

土壤重金属(CuZnCd)复合污染的研究现状

宗良纲, 丁 园

(南京农业大学资源环境学院, 江苏 南京 210095; e-mail: zonglg@njau.edu.cn)

摘 要: 从土壤重金属复合污染对植物生长的影响、重金属复合污染的表征方式及重金属污染土壤的防治措施 3 个方面进行较全面的阐述, 并对今后研究的发展方向提出一些看法。

关键词: 土壤重金属; 复合污染; 防治措施

中图分类号: X53 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0267(2001)02-0126-03

Present Investigation on Synergism of Heavy Metals Copper, Zinc and Cadmium in Soil

ZONG Liang-gang, DING Yuan

(Resource and environment college, Nanjing Agricultural University, Jiangsu, Nanjing, 210095 China)

Abstract: It has been described that effects of synergism of heavy metal pollutants on plant growth, expression of the synergism of heavy metals and countermeasures against the pollutants are reviewed in the present paper. Furthermore, several suggestions for the research on this area are also presented.

Keywords: heavy metals in soil; synergism; countermeasures

进入土壤的重金属会在土壤中积累, 当其积累到一定程度便会影响植物的发芽率、开花结实率及产量等^[1]。污染严重时甚至会造成植物的死亡, 并会对植物根系和地上部分的过氧化物酶、过氧化氢酶、脲酶、固氮酶等酶活性产生影响^[1, 2]。此外, 土壤环境受到污染还会影响农副产品的品质, 使食物链受到污染而引起对人类健康的危害。所以土壤重金属污染及其控制引起了广泛的关注。本文以铜、锌、镉为对象主要阐述土壤重金属复合污染对植物生长的影响、土壤重金属复合污染表征方法及其污染防治对策的研究现状。

1 土壤重金属对植物生长的影响

1.1 单一重金属对植物的影响

铜、锌是植物生长必需的微量元素, 缺少时植物会出现缺素症; 但当土壤中含量超过一定限度时, 作物根部会受到严重损害, 根部的破坏使植物对水分和养分的吸收受到影响, 造成生长不良, 甚至死亡^[4]。

镉是危害植物生长的有毒元素。土壤中如果镉含量过高, 不仅对植物的生长发育产生明显的危害, 同时镉能在植物体内残留而影响食物品质。镉能破坏植物叶片的叶绿素结构, 抑制根系生长, 造成生理障碍而降低产量。植物在高浓度镉的毒害下会发生死亡。

为防治土壤中有害物质对植物和环境造成危害和污染, 按

土壤应用功能和保护目标的不同分级制定了我国土壤环境质量标准如表 1^[5]:

表 1 土壤中重金属 Cu、Zn、Cd 元素标准值(mg · kg⁻¹)

Table 1 Standardized values of heavy metals in soil

元素	一级	二级		三级	
		pH < 6.5	pH 6.5—7.5	pH > 7.5	pH > 6.5
Cu	30	50	100	100	400
Zn	100	200	250	300	400
Cd	0.2	0.3	0.3	0.6	1.0

注: ①若阳离子交换量 ≤ 5 cmol · kg⁻¹, 则执行上述数值的一半为标准值。②一级标准, 为保护区域自然生态, 维护自然背景的环境质量的限制值; 二级标准, 为保障农业生产, 维护人体健康的土壤限制值; 三级标准, 为保障农林生产和植物正常生长的土壤临界值。

1.2 复合污染对植物的影响

土壤生态系统中有时同时存在多种化学污染物即造成复合污染, 在它们对生命组分发生危害前后, 其相互之间还要发生交互作用, 导致其对生态系统的毒性发生改变。一般来说, 周期系同族元素之间以及理化性质相似的元素之间容易出现拮抗作用。同周期元素化学性质极其相似可相互竞争结合部位^[6]。但由于土壤是一个复杂的有机无机多相体系, 重金属元素之间的交互作用往往会受到共存重金属种类和浓度、土壤理化性质、植物的类型等多重因素的影响。

1.2.1 锌镉交互作用对植物的影响

锌与镉是同族元素, 会表现出拮抗作用。但实际上, 在锌不同浓度时, 锌对镉的影响也不一样。在土壤-水稻系统中锌

收稿日期: 2000-04-03

作者简介: 宗良纲(1960—), 南京农业大学环境保护系主任, 副教授, 研究生导师。

– 镉复合污染的交互作用下, 锌($0\text{--}400\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)促进镉($0\text{--}2\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)在籽实中的积累^[7]。但 J.T.Moraghan 的研究发现, 锌($8\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)抑制了亚麻种子中镉的浓度^[8]。Abedel – Sabout、夏增禄、宋菲等人的研究说明, Zn/Cd 比例的变化将显著影响土壤中锌镉的有效性^[9]。

作物种类不同, 锌镉之间的交互作用也有一定的差异性。例如, 在玉米籽实中, 镉– 锌之间表现为抑制作用, 而在大豆籽实中则表现为协同作用^[10]。这可能是由于不同植物对两种结构相似, 但离子半径不同的 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} ($\text{Zn}^{2+}=0.074\text{ nm}$ 、 $\text{Cd}^{2+}=0.097\text{ nm}$) 的选择性吸收而造成的^[9]。同时, 即使是同种作物, 当污染重金属的种类增加, 锌镉交互作用的结果也可能会发生变化。同样对大豆而言, 如在培养液中加入镉、铅、铜、砷的无机盐溶液研究其对大豆细胞的生长影响时, 发现高浓度锌抑制了根对镉的吸收并促使所积累的镉储存在根中, 不易向地上部分转移^[11]。

1.2.2 锌铜、铜镉交互作用对植物的影响

锌与铜同是第四周期, 化学性质极相似。锌、铜作为植物生长的必需元素在低剂量时能促进植物的生长。因此, 当铜锌的浓度低于国家标准时, 锌铜的交互作用往往不表现为竞争作用。以菜心为对象, 研究锌($0\text{--}60\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)铜($0\text{--}30\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)的交互作用对其的影响发现, 随锌浓度的增加铜在植物体内的吸收增加。当铜浓度增加时菜心地上部分的含锌量增加, 而地下部分在高锌时含锌量增加; 在低锌条件下地下部分含锌量却降低。可见, 铜锌在未超标时, 在菜心可食部分是相互促进吸收的^[12]。

由于铜、镉既不是同周期元素, 也不属同族元素, 因此, 仅以铜镉两元素为研究对象的报道不多, 一般多出现在多元素复合污染的研究中^[13,14]。

1.2.3 铜、锌、铅、镉、砷交互作用

近来, 我国许多专家和学者分别在阜康、栾城、沈阳、鹰潭 4 个生态站进行了铜、锌、铅、镉、砷复合污染对土壤植物系统的生态效应的研究。研究表明, 重金属在复合污染条件下对植物的毒害及其在土壤中的迁移动态要比单一元素的污染复杂和严重得多^[13,14]。他们以接近国内外土壤环境质量标准(表 2)为高剂量, 以其 1/3 作为低剂量, 分别对农作物、牧草、林木进行了研究。其中鹰潭红壤对作物产量影响最大, 而在阜康、栾城两地对产量影响不大。尤其是对小麦而言, 即使是高剂量下第一年仍可使作物分别增产 16.11% 和 10.76%。但由于其中涉及的元素过多, 如果要一一研究 5 种重金属元素彼此之间的交互作用则实验工作量非常大(水平数 $\times 5\times$ 重复数 $\times$ 植物种类 $\times$ 土壤种类), 从而使实验的进一步展开受到了限制。

2 重金属复合污染的表征方式

随着对重金属复合污染研究的深入, 对其表征形式的探讨也在逐步展开。目前主要有锌当量、毒性污染指数、元素比、离子冲量、多元回归分析法以及其它表征方法^[15]。夏增禄、罗厚枚、余国营、郑春荣、陈怀满等人在这方面均做了大量工作。研究发现, 铜、锌、镉污染的土壤上可以用离子冲量来表征土壤中

表 2 一些国家和地区土壤重金属基准 或最大允许浓度($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)			
Table 2 Criteria and maximum allowable levels for heavy metals in soil established by several nations			
国家和地区	镉	铜	锌
德国	1.5	60	200
英国	1.75	55	200
欧洲	1—3	50—140	150—300
美国	3.56	73	730
加拿大	1.6	150	300
前苏联	5	—	—
中国	0.3—1.0	50—400	200—500

重金属的临界浓度。并且, 以有效态表示离子冲量与作物产量的相关性优于全量表示。另一方面, 用相对离子强度表示的效果优于用离子冲量表示。因为元素的生物有效性莫过于植物体金属离子的含量, 故植物体中相对离子强度与生物量的拟合性更好, 相关性更显著。

离子冲量 I 为: $I = \Sigma(C_i^{l/n})$

相对离子强度 $I = K \times \Sigma(C_i^m)^2$

式中: C_i 为重金属在土壤中浓度; n 为相应元素的氧化数。

近年来, 陈怀满等人再一次完善了重金属复合污染的表征方式, 提出了污染综合指数的表征方法:

污染综合指数: $I = X \times (I + RPE) + Y \times DDMB/Z \times DDSB$

相对污染当量: $RPE = \{\Sigma(C_i/C_{si})^{1/n}\}/N$

土壤重金属浓度偏离背景值的程度:

$DDMB = \{\Sigma(C_i/C_{Bi})^{1/n}\}/N$

土壤重金属浓度标准偏离背景值的程度:

$DDSB = \{\Sigma(C_{Si}/C_{Bi})^{1/n}\}/N$

式中: C_i 为重金属在土壤中浓度; C_{si} 为重金属在土壤标准中浓度; C_{Bi} 为重金属在土壤背景中浓度; X 为超过标准值元素个数; Y 为超过背景值元素个数; Z 为超过标准值元素个数; N 为每种金属离子的氧化数。

当 $Y=0$ 时, $I=0$ 为背景条件; 当 $Y>0$, $X=0$, $I=0\text{--}1$ 为未污染; 当 $X>1$, $I>1$ 此时为污染, 其数值表明相对污染程度的大小。

这些描述方法为我们今后科学地表征土壤重金属污染提供了定量描述的手段, 为比较重金属污染土壤之间的差异性奠定了基础。

3 重金属污染的防治措施

3.1 工程措施

3.1.1 客土、换土、翻土和去除表土

重金属在土壤中主要存在于有机质和粘土部分^[6]。例如: 当含铜污染物进入土壤后, 被表层土壤的粘土矿物所阻留, 与富含有机质的表层土壤结合成螯合物, 故铜不易向下层移动而积累于表层土中。锌的性质与铜极为相似。土壤中吸附的镉一般在 $0\text{--}15\text{ cm}$ 的土壤表层积累, 15 cm 以下含量显著减少。因此, 对

于重金属污染的土壤可采用客土、换土、翻土和去除表土法,但由于这种方法费用较高^[16],因此在我国没有普遍采用。

3.1.2 淋洗法

淋洗法是用淋洗液(水或含有能提高重金属可溶性试剂的溶液)来淋洗污染土壤,使吸附固定在土壤颗粒上的重金属形成溶解性的离子或金属-试剂络合物,然后收集淋洗液回收重金属并循环利用淋洗液。本法具体实施又可分为洗土法、堆摊浸滤法和冲洗法三种。本法的关键是试剂的选择。利用羧甲基- β -环状糊精(CMCD)、EDTA 和水溶液^[17]进行淋洗都取得了良好效果。但在大田生产上,很可能由于重金属和淋溶剂的使用会造成地下水的二次污染,而且淋溶重金属的同时也会使有益营养元素淋失。

3.1.3 电解法^[18]

电解法的基本原理是利用电流打开所有的金属-土壤键,而且在电压固定时,金属的脱除率与通电时间成正比。因此,在污染土壤中插入电极并通直流电,使土壤升温并降低电阻,土壤中的重金属在电解、电迁移、电渗和电泳等的作用下在阳(或阴)极被移走。

用工程措施来治理重金属污染土壤具有效果彻底、稳定等优点,是一种治本的措施。但由于存在实施复杂、治理费用高和易引起土壤肥力衰退等缺点,因而一般仅适用于小面积、重污染的土壤。

3.2 生物措施

主要包括动物治理、微生物治理和植物治理。目前,利用植物治理的研究较多,主要分为植物萃取技术、根际过滤技术和植物固化技术。植物治理的关键是寻找合适的超积累或耐重金属植物。通常对镉污染土壤可种植柳属的某些品种、羊齿类铁角蕨、野生苋和十字花科遏蓝菜属,其中遏蓝菜属的 *Thlaspi*、*Cacruleslaus* 可使其体内含镉高达 $5\,000-7\,000\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$;对锌污染土壤可种植紫叶花苕;对铜污染土壤可种植酸模草,其植株含铜可达 $1\,850\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。生物措施的优点是实施简便、投资较少和对环境扰动少。缺点是治理效率较低(如超积累植物通常都矮小、生物量低、生长缓慢且周期长),不能治理重污染土壤(因耐重金属植物不易寻找)和被植物摄取的重金属因大多集中在根部而易重返土壤等^[19]。

3.3 改良剂措施

改良剂措施是通过向污染土壤添加不同的改良剂,通过增加土壤有机质、阳离子代换量和粘粒的含量以及改变土壤 pH、Eh 和电导等理化性质而使土壤中的重金属发生氧化、还原、沉淀、吸附、抑制和拮抗等作用以降低土壤重金属的生物有效性^[20,21]。

3.3.1 沉淀法

在土壤溶液中大多数重金属(如 Cu、Zn、Cd)主要以阳离子态存在。因此,提高土壤 pH 值后其有效性会降低^[22]。据此,在重金属污染土壤中施加石灰、碳酸钙、粉煤灰、硅肥和石灰硫磺合剂等改良剂均能降低重金属污染土壤的毒性和危害。

3.3.2 有机质法

有机质具有改良土壤结构,有利于耕作、通气及土壤水分

运动和保持;能促进植物的生长和发根,提高产量和摄取营养、促进叶绿素的合成和种子发芽;能刺激与细胞有关的各种生理生化过程等作用。

另一方面,重金属在土壤中的毒性与其存在的形态跟土壤有机质状况有很大关系。增加土壤有机质使腐殖质含量提高,使土壤对重金属的吸持能力增强。而且,腐殖酸类物质是重金属的螯合剂^[23],在一定条件下由于其吸持螯合作用可降低重金属对植物的可给性与毒害程度。

近年来也有研究说明,随着土壤中施用有机肥的增加,其水溶性有机物(DOM)含量也增加,水溶性有机碳(DOC)与土壤中总可溶态铜、镉存在正相关^[23,24]。其中分子量小于 1 000 的 DOM 对重金属的螯合能力极强,可增加植物对重金属的吸收。所以,有关有机肥料缓解重金属毒害的机理需进一步研究。

3.3.3 吸附法^[25]

几乎所有的重金属离子都能被膨润土、沸石等铝硅酸盐、粘土矿物、碳酸钙、钢渣、高温炉渣等铁锰质渣及有机质等吸附固定,从而降低其生物有效性。

用改良措施来治理重金属污染土壤,其治理效果和费用较适中,对污染不太重的土壤特别适用。但需加强管理,以防止重金属的再度活化。

3.4 农业措施

农业措施是因地制宜地改变一些耕作管理制度来减轻重金属的危害,以及在污染土壤上种植不进入食物链的植物。农业措施主要是通过控制土壤水分、合理施肥和改变作物种类等方法来进行。用农业措施来治理重金属污染土壤具有可与常规农事操作结合起来进行、费用较低、实施较方便等优点,但存在有些方法周期长和效果不显著等缺点。农业措施适合于中、轻度污染土壤的治理。

4 对今后研究发展方向的看法

目前对土壤重金属复合污染研究现状表明:(1)大部分的研究都是在农作物中进行的。随着国民经济的发展,人们的饮食结构和生活要求在不断发生变化,这必然要求对产业结构进行全面调整。畜牧乳产品的生产和观赏草坪的大规模建设等都在迅速发展。因此,有必要把研究对象扩大到其它如牧草等植物品种上,深入研究土壤重金属污染对其所产生的危害及其防治途径。(2)目前研究的内容较少涉及 3 种重金属污染元素以上两两交互作用方面的研究。而实际上很多情况下呈多种元素不同组合的复合污染方式,因此有必要深入开展土壤重金属多元素正交复合污染的研究工作。

参考文献:

- [1] 张久根. 土壤环境质量标准因素剖析[J]. 农业环境保护, 1992, **11**(5): 224-227.
- [2] 吴家燕. 紫色土壤中 Cd、Cu、Pb、As 污染对作物根系酶活性的影响[J]. 农业环境保护, 1991, **10**(6): 244-247.
- [3] 袁可能. 植物营养元素的土壤化学[M]. 北京: 科学出版社, 1983.
- [4] 廖自基. 微量元素的环境化学及生物效应[M]. 北京: 中国环境科

学出版社,1992.

[5]夏家洪. 土壤环境质量标准详解[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1996.

[6]周启星,等. 复合污染生态学[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1995.

[7]周启星,等. 土壤-水稻系统镉、锌的复合污染及其衡量指标的研究[J]. 土壤学报, 1995, **32**(4): 430-435.

[8]J Moraghan T, et al. Accumulation of cadmium and selected elements in flax seed grown on a calcareous soil[J]. *Plant and Soil*, 1993, 150: 61-68.

[9]Abdel-Sablur M F, et al. Cadmium-Zinc interactions in plants and extractable cadmium and zinc fractions in soil[J]. *Soil Science*, 1998, **145**(6): 424-431.

[10]周启星,等. 作物籽实中镉与锌交互作用及其机理的研究[J]. 农业环境保护, 1994, **13**(4): 148-151.

[11]余国营,等. 重金属复合污染对大豆生长的影响及其综合评价研究[J]. 应用生态学报, 1995, **6**(4).

[12]王卫红,等. 赤红壤施用铜、锌对菜心生长和吸收铜、锌的影响[J]. 华南农业大学学报, 1997, **18**(2): 66-71.

[13]吴燕玉,等. Cd、Pb、Cu、Zn、As 复合污染在农田生态系统的迁移动态研究[J]. 环境科学学报, 1998, **18**(4): 407-414.

[14]吴燕玉,等. Cd、Pb、Cu、Zn、As 复合污染对水稻的影响[J]. 农业环境保护, 1998, **17**(2): 49-54.

[15]孟昭福. 土壤中重金属复合污染的表征[J]. 农业环境保护, 1999, **18**(2): 87-91.

[16]杨居荣,等. 日本公害病发源地的今天[J]. 农业环境保护, 1999, **6**: 268-271.

[17]Wang X, et al. Simultaneous complexation of organic compounds and heavy metals by a modified cyclodextrin[J]. *Environ Sci Technol*, 1995, (29): 2632-2635.

[18]ZHONG Ming li, et al. Electroremediation: removal of heavy metal from soils by using cation selective membrane[J]. *Environ Sci Technol*, 1998, **32**: 394-397.

[19]唐世荣. 污染土壤的植物修复技术及其研究进展[J]. 上海环境科学, 1996, **15**(12): 37-39, 47.

[20]何振立. 污染及有益元素的土壤化学平衡[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1998.

[21]许嘉琳,杨居荣. 陆地生态系统中的重金属[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1998.

[22]Thomas J. Soil pH effects on the distribution and plant avail ability of Mn、Cu、Cd[J]. *Soil Sci Soc Am J*, 1986, **150**: 367-373.

[23]Klaus Fischer, et al. Utilization of biomass residues for the remediation of metal-polluted[J]. *Soils Environ Sci Technol*, 1998, (32): 2154-2161.

[24]Wang Guo, et al. Effect of organic materials on speciation of Cu in soil solution[J]. *Pedosphere*, 1999, **9**(2): 139-146.

[25]李增新. 天然沸石及其在农业中的应用[J]. 农业环境保护, 1995, **14**(1): 41-42.

《农业可持续发展概论》出版

由中国工程院院士、中国生态学会理事长李文华先生和浙江省生态学会理事长、浙江大学教授王兆骞先生作序,浙江大学副教授严力蛟等编著的《农业可持续发展概论》已于 2001 年 1 月由中国环境科学出版社出版发行。《农业可持续发展概论》较为系统地介绍了农业可持续发展的缘起与内涵,论述了气候变化、自然资源、环境污染、水体富营养化、无污染农产品、区域开发以及高新技术与农业可持续发展的关系,阐述了农业可持续发展的规划与设计、农业可持续发展的评价及其指标体系、农业可持续发展的若干模式,最后对农业可持续发展的前景作了展望。全书共计 30.8 万字,定价 40.00 元。需要者请将书款按每册 40.00 元(免邮费)邮汇:310029 杭州凯旋路 268 号浙江大学生态所徐佩君老师,电话:(0571)6971154。需要正式发票者请在汇款单中或来函中说明。

欢迎订阅《中国农业环境保护大事记》

由农业部科技教育司和中国农业生态环境保护协会共同编写的《中国农业环境保护大事记》已于 2000 年 6 月出版发行。该书收录了 1970 年 12 月至 2000 年 4 月与农业环境保护工作有关的重大事件。内容包括:领导指示,方针政策,法律法规,机构建设,重要会议,考察及培训,国际交流,科技成果,典型污染事故等。该书具有重要的参考价值,每册 20 元,欢迎大家订阅。

地 址: 300191 天津南开区复康路 31 号 中国农业生态环境保护协会办公室

联系人: 潘淑君 胡 梅 王 菲 电 话: 022-23674336 E-mail: caep@public.tpt.tj.cn; caed@public.tpt.tj.cn

《农业环境与发展》2000 年增刊 ——无公害农产品生产、开发与管理专辑出版发行

农产品的环境安全问题越来越受到人们的关注,为了总结我国无公害农产品的生产、开发与管理经验,促进全国无公害农产品事业的发展,中国农业生态环境保护协会于 2000 年 11 月编辑出版了《农业环境与发展》增刊——无公害农产品生产、开发与管理专辑。该书收录了全国各地无公害农产品的开发与管理经验、生产技术与评价;部分省、市、自治区已颁布的无公害农产品(蔬菜)管理办法;无公害农产品及生产资料企业名录。本书的出版将为我国无公害农产品的生产技术人员、管理工作者提供有益的参考。全书 20 万字,每册 12 元。欢迎业内外人士积极订阅。

汇款地址: 天津市南开区复康路 31 号 《农业环境与发展》编辑部 邮编: 300191

联系人: 潘淑君 胡 梅 电 话: 022-23674336 传 真: 022-23367139 E-mail: caed@public.tpt.tj.cn