

土壤中重金属复合污染的表征

孟昭福 薛澄泽 张增强 唐新保

(西北农业大学基础科学系, 陕西杨陵 $\Delta r y r a o$)

摘 要 综述了土壤中重金属复合污染表征方法的研究进展, 目的在于为农业生态环境中重金属污染的研究和防治提供参考。

关键词 表征 重金属 复合污染

农业生态环境尤其是土壤中重金属的污染现象现在已比较普遍。重金属污染对于作物的生长、产量、品质均有较大危害, 尤其是它还有被作物富集吸收、进入食物链, 从而危害人畜健康的潜在危险。由于农业生态环境中重金属的污染多为多元素共存所造成的复合污染, 而且各种污染元素之间还存在着某种形式的联合作用, 因此, 如何能较好的表征重金属的复合污染的综合效应, 从而实现对重金属复合污染的预测、评价和防治, 对于保证作物产量、品质, 防止重金属的危害以及废弃物的合理使用都将具有重大的现实意义。本文综述了重金属复合污染表征方法的研究进展, 旨在为土壤中重金属污染的研究和防治提供参考。

x 复合污染概念的形成 $\theta_{x\sim\Delta\kappa}$

虽然 $\alpha^63\pi^31\sigma(xZB\upsilon)$ 曾作过重金属之间相互作用对植物吸收的影响的报道, 但真正的复合污染的研究开展于 $\Delta\upsilon$ 年代。当时, $\phi^{\xi 88}\sigma^6732o xZ\Delta r p$ 认为植物对某一金属元素的吸收是在其它金属元素相互作用下进行的, 它们之间可以相互促进, 也可以彼此抑制。 $\alpha^962\sigma^6o xZ\Delta p s\delta\varphi^{\chi}\sigma o xZ\Delta p sO\sigma^663o xZ\Delta p$ 均作了这方面的报道 $\theta_{x\kappa}$ 。

复合污染($\pi^31o\chi^2\sigma\rho^430098\chi^32$)的概念是近年提出的。大多数作者均将该项研究称

之为相(交)相互作用($\chi^28\sigma^6\xi\pi^8\chi^0\sigma\sigma\tau\sigma\pi^8$)。任继凯 $\theta_{y\kappa}(xZEy)$ 使用了“复合污染”一词, $\epsilon\xi\pi^2\chi\tau^{\xi^0}\theta_{z\kappa}(xZEB)$ 也使用了“联合毒性效应”($\phi^6\chi^28832\chi\pi\sigma\tau\sigma\pi^8$)和“复合毒性效应”($\pi^31o\chi^2\sigma\rho^832\chi\pi\sigma\tau\sigma\pi^8$)的提法, 而概念的定义是由何勇田 $\theta_{\Delta\kappa}(xZZA)$ 作出的, 同时, 他对于不同的污染类型作了分类。但笔者认为, 他的概念虽然指明了复合污染的原因、范围, 但似乎并未突出“复合”的特点, 故笔者认为应该补充一句“这种污染是在共存的污染物或污染的联合作用下造成的”为妥。

y 复合污染的表征方法的研究进展

复合污染的表征, 基本上是以 $O\chi^7o xZxZp$ 提出的表征方法进行的, 他将多元素之间的相互作用分为以下三种形式 H

(x) 加和作用($\xi\rho\rho\chi^0\sigma$) 定义为

$$\sum \alpha K \alpha_x + \alpha_y + \cdots + \alpha_s$$

(y) 拮抗作用($\xi^28\xi\upsilon^32\chi^1$) 定义为

$$\sum \alpha I \alpha_x + \alpha_y + \cdots + \alpha_s$$

(z) 协同作用($\tau^32\sigma^6\upsilon\chi^1$) 定义为

$$\sum \alpha \Lambda \alpha_x + \alpha_y + \cdots + \alpha_s$$

式中 $H\sum\alpha$ 为复合污染综合效应; $\alpha_x s \alpha_y s \cdots s \alpha_s$ 为各污染物单独污染效应。

$\epsilon\xi\pi^2\chi\tau^{\xi^0}\theta_{z\kappa}$ 在植物组织内重金属的研究

中提出了与之相似的表征方法,他认为两种元素的毒性效应还存在着独立作用($\chi^2 \rho \sigma_1 \sigma_2 \rho \sigma_2^8$) (即与共存元素无交互作用)以及 ${}^{03} \nu \theta \Xi \times O\kappa$ 和 ${}^{03} \nu \theta \Xi + O\kappa$ 两种加合形式的相互作用,见图x。

图x 两共存元素复合毒性效应形式示意图^{②κ}
xu 协同作用; yu 加合作用 ${}^{03} \nu \theta \Xi \times O\kappa \Theta$ zu 加合作用 ${}^{03} \nu \theta \Xi + O\kappa \Theta Au$ 独立作用; Bu 拮抗作用; 图中 $\theta \Xi \kappa_{II}$ s $\theta O\kappa_{II}$ 分别为 Ξ 、O 两元素毒性临界值。各曲线与 ${}^{03} \nu \theta \Xi \kappa$ s ${}^{03} \nu \theta O\kappa$ 轴所包围面积为 Ξ 、O 共存时的作物正常产量区。

$\Omega \xi o \xi^8 \xi^{\theta B\kappa} o x ZEAp$ 提出了若干元素在植物体、根内相互作用的形式图。

各种污染形式的表征,何勇田^{②Aκ}已作了一些综述,但在重金属复合污染中,目前主要有以下几种表征形式。

yuw 锌当量($\eta \chi^2 \pi \Sigma_5^9 \chi^0 \xi^0 \sigma_2^8 s \eta \Sigma$)

$\partial \sigma \sigma_4 \sigma_6 \pi \varphi \xi^2 \sigma_3$ 与 $\Pi \varphi^9 \mid o^0_3 \theta^{\theta \kappa} o x Z \Delta \Delta$ 年p 提出了“锌当量($\eta \Sigma$)”的概念,他们认为土壤中, η^2 、 Π^9 、 $\partial \chi$ (有效态为 $w \alpha \mid \mid \mid \nu \partial \Phi \Pi$ 提取)对植物毒性的比为 $x:y:E$,故其综合影响又可以折算为相当于 η^2 的毒害浓度, $\eta \Sigma K o \eta^2 y^+ \mu \nu \nu p + y \nu \Pi^9 y^+ \mu \nu \nu p + E \nu \partial \chi y^+ \mu \nu \nu p$ 同时提出了金属元素的总和不得超过原 $\Phi \Gamma u B$ 土壤 $\Pi \Sigma \Pi$ 值的 $B\%$,并依此计算了最高安全 η^2 当量(即施入农田环境的各类重金属离子总量的最大值)。这种方法可以定量地得到 η^2 、 Π^9 、 $\partial \chi$ 在土壤中的安全容纳量。实际上,美国 $\Sigma \phi \Xi$ 在 $xZ \Delta \kappa$ 年就提出污泥农田施用的控制标准,使用的也是 η^2 当量的概念^{②Δκ}。

污泥施用总量 $o^8 o$ 干重 $p \nu \varphi \mid y p K$

$$\frac{z y \Delta \alpha \nu \times \Pi \Sigma \Pi}{[\eta^2] r y [\Pi^9] r A [\partial \chi] t y \alpha \nu} \div w u \alpha \kappa A$$

张学询^{②Eκ}($xZET$)应用 η^2 当量对天津碳酸盐草甸土进行了研究,得出相同的结论s 并计算出该土壤最大施用允许容量 κ 为H

$$\kappa K \eta \Sigma \times x B \nu$$

并由此推出每年该土壤的最大污泥施用量为H施用量 $K \kappa \cdot \frac{x}{2} \div \eta \Sigma o^2$ 为计划年限p

该方法对于特定的 η^2 、 Π^9 、 $\partial \chi$ 复合污染的表征具有较大的现实意义,但其它元素之间类似的研究未见报道。

yty 毒性污染指数(${}^{832} \chi \pi \mid \mid \mid 30098 \chi^3 2 \chi^2 \rho \sigma_2 s \chi$)

$\epsilon \xi \pi^2 \chi \pi^3 o^{\theta z \kappa}$ 推荐了毒性污染指数X 来判断重金属复合毒性效应对植物体内重金属的表征,他定义为H

$$X K \sum_{\chi K x}^s \left[\frac{s \chi t^8 s \chi}{\pi \chi t^8 s \chi} \right]^{\frac{n}{\chi}}$$

式中 $H^8 \chi$ 为第 χ 种元素的植物组织内的浓度; $s \chi$ 为第 χ 种元素在植物组织内的阈值浓度 $\geq x \nu y$ 临界浓度上限; $s \pi \chi$ 为第 χ 种元素植物组织内的临界浓度 $\pi \chi$ 为第 χ 种元素毒性线斜率。

但 $\epsilon \xi \pi^2 \chi \pi^3 o$ 同时指出,该式是在“高于组织内阈值浓度的毒性金属之间的联合作用形式为加和”的前提下应用的,故实际意义不大。

yuk 元素比 $o \sigma \sigma \mid \sigma_2^8 \xi^0 \pi^3 2 \pi \sigma_2^8 \xi^8 \chi^3 2 7 6 \xi^8 \chi^3 p$

这种表征方法适用于两种元素之间联合作用的表征,在特定的污染组合研究中,以元素比表征很能说明这种联合作用的变化趋势,为污染的评价、控制提供有价值的信息。

$\gamma \chi^2 3 \nu^6 \xi \rho^3 o x Z BAp$ 在分析了许多资料后得出了土壤中正常 $\eta^2 \nu \Pi \rho$ 比值为 $x E \kappa \nu \sim x y \alpha \alpha \nu o$ 平均 $x A \alpha \alpha$ 的结论,此后,人们还发现了自然界中具有一些固定 $\eta^2 \nu \Pi \rho$ 比的现象,可见这种元素比之间具有一些相关现

象。夏增禄(xZEA) 研究发现野外大田环境下小麦籽实中吸收 $\Pi\rho$ 量与土壤中 $\eta^2 v \Pi\rho$ 之间呈负指数关系, 在含 $\Pi\rho I y \uparrow v v \omega v$ 水平下, $\eta^2 v \Pi\rho I x B a v$ 影响较大, 而 $\Delta x B a v$ 就无甚影响了。周启星(xZZB)^[26] 采用了同样方式对土壤—水稻系统 $\Pi\rho - \eta^2$ 复合污染进行了研究, 结果发现, 水稻生物产量与糙米中 $\eta^2 v \Pi\rho$ 比有一定相关关系, 与复合污染的 $\eta^2 v \Pi\rho p$ 有较高的相关性, 而与单因子污染的 $\eta^2 v \Pi\rho p$ 的相关性较低, 说明了用 $\eta^2 v \Pi\rho$ 比表征 $\Pi\rho, \eta^2$ 复合污染的可能性。而且, 在复合污染中, η^2 为 $x a v \uparrow v v \omega v$ 时, $6 K - w i Z a \Delta$, 而 $\eta^2 \Delta y a v \uparrow v v \omega v$ 时, $6 K w i Z y w A s$ 也说明了在 η^2 加入 $x a v \uparrow v v \omega v$ 时, η^2 、 $\Pi\rho$ 为协同作用使产量降低, 而 $\Delta y a v \uparrow v v \omega v$ 时, η^2 、 $\Pi\rho$ 为拮抗作用使产量增加, 清楚地表明了复合污染元素之间的作用类型。朱建钊^[27](xZZE) 采用 $\epsilon^2 v T \sigma$ 比研究了稻田“烧苗”的现象, 认为“烧苗”是由于植株体内 $\epsilon^2 v T \sigma$ 比过高的缘故。但应指出的是, 这种相关明显与作物种类有关, 周启星^[28](xZZA) 年对玉米、大豆的研究表明, 玉米籽实中 $\eta^2 v \Pi\rho$ 比受土壤中 $\eta^2 v \Pi\rho$ 比调控而大豆却无关。因此以元素比表征重金属复合污染有待于进一步研究。

y u A 离子冲量 $\chi^2 \chi^1 4 9 0 7 \chi^3 2 s X p$

$\Xi \chi^1 \chi^4 9$ 等^[29](xZET) 推荐了以“离子冲量”来评价重金属的复合污染效应。这是一个与共存离子浓度和氧化数有关的量, 其定义为 H

$$X K \sum \Pi_{\chi}^{\pi v}$$

式中 $H \chi$ 为每种离子的浓度 $s \uparrow 1 3 0 v v \Theta$ 为每种金属离子的氧化数。以此为基础的评价植物、土壤的污染指数为 H

$$\text{植物} \rho \text{土壤} \rho \text{污染指数} K \frac{X_{\text{微量} t} X_w}{X_{nt} X_w} \times x a v$$

式中 $H X_{\text{微量}}$ 为植物体(土壤)内微量金属离子的冲量; X_{π} 为微量金属离子使植物中毒(表

现为产量降低), 植物(土壤)内临界离子冲量; X_w 为无毒栽培时, 对照植物(土壤)的离子冲量。

王宏康^[30] 认为该评价指标比单纯以现状测定值 v 环境标准值表示要好, 因为它使污染地区和非污染地区污染指数的差距变大了, 更便于比较或评价。

国内许多作者作了这方面的研究。郑春荣^[31](xZEE) 以土壤添加元素(ϕo 、 $\Pi\rho$ 、 Π^5 、 η^2 、 $\partial \chi$)、植物地上部、根的离子冲量及根/地上部的相对离子冲量对水稻产量作一元回归, 发现均为显著负相关, 以相对离子冲量相关最好。表明可用来控制污染元素的总量。他在土壤—水稻体系中重金属(ϕo 、 $\Pi\rho$ 、 Π^5 、 η^2) 的迁移及其对水稻的影响的研究^[32] 中发现, 水稻产量除与稻草、糙米中离子冲量呈极显著相关外, 还与土壤 $P a \phi \Xi$ 浸提态离子冲量呈现显著相关, 故也可以用于评价重金属的有效性。罗厚枚^[33](xZZA) 对土壤中 Π^5 、 $\partial \chi$ 、 ϕo 、 η^2 的离子冲量和有效态离子冲量对大豆、水稻相对产量的回归分析表明, 也得出了有效态优于总量的结论, 这与 $\phi \sigma 8 6 9 4 4 \sigma 0 \chi^{\partial x \Delta \kappa}$ 所得到的有效态金属离子有效性高于总量的结论是一致的。

余国营(xZZB)^[34] 在离子冲量的基础上, 提出了以相对离子强度来定义土壤复合污染的指标, 他定义离子强度为 H

$$X K \omega \sum_{\chi K x} \Pi \eta_{\chi}^y$$

式中 $H \chi$ 为离子浓度 $s \uparrow 1 3 0 v v \Theta$ 为离子的氧化数。他计算了培养液, 大豆根、茎叶的相对离子强度并与大豆幼苗生物量回归, 发现效果优于离子冲量。

该方法由于综合了各种离子的综合影响, 能比较客观地反映农业生态系统中重金属复合污染的综合效应, 因此具有较大的发展前途, 但它仅考虑了各种污染物浓度及价态的影响, 而未考虑不同金属在不同土壤环境中的行为和作物对不同重金属的敏感性,

因此该方法也还不完善。郑春荣(xZZu)指出糙米中 Π^6 含量与土壤有效态 Π^6 及添加的 Π^6 量之间均无相关,利用该指数就无法区别。所以如果能解决在各种元素之间、不同浓度范围内各元素在离子冲量或离子强度中的加权问题,就能更好地表征重金属复合污染效应,为重金属污染、评价和控制打下基础。

y uB 多元回归分析法

该方法目前广泛采用。主要研究在若干种共存的污染重金属元素的各种存在形态(有效态、全量或其它形态)与作物某些指标(产量、生物量等)之间存在的相关关系。青长乐^{θzzκ}(xZZy)指出,土壤中重金属污染的临界水平可以通过系列不同水平重金属的土壤对作物进行栽培,取其植物生长因受重金属抑制、毒害或可食部分组织重金属浓度达到食品卫生标准时的土壤,用选定方法测其有效浓度即为临界浓度。

目前应用该方法均采用产量下降 $xw^0\% \sim xB\%$,或重金属含量达到食品卫生标准而计算出土壤中重金属的控制总量,这种方法对于土壤环境容量研究,农田生态环境中重金属的控制及污水污泥的合理施用具有较大的现实意义。

应当指出的是,考虑回归分析时,不能以产量或重金属含量等指标仅与共存元素进行回归分析,由于重金属之间的某些联合作用,因此考虑交互作用更为现实。陈怀满^{θyzκ}(xZZA)在研究 ϕ_0 、 Π_0 、 Π^6 、 η^2 复合污染时,在水稻吸 Π_0 模型中引入交互作用,效果最好。

$$\begin{aligned} & {}^3 K - z \text{ uZx} - w\kappa\alpha E B_0 \phi_0 p + x \text{ wZ} \Pi_0 p + \\ & \quad w\kappa\alpha A_0 \Pi^6 p + w\kappa\gamma E \eta^2 p \\ & {}^6 \text{ }^y K w \Delta \Gamma_0 \phi I w \kappa \alpha p \\ & {}^3 K - w\kappa\gamma - w\kappa\alpha \alpha \nu \Lambda w \phi_0 \times \eta^2 p + \\ & \quad w\kappa\alpha E A_0 \Pi_0 \times \eta^2 p + w\kappa\alpha \nu y B_0 \Pi^6 \times \eta^2 p \\ & {}^6 \text{ }^y K w E \Gamma_0 \phi I w \kappa \alpha p \end{aligned}$$

因此,研究复合污染不应采取单因子变化,而应采用正交试验法更能说明问题。郑

春荣(xZEv, xZZu)、罗厚枚(xZZA)、余国营(xZZB)、徐红宁^{θyxκ}(xZZz)、吴燕玉^{θyyκ}(xZZE)均在这方面做了大量工作。

y uΓ 其它表征方法

吴燕玉^{θyzκ}(xZZA)在研究土壤中 Ξ 的复合污染时,提出了以污染物综合指标来衡量复合污染程度 H

$$IIX \text{ } K \beta + \rho + B \Pi \Pi_0 + x u \Lambda \Xi \Pi \Xi,$$

式中 $I\beta$ 为生物产量减少百分率; ρ 为幼苗死亡率; $\Pi \Pi_0$ 为植物中 Π_0 的含量; $\Pi \Xi$ 为植株中 Ξ 的含量。

她以该式评价得出草甸棕壤中 Π_0 、 γw 、 $\nu \nu \omega$ 、 Ξ 、 B 、 $\nu \nu \omega$ 组合对苜蓿复合污染程度最高,而以 Π_0 、 $w \nu B$ 、 $\nu \nu \omega$ 、 Ξ 、 γw 、 $\nu \nu \omega$ 为最轻的结论。

周启星(xZZB)在研究 Π_0 、 η^2 复合污染对水稻影响时提出了下列评价公式 H

$$\phi \rho K \tau \left(\frac{\varepsilon \Pi_0 \omega \omega \varepsilon \eta^2}{\omega \beta} \right)$$

式中 $H \phi \rho$ 为土壤—水稻系统的污染严重程度 $\Theta \omega \omega \omega \omega \omega$ 为比例系数; ω 为水稻的生物产量; $\varepsilon \Pi_0$ 、 $\varepsilon \eta^2$ 为糙米中 Π_0 、 η^2 含量。该式应用于上述研究的最简式为 H

$$\begin{aligned} & X \pi K_0 \varepsilon \Pi_0 + \varepsilon \eta^2 - \gamma w \kappa \nu \nu \omega \omega \varepsilon \eta^2 \geq \gamma w \nu \nu \omega p \\ & {}^5 X \Pi K \varepsilon \Pi_0 \nu^3 \quad \quad \quad \omega \varepsilon \eta^2 I \gamma w \nu \nu \omega p \end{aligned}$$

由此他得出了 $X \Pi \geq \omega B E \Gamma$ 时, Π_0 、 η^2 复合污染趋于明显的结论。该式由于综合了生物产量、糙米内浓度的影响,因而对于作物受 Π_0 — η^2 复合污染的评价与表征具有较大意义。

z 结 语

土壤中重金属复合污染的表征方法研究,在评价、控制土壤中重金属的复合污染无疑具有重要的作用,为污水污泥农田施用及矿山、垃圾覆坑等复垦土壤用于农业无疑可以提供许多极有价值的信息。但目前该项研究尚处于起步阶段,其表征方法较少考虑

