 Cu、Pb 和 Cd 单一和复合污染的响应,以期揭示在复合污染条件下元素之间的相互作用及其影响水稻吸收重金属的规律。鉴于过去所制订的土壤环境质量标准是基于单一元素污染试验所订,与实际复合污染状况出人颇大,其研究不仅有助于深入了解真实环境条件下污染物相互作用的机制,更能为决策部门制定切实可行的环境标准提供值得依赖的理论。

1 材料与方法

1.1 试验材料

供试土壤分别采自江西鹰潭荒地红壤、浙江湖州红壤性水稻土和江苏常熟乌栅土,均为0~20 cm 表土,其基本理化性质见表1。土壤 pH 值测定采用 pHS-3B 精密 pH 计测定土水比为1:2.5 的土壤悬液ⁿ;土壤有机质用重铬酸钾容量法测定;阳离子交换量(CEC)用醋酸铵法测定;土壤全 Cu、Pb 和 Cd 含量经 HF-HClO₄-HNO₃ 湿法消化后采用 Hitachi 180-80原子吸收分光光度法测定ⁿ。

1.2 试验处理

本试验采用温室盆栽试验的方法。土壤经自然风干,去杂质,磨碎后过 5 mm 筛,每盆装土 5 kg,重金属元素与土壤充分混合后装盆;土壤平衡两周后,栽种水稻(Oryza sativa L.),其品种为 616。插秧时每盆 3 穴,每穴 5 株,水稻生长始终保持淹水。每种重金属设7个处理,分别为对照、Cu 处理、Pb 处理、Cd 处理、Cu-Pb 处理、Cu-Cd 处理、Pb-Cd 处理和 Cu-Pb-Cd 处理,处理水平相当于中国土壤环境质量标准 III (Pb: 400 mg·kg-¹; Cd:1.0 mg·kg-¹; Cu:100 mg·kg-¹),每处理均重复 3 次。红壤处理中另加根际土壤溶液取样装置。添加的污染物分别为 Cu(CuCl₂·5H₂O)、Cd (CdCl₂·2.5H₂O)和 Pb(Pb(OAc)₂)溶液。

水稻生长期为 2005 年 5 月—10 月,自 2005 年 6 月 6 日进行土壤溶液采样。水稻籽实成熟后收获称重,然后沿土表剪取地上部,测量株高、鲜重,并在105 ℃下杀青 30 min,70 ℃烘干,称量地上部干重;水

稻稻谷用常规 HNO₃-HCIO₄ 湿灰化法消解,定容后原子吸收分光光度法测定。

1.3 土壤溶液重金属形态和土壤重金属有效态含量 的分析

土壤溶液取样器抽取的土壤溶液经 0.45 μm 的 微膜过滤后,用原子吸收分光光度法测定 Cu、Pb 和 Cd 总量,用阳极溶出伏安法测定其形态;土壤重金属 有效态的分析首先按土水比 1:10 并采用 1.0 mol·L⁻¹ NH₄OAc 浸提剂提取^[9],然后于(25±1)℃条件下振荡 2 h,离心、过滤,用原子吸收分光光度法测定。

2 结果与讨论

2.1 Cu、Pb 和 Cd 单一及其复合污染对土壤溶液中 Cu、Pb 和 Cd 含量及其形态的影响

利用自制的土壤溶液采集装置进行了土壤溶液 采集,并对土壤溶液中的重金属含量进行了分析。结 果发现,在红壤性水稻土和乌栅土溶液中3种重金属 含量都很低,几乎全部低于仪器检测限,而在红壤溶 液中则发现重金属含量较高,见表 2。由表可知,Cu 处理较对照和 Pb、Cd 单一处理均增加了溶液中 Cu 的含量;而当 Pb 与 Cu 共存时,溶液中 Cu 的含量显 著增加,而 Cd 与 Cu 共存时并没有增加溶液中 Cu 的 含量,原因是土壤中 Cd 的含量较 Pb 或 Cu 要低两个 数量级。Cu 的存在也显著增加了 Pb 和 Cd 在土壤溶 液中的含量。当 Cu-Pb-Cd 共存时, Cu 和 Pb 与 Cd 发 生了竞争吸附,显著增加了 Cd 在土壤溶液中的含 量。其中 Cu 的影响比 Pb 更显著,这也与以前的研究 结果相吻合[8]。利用阳极溶出伏安法对土壤溶液中重 金属形态进行分析初步发现,Cu 和 Pb 在土壤溶液中 主要是以有机络合态形式存在,而 Cd 则以电化学活 性态存在。

2.2 Cu、Pb 和 Cd 单一及其复合污染对水稻生长及产量的影响

以稻谷重(鲜重)和稻草重(干重)为指标评估 Cu、Pb 和 Cd 单一及其复合污染对水稻在 3 种不同性质土壤上生长的影响,结果见表 3。相对于 Pb 和 Cd 处理,Cu 处理对红壤上的水稻产量有一定影响,水稻稻谷产量较对照降低了 16.1%。Pb 的存在显著增加了

表 1 供试土壤基本理化性质
Table 1 Basic physicochemical characteristics of the soils

土壤	采样地点	pН	CEC/cmol • kg -1	O.M./g • kg ⁻¹	Cu/mg • kg -1	Pb/mg • kg ⁻¹	Cd/mg • kg -1	粘粒含量/% (<0.002 mm)
红 壤	江西鹰潭	4.95	14.1	7.6	32.0	24.5	0.11	56.2
红壤性水稻土	浙江湖州	5.55	8.6	34.5	18.3	44.7	0.10	41.2
乌栅土	江苏常熟	7.20	23.6	45.7	40.2	36.1	0.27	34.4

表 2 不同处理红壤溶液中 Cu、Pb 和 Cd 含量(mg·kg⁻¹)
Table 2 Concentrations of Cu, Pb and Cd in pore water
of red soil under different treatments(mg·kg⁻¹)

处理	Cu	Pb	Cd
CK	NDa	NDa	NDa
Cu	0.36a	NDa	NDa
Pb	NDa	0.95b	NDa
Cd	NDa	NDa	NDa
Cu-Pb	0.84b	4.05b	NDa
Cu-Cd	0.29a	NDa	0.17b
Pb-Cd	NDa	0.54b	0.06c
Cu-Pb-Cd	1.27c	4.31c	0.47d

注:ND 表示低于检测限。

Cu的毒性,水稻稻谷产量较 Cu 单独存在时降低了26.5%;而当 Cd 与 Cu 共存时,Cd 未增加 Cu 对水稻稻谷产量的影响。当3种重金属元素共存时,水稻稻谷产量较对照降低了38.4%。

在红壤性水稻土上,Cu、Pb和Cd的交互作用对水稻稻谷产量的影响没有其在红壤上表现得如此明显,重金属的存在均降低了水稻产量,Cu、Pb和Cd处理分别使水稻稻谷产量较对照降低了12.9%、32.1%和17.6%。Cu、Pb和Cd共存与单一存在对水稻稻谷产量影响不大。由于乌栅土偏碱性,而且有较高的有

机质含量和阳离子交换量,其对重金属的吸附能力更强,重金属的加入并没有降低水稻产量。单独 Cd 的存在使水稻产量增加了 9.1%,Pb、Cd 的存在减轻了 Cu 的危害^[9]。

由水稻相对产量指标的变化,反映了单元素和多元素复合污染在不同性质土壤上对水稻生长的影响是不同的。在红壤中,Cu、Pb和Cd的交互作用较强,减产明显,而在乌栅土中复合污染对水稻产量影响并不显著。不同处理对稻草产量的影响与对稻谷产量的影响结果相似。

2.3 Cu、Pb 和 Cd 单一及其复合污染对稻米中 Cu、Pb 和 Cd 含量的影响

对稻米中 Cu、Pb 和 Cd 含量进行了分析,发现所有 Cu、Pb 和 Cd 单一和复合处理土壤其稻米中 Cu、Pb 和 Cd 含量均显著增加,见表 4。对 Cu 处理而言,添加外源 Cu 增加了稻米 Cu 的含量,其含量均超过了国家食品卫生标准(10 mg·kg·l)。其中,生长在红壤上的稻米 Cu 含量显著高于其他两种土壤,而 Pb 和 Cd 的存在对稻米中 Cu 含量的影响不显著。虽然土壤溶液中的 Cu 浓度要高一些,这可能与溶液中 Cu 的形态以及自由态 Cu 离子的生成动力学过程等有关。

表 3 Cu、Pb 和 Cd 处理对水稻在不同性质土壤上生长的影响(g)
Table 3 Effects of Cu, Pb and Cd treatments on rice growth in different types of soils(g)

			•			
处理	红壤		红壤性	水稻土	乌栅土	
	稻谷	稻草	稻谷	稻草	稻谷	稻草
СК	79.2 ac	207 ac	96.9 a	241 a	76.1 ab	190 a
Cu	66.4 d	224 cd	84.4 ab	247 a	76.8 ab	219 b
Pb	78.0 ac	179 ab	65.7 b	236 a	75.5 a	190 a
Cd	86.0 c	199 abc	79.9 ab	208 ab	82.9 ab	208 ab
Cu-Pb	52.8 b	173 ab	77.4 ab	227 ab	80.7 ab	216 b
Cu-Cd	67.8 a	251 d	75.8 ab	230 ab	87.6 b	207 ab
Pb-Cd	82.3 c	189 abc	79.0 ab	212 ab	86.4 ab	208 ab
Cu-Pb-Cd	48.8 b	167 b	71.9 b	180 b	87.6 b	222 b

表 4 Cu \Pb 和 Cd 处理对稻米 Cu \Pb 和 Cd 含量的影响(mg·kg-1)
Table 4 Effects of Cu, Pb and Cd treatments on their concentrations in rice(mg·kg-1)

处理	红壤			红壤性水稻土			乌栅土		
	Cu	Pb	Cd	Cu	Pb	Cd	Cu	Pb	Cd
CK	4.15a	0.11a	0.06a	9.28a	0.09a	0.11a	6.97a	0.12a	0.03a
Cu	16.3b	0.09a	0.06a	13.6bc	0.10a	0.12a	9.18b	0.11a	0.03a
Pb	3.02a	1.81b	0.05a	6.57a	1.03bc	0.30a	6.90a	0.91b	0.04ab
Cd	5.81a	0.13a	0.59ab	8.72a	0.10a	0.52ab	7.30a	0.11a	0.09bc
Cu-Pb	15.7b	2.05b	0.05a	12.2b	1.39c	0.13a	9.51b	0.72b	0.04a
Cu-Cd	17.9b	0.13a	1.40c	15.1c	0.11a	0.95b	7.78ab	0.15a	0.08abc
Pb-Cd	3.97a	2.94b	1.09bc	7.50a	0.39ab	0.37ab	6.67a	0.81b	0.1cd
Cu-Pb-Cd	18.1b	2.66b	1.34c	15.8c	2.48d	2.38c	9.53b	0.65b	0.15d

注:统计分析使用 spss11.0, duncan 分析法, 多重比较时以同种土壤不同处理之间进行比较。

外源 Pb 的加入显著增加了稻米中 Pb 的含量, 其含量均超过国家食品质量标准(0.4 mg·kg-¹)。生长 在红壤上的水稻,其籽粒中 Pb 的含量要高于生长在 其他两种土壤上的水稻。当 Cu 或 Cd 与 Pb 共存时, 生长在乌栅土上的水稻其 Pb 的含量与 Pb 单一处理 差别不大,而在红壤和红壤性水稻土上略增加 Pb 的 含量,特别是 Cu-Pb-Cd 处理。

外源 Cd 的加入增加了稻米 Cd 的含量; 当 Cu、Pb 和 Cd 共存时,则更加显著增加了稻米中 Cd 含量。在红壤上,当 Cu 和 Pb 分别与 Cd 共存时,稻米中 Cd 含量较 Cd 单一处理时分别增加了 135%和 84%。当 Cu、Pb 和 Cd 3 种元素共存时,稻米中 Cd 含量较 Cd 单独存在时增加了 126%;而当 3 种金属共存于红壤性水稻土上,稻米中 Cd 含量较 Cd 单独存在时增加了 360%;在乌栅土上,尽管 Cu 和 Pb 的存在显著增加了稻米中 Cd 的含量,但稻米中 Cd 的含量均未超过国家食品卫生标准(200 μq·kq·l)。

2.4 稻谷中 Cu、Pb 和 Cd 含量与土壤中 Cu、Pb 和 Cd 有效态含量之间的相关分析

土壤重金属有效态的提取剂很多,有 NH_4OAc 、 $CaCl_2$ 、 $Mg(NO_3)_2$ 、HCl 和 DTPA 等。本文选择了 NH_4OAc 作为提取剂,分析了土壤中 NH_4OAc 提取态的 Cu、Pb 和 Cd 含量,并发现在水稻稻谷中 Cu、Pb 和 Cd 含量与其在土壤中的可交换态含量有关。将稻米中的 Cu、Pb 和 Cd 含量与土壤中 NH_4OAc 提取态含量进行线性拟合,发现它们之间有较好的线性关系,见方程(1)~(3),稻米中 Cu、Pb 和 Cd 含量与 NH_4OAc 提取态之间均达到了显著的线性关系,其中 y_{Cu} 、 y_{Pb} 、 y_{Cd} 表示稻米中的重金属含量, X_{Cu} 、 X_{Pb} 和 X_{Cd} 表示 NH_4OAc 提取态 Cu、Pb 和 Cd 含量。

 y_{cu} =28.93 X_{cu} +3.381 r=0.851 4 n=96 P<0.01 (1)

 $y_{Pb} = 0.494 X_{Pb} + 0.842 r = 0.674 9 n = 96 P < 0.01$ (2)

 v_{cd} =32.65 X_{cd} +0.042 r=0.660 7 n=96 P<0.01 (3)

如前所述,土壤中重金属元素之间会产生相互影响,本文分析了包括其他重金属元素作为变量的拟合方程,发现稻谷中 Cu 的含量除了与土壤提取态 Cu 含量有关外还与 Cd 的含量有关,同样 Cd 在稻谷中分配也与 Cu 的含量有关。土壤中 Cd 的浓度增加,水稻吸收 Cu 的能力也增加。由相关分析结果可看出,元素相互作用均呈正效应。

 $y_{Cu} = (3.109 \pm 0.513) + (28.36 \pm 1.813)X_{Cu} + (-0.295 \pm 0.199)X_{Ph} + (57.74 \pm 19.19)X_{Cd}$

 $r=0.865 \quad n=96 \quad P<0.01$ (4)

 y_{Pb} =(0.649 ±0.143) +(0.523 ±0.507) X_{Cu} +(0.476 ± 0.056) X_{Pb} +(5.256±5.380) X_{Cd}

 y_{Cd} =(-0.141 ±0.102) +(0.830 ±0.363) X_{Cu} +(0.0158 ± 0.04) X_{Pb} +(31.104±3.847) X_{Cd}

3 结论

在应用土壤环境质量Ⅲ级标准时,Cu、Pb和Cd单一和复合污染在不同性质土壤上对水稻生长影响的差异颇大。在红壤或红壤性水稻土上毒性较强,水稻(稻谷)减产明显,其中Cu-Pb-Cd处理使稻谷平均减产率分别为38.4%(红壤)和25.1%(红壤性水稻土),二元素复合污染处理平均减产22.4%和20.2%。由于乌栅土偏碱性,而且有较高的有机质含量和阳离子交换量,其对重金属的吸附能力更强,重金属的加入并没有降低水稻的产量,反而增加了水稻产量,单独Cd的存在使水稻产量增加了9.1%,Pb、Cd的存在减轻了Cu的危害。

稻谷中 Cu、Pb 和 Cd 含量与其在土壤中 NH₄OAc 提取态之间有很好的相关性,其中,Cu 的相关性最好 r=0.851(P<0.01),Pb、Cd 次之,r 分别为 0.675(P<0.01) 和 0.661(P<0.01)。水稻稻谷内 Cu、Pb 和 Cd 吸收积累量除受环境中相应元素含量的影响外,还受其他元素的影响。

参考文献:

- [1] 陈怀满, 等. 环境土壤学[M]. 北京: 科学出版社, 2005. 216.
- [2] 谢建治, 张书廷, 刘树庆, 等. 潮褐土重金属 Cd 污染对小白菜营养品质指标的影响[J]. 农业环境科学学报, 2004, 23(4): 678-682.
- [3] Xu J K, Yang L X, Wang Z Q, et al. Toxicity of copper on rice growth and accumulation of copper in rice grain in copper contaminated soil[J]. Chemosphere, 2006, 62(4): 602–607.
- [4] Chen H M, Zheng C R, Wang S Q, et al. Combined pollution and pollution index of heavy metals in red soil [J]. Pedosphere, 2000, 10 (2): 117-124
- [5] 莫 争, 王春霞, 陈 琴, 等. 重金属 Cu, Pb, Zn, Cr, Cd 在水稻植株中的富集和分布[J]. 环境化学, 2002, 21(2): 110-116.
- [6] 王广林, 刘登义. 冶炼厂污灌区土壤-水稻系统重金属积累特征的研究[J]. 土壤, 2005, 37(3): 299-303.
- [7] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京:中国农业科技出版社, 1999
- [8] 王 新, 梁仁禄, 周启星. Cd-Pb 复合污染在土壤-水稻系统中生态效应的研究[J]. 农村生态环境, 2001, 17(2): 41-44.
- [9] 余国营, 昊燕玉, 王 新. 重金属复合污染对大豆生长及其综台评价研究[J]. 应用生态学报, 1995, 6(4): 433-439.