

镉锌复合污染对小麦籽粒镉累积的影响和有机肥调控作用

华 璐^{1,2}, 白铃玉², 韦东普², 陈世宝²

(1. 首都师范大学地理系,北京 100037;2. 中国农业科学院原子能利用研究所,北京 100094)

摘 要: 小麦盆栽试验结果说明,当外源 Cd 为 10 mg · kg⁻¹ 时,Zn 的加入减少了 Cd 在小麦籽粒中的累积,表明 Zn 对 Cd 有拮抗效应;当外源 Cd 为 100 mg · kg⁻¹ 时,Zn 的加入促进了 Cd 在小麦籽粒中的累积,表明 Zn 对 Cd 有协同效应。Cd – Zn 复合污染对小麦籽粒产量的交互效应的试验结果也得出相同结论。施猪厩肥显著提高了 Cd 单一污染与 500 mg · kg⁻¹Zn、100 mg · kg⁻¹Cd 复合污染土壤上小麦籽粒 Cd 含量。应用同位素示踪法和离子交换平衡法证实,¹⁰⁹Cd、⁶⁵Zn 为复合体系共存与单一存在相比较,HA(FA) – ⁶⁵Zn 络合物稳定性有明显的提高,HA(FA) – ¹⁰⁹Cd 络合稳定性明显降低,且 HA(FA) – ¹⁰⁹Cd 的稳定性小于 HA(FA) – ⁶⁵Zn。盆栽试验还说明猪厩肥降低了 1 000 mg · kg⁻¹Zn 与 100 mg · kg⁻¹Cd 复合污染土壤上小麦籽粒 Cd 含量,是由于高剂量 Cd、Zn 污染的毒性所致。利用有机肥调控镉锌复合污染必须考虑其污染水平与比例、交互效应、土壤有效态含量、有机肥的络合作用、络合物稳定性及其竞争机制与肥力效应。

关键词: 镉; 锌; 复合污染; 有机肥; 小麦

中图分类号: S131.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000 – 0267(2002)05 – 0393 – 06

Combination of Pollutants Cadmium and Zinc and Its Effects on Cd Accumulation in Wheat Grain and Adjustment by Organic Manure

HUA Luo^{1,2}, BAI Ling-yu², WEI Dong-pu², CHEN Shi-bao²

(1. Capital Normal University, Geography Department, Beijing 100037, China; 2. Institute For Application of Atomic Energy CAAS, Beijing 100094, China)

Abstract: A series of pot experiments was done in the present study and the results showed that: at the level of 10 mg · kg⁻¹ Cd in soil, added Zn reduced Cd accumulation in grain, revealing that Zn had an antagonism effect on Cd, while at the level of 100 mg · kg⁻¹Cd in the soil, added Zn promoted Cd accumulation in grain, suggesting that Zn had a synergism effect on Cd. The results were also tested and verified by Zn – Cd combined effect on yield of wheat grain. Application of (pig) organic manure increased Cd in grain when the soil was polluted by single Cd and combined 500 mg · kg⁻¹Zn and 100 mg · kg⁻¹Cd, it also was tested and verified by stability of ¹⁰⁹Cd – humic(fulvic) acids and ⁶⁵Zn – humic(fulvic) acids using radioactive isotope tracer and ion exchange balanced method. In ¹⁰⁹Cd and ⁶⁵Zn coexisting system by comparing with single pollution, HA (FA) – ⁶⁵Zn complex stability obviously increased, but HA (FA) – ¹⁰⁹Cd complex stability obviously decreased. The stability of HA (FA) – ⁶⁵Zn was higher than that of HA (FA) – ¹⁰⁹Cd. Organic manure decreased Cd in grain when soil was polluted by combined 1 000 mg · kg⁻¹Zn and 100 mg · kg⁻¹Cd, which was caused by high Cd、Zn poisonous concentration. Using organic manure to control Cd, Zn combined pollution must be considered it polluted levers, proportion, available content in soil, interaction effect, stability and competition of complexes, fertility of organic manure.

Keywords: cadmium; zinc; combined pollution; organic manure; wheat

本文重点探讨 Cd、Zn 复合污染对小麦籽粒吸收累积 Cd 的影响,并在此基础上研究污染土壤上施用猪厩肥对小麦籽粒吸收累积 Cd 的影响,并以 Cd、Zn

对小麦籽粒产量的交互作用、土壤重金属有效态含量、络合物稳定性等研究的试验数据进行分析佐证。为污染土壤的合理施肥和科学治理提供依据。

1 材料与方法

1.1 供试土壤

收稿日期: 2001 – 09 – 23

基金项目:国家自然科学基金项目(49971049)

作者简介:华 璐(1948—),女,前苏联生物学博士,教授。

供试土壤为华北地区浅色草甸褐土, 质地中壤, 采样地点为中国农业科学院原子能利用研究所试验农场。采样深度为 30 cm, 主要粘土矿物为蒙脱石。土壤基本化学性质如下: pH8.1, 有机质 1.76%, CaCO_3 2.46%, $\text{CEC } 40.12 \text{ Cmol} \cdot \text{g}^{-1}$, 总 Cd $0.10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 总 Zn $79.90 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 速效 P $15.7 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

1.2 供试有机肥

供试有机肥为原子能所试验农场腐熟的猪厩肥, 其有机质含量($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 氧化法)为 22.10%; Cd、Zn 全量分别为 $0.135 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、 $135.9 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

1.3 外源 Cd、Zn

Cd、Zn 试剂的化学形态为 $3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (分析纯)、 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (分析纯)。放射核素: ^{65}Zn (ZnCl_2 溶液)、 ^{109}Cd (CdCl_2 溶液) 的放射比活度均为 $2.6 \times 10^4 \text{ Bq} \cdot \text{mL}^{-1}$, 购自中国同位素总公司, 原产地: 英国。

1.4 供试作物

春小麦, 品种为 F-44, 由中国农科院原子能所一室提供。

1.5 试验设计

试验处理见表 1, 每组处理设 3 个重复。试验用 $15 \text{ cm} \times 15 \text{ cm}$ 塑料盆, 每盆装土 2 kg。猪厩肥风干, 磨细, 过 2 mm 筛后按试验设计的水平加入土壤中, 并充分混匀; Cd、Zn 的投加方式为按设计的水平将 $3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 配成水溶液拌入土壤并充分混匀后装盆, 浇水至饱和, 一周后播种小麦。试验在中国农业科学院原子能利用研究所示踪网室内进行。供试小麦生长期为 92 d。1998 年 3 月 16 日播种, 每盆播种 10 粒 (已发芽), 40 d 后间苗, 每盆留 6 株, 正常浇水管理, 于 6 月 16 日收获。小麦成熟采收后 65°C 烘干, 测量籽粒的产量。

表 1 试验处理		
Table 1 Treatments of the pot experiment in the present study		
处理	处理	处理
M0Zn0Cd0	M10Zn0Cd0	M20Zn0Cd0
M0Zn0Cd10	M10Zn0Cd10	M20Zn0Cd10
M0Zn0Cd100	M10Zn0Cd100	M20Zn0Cd100
M0Zn500Cd10	M10Zn500Cd10	M20Zn500Cd10
M0Zn500Cd100	M10Zn500Cd100	M20Zn500Cd100
M0Zn1000Cd10	M10Zn1000Cd10	M20Zn1000Cd10
M0Zn1000Cd100	M10Zn1000Cd100	M20Zn1000Cd100

注: Cd0、Cd10、Cd100 分别代表投加 Cd 浓度为 0、10、100 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; Zn0、Zn500、Zn1 000 分别代表投加 Zn 浓度为 0、500、1 000 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; M0、M10、M20 分别代表猪厩肥的施入量为 0、200、400 $\text{g} \cdot \text{盆}^{-1}$ 。

1.6 小麦籽粒中 Cd、Zn 含量的测定

小麦籽粒磨细过 60 目筛, 供测定用。称取 0.5000—1.000 0 g 试样于 100 mL 高型硬质烧杯中, 加入 5—10 mL 浓硝酸, 盖上表面皿浸泡过夜, 置电热板上微火加热, 至颗粒溶化, 再加 5—10 mL 浓硝酸, 3—5 mL 高氯酸, 摇匀, 逐渐升温继续加热, 此溶液逐渐变稠, 颜色变棕红, 注意防止炭化。继续加入 5—10 mL 浓硝酸 (共 30—50 mL), 如溶液仍有变棕红色炭化趋势, 再滴加浓硝酸。加热消解直至溶液变成透明无色。继续蒸发至溶液冒浓厚白烟, 并出现粉红或黄白色残渣为止。取下冷却, 用水转入 25 mL 容量瓶中, 并稀释至标线, 备作测定, 同时作三份试剂空白样。用国产 WFX-1F2B 型原子吸收分光光度计测定 Cd、Zn 浓度^[2]。

1.7 重金属形态分析

采用 Tessier 连续提取法^[3]。本文所用有效态含量为水溶态含量与交换态含量之和, 其测定步骤为: 取 1.000 g 土样 (通过 100 目), 置于 50 mL 离心管中, 加 8 mL pH7.0 的 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ MgCl}_2$ 溶液, 在温度为 $(20 \pm 3)^\circ\text{C}$ 条件下振荡 1 h, 离心, 取上清液, 用原子吸收分光光度法 (AAS 法) (国产 WFX-1F2B 型原子吸收分光光度计) 测 Cd、Zn 含量。

1.8 络合稳定性的测定

应用同位素示踪法和离子交换平衡法测定了 Cd、Zn 为单一离子及复合存在时, 土壤胡敏酸 (HA) 和富里酸 (FA) 与 Cd、Zn 的络合稳定常数及配位数。本试验盆栽用土加 10% (质量比) 的猪厩肥混合, 浇水至饱和, 密闭 1 周培养。腐植酸的提取按照国际腐植酸协会 (IHSS) 推荐的方法, 采用 $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7/\text{NaOH}$ 法。吸取不同容量腐植酸溶液 ($3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, pH8.0), 加入及联合加入定量已知放射比活度为 $2.6 \times 10^4 \text{ Bq/mL}$ 的 ^{109}Cd 、 ^{65}Zn 金属离子溶液, 相当 Cd、Zn 加入量分别为 $7 \times 10^{-4} \mu\text{g}$ 、 $0.5 \mu\text{g}$ 各 1 mL, 采用 HPGе-GC-3018- γ 谱仪测定 ^{109}Cd 、 ^{65}Zn 活度^[1]。

表 2 单一 Cd 污染对土壤有效态 Cd 含量与春小麦籽粒 Cd 含量的影响 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)			
Table 2 Cd content in spring wheat grain and available Cd content in soil at single Cd pollution ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)			
处理	籽粒 Cd	土壤有效态 Cd	Cd 吸收率 *
M0Zn0Cd0	0.08A	—	0.60
M0Zn0Cd10	5.83B	5.66	0.58
M0Zn0Cd100	8.48C	49.36	0.08

* 小麦籽粒中 Cd 含量 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) / 土壤中 Cd 全量 (土壤中原有的 Cd + 土壤中的外源 Cd) ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)

2 结果与讨论

2.1 Cd 与 Cd-Zn 复合污染土壤上 Zn 对小麦籽粒 Cd 含量的影响

表 2 结果表明,当 Cd 为单一污染物时,随着土壤中外源 Cd 浓度的提高,小麦籽粒 Cd 含量也提高,但小麦籽粒对 Cd 的累积吸收率随着土壤中 Cd 浓度的提高而降低,差异也达极显著水平。

表 3 显示,当 Cd-Zn 复合存在时,由于 Cd、Zn 的相互作用使小麦籽粒对 Cd 的吸收累积规律较单元素污染时复杂。当土壤中外源 Cd 浓度为 10 mg·kg⁻¹ 时,500、1 000 mg·kg⁻¹Zn 的加入 (Zn/Cd 比值分别为 50/1、100/1) 减少了小麦籽粒中的 Cd 含量,使小麦籽粒 Cd 含量由单施 10 mg·kg⁻¹Cd 处理的 5.83 mg·kg⁻¹ 分别降到 2.48 mg·kg⁻¹ 和 3.13 mg·kg⁻¹, 差异达极显著,但不同施锌处理间差异不显著。以上

表 3 Cd-Zn 复合污染下春小麦籽粒含 Cd 量与土壤有效态 Cd 含量 (mg·kg⁻¹)

Table 3 Cd content in spring wheat grain and available Cd content in soil at cadmium and zinc combined pollution (mg·kg ⁻¹)					
处理	籽粒 Cd	土壤有效态 Cd	处理	籽粒 Cd	土壤有效态 Cd
M0Zn0Cd10	5.83D	5.66	M0Zn0Cd100	8.48C	49.36
M0Zn500Cd10	2.48E	5.90	M0Zn500Cd100	10.26B	53.77
M0Zn1000Cd10	3.13E	6.61	M0Zn1000Cd100	21.00A	57.34

100 mg·kg⁻¹ 时,500、1 000 mg·kg⁻¹Zn 的加入 (处理:Zn/Cd 比值分别为 5/1、10/1) 增加了小麦籽粒中 Cd 含量。使小麦籽粒 Cd 含量由单施 100 mg·kg⁻¹Cd 处理的 8.48 mg·kg⁻¹ 分别增加到 10.26 mg·kg⁻¹ 和 21.00 mg·kg⁻¹, 差异达极显著,不同施 Zn 处理间差异也达极显著。尤其在处理 M0Zn1000Cd100 中 Zn 对小麦吸收 Cd 产生协同作用,与表 4 中 Cd-Zn 复合污染对小麦籽粒产量的交互效应相一致。Zn 对小麦吸收 Cd 有协同作用可能是由于 Zn 与 Cd 竞争土壤胶体上的吸附位点,Zn 的加入可使土壤中有有效态 Cd 含量明显增加,促进植物对 Cd 的吸收,从而提高植物体内的 Cd 含量。另外在植物体内 Zn 竞争 Cd 位的协同作用,导致 Cd 的溶解性增强,促使 Cd 从根部向顶部转移,也会增加小麦籽粒中的 Cd 含量。另一个原因可能是高浓度的 Zn 与高浓度的 Cd 对小麦生理毒害的协同效应降低了植物对 Cd 吸收的控制能力。贺建群^[5] 和 Dudka^[6] 的研究也证实了 Zn 对 Cd 的协同效应。

方差分析表明,Cd 污染对小麦籽粒中 Cd 含量的影响达极显著水平,Zn 及 Cd-Zn 交互作用对小麦籽粒 Cd 含量的影响也达极显著水平。多重比较结果说

结果说明 Zn 对小麦吸收 Cd 有拮抗效应。表 4 为通过对小麦籽粒产量的计算而表达的 Cd-Zn 复合污染的交互效应,其结果与上述结论一致。Zn 对 Cd 有拮抗效应原因可能是 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 离子浓度及植物对 Cd 的吸收机率。这里虽然土壤有效态 Cd 含量有不明显的增加,但是由于植物对 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,也会使植物体内 Cd 含量减少。另外 Zn 和 Cd 具有相同的核外电子构型,在植物体内多数化学键上可相互取代,土壤中加入大量的 Zn 后,Cd 含量相对急剧减少,使更多的 Zn 仍能与 Zn 酶结合而使 Zn 酶保持原有的活性,也会使植物体内 Cd 含量降低。李树森等人^[4] 的研究也证实了 Zn 对 Cd 的拮抗效应。

从表 3 还可看出,当土壤中外源 Cd 污染浓度为

明,Cd-Zn 复合污染时,10、100 mg·kg⁻¹Cd 对小麦籽粒 Cd 含量的影响,两水平间差异达极显著。500、1 000 mg·kg⁻¹Zn 对小麦籽粒 Cd 含量的影响两水平间差异也达极显著。

Zn、Cd 对小麦籽粒中 Cd 含量影响的交互效应与土壤中 Zn/Cd 比值及浓度组合有密切关系,Zn/Cd 比较大时 (100/1、50/1) 时,Zn 对 Cd 有拮抗效应;Zn/Cd 较小时 (10/1),Zn 对 Cd 有协同效应,上述结论与 Zn、Cd 对小麦籽粒产量的交互效应一致。这与一些中外研究结果相同^[4,8-10]。而有趣的是当 Zn/Cd 最低时 (5/1),即在 M0Zn500Cd100 处理中,Zn、Cd 交互效应在小麦籽粒中 Cd 累积与小麦籽粒产量中表现不一致,这可能与 Zn/Cd 比值接近有关。为此,有人建议农用污泥监测标准中采用 Zn/Cd 比作为标准。但夏增禄^[11] 的研究指出,植物对 Cd 的吸收虽然受土壤中 Zn 和 Cd 含量的变化或 Zn/Cd 比值的变化而变化,但土壤 Zn/Cd 比值影响植物吸收 Cd 仍有一定限度。在野外条件下,当 Zn/Cd <1 500 时开始显著影响作物对 Cd 的吸收,> 2 000 时则无明显影响。因为在高浓度和低浓度下,这些元素在土壤中存在的状态不同,植物的吸收率也不一样。此外 Cd、Zn 共存时对植

表 4 Cd - Zn 复合污染对小麦籽粒产量影响的交互效应

Table 4 Interaction of pollutants of Zn and Cd on yield of spring wheat grain			
处理	相对产量	以加和作用计算的相对产量	Cd - Zn 复合效应
M0Zn0Cd0	1. 00	—	—
M0Zn0Cd10	0. 82	—	—
M0Zn0Cd100	0. 61	—	—
M0Zn500Cd0	0. 67	—	—
M0Zn1000Cd0	0. 54	—	—
M0Zn500Cd10	0. 60	0. 48	拮抗
M0Zn500Cd100	0. 49	0. 41	拮抗
M0Zn1000Cd10	0. 51	0. 44	拮抗
M0Zn1000Cd100	0. 27	0. 33	拮抗
M0Zn1000Cd100			协同

加和作用计算的相对产量为各元素单独投加时相对产量的乘积(即对数相加),此法源于文献[7]。

物吸收积累 Cd 影响是相互促进还是相互拮抗,还与土壤条件、作物种类及作物器官有密切关系。

2.2 猪厩肥对 Cd 污染土壤上小麦籽粒 Cd 含量的影响

从表 5 可以看出,在 Cd 单一污染土壤上,施用猪厩肥促进了小麦对 Cd 的吸收和累积,显著提高了小麦籽粒中的 Cd 含量,且差异达极显著水平。当土壤中 Cd 为 10 mg · kg⁻¹ 时,每盆分别施用 200 g 和 400 g 猪厩肥,使小麦籽粒中 Cd 含量由不施猪厩肥处理的 5. 83 mg · kg⁻¹ 增加到 8. 14 mg · kg⁻¹ (M10Zn0Cd10) 和 8. 11 mg · kg⁻¹。当土壤中 Cd 为 100 mg · kg⁻¹ 时,随着猪厩肥施用量的提高,小麦籽粒中的 Cd 含量也增加。每盆分别施用 200 g 和 400 g 猪厩肥,使小麦籽粒中的 Cd 含量由不施猪厩肥处理的 8. 48 mg · kg⁻¹ 增加到 18. 17 mg · kg⁻¹ 和 24. 62 mg · kg⁻¹,各处理间差异极显著。施用猪厩肥使生长在低水平 Cd 污染(10

表 5 猪厩肥对单一 Cd 污染土壤上春小麦籽粒 Cd 含量与土壤有效态 Cd 含量的影响(mg · kg⁻¹)

Table 5 Effect of organic manure on cadmium contents in grain and available Cd contents in soil at single cadmium polluted soil(mg · kg ⁻¹)					
处理	籽粒 Cd	土壤有效态 Cd	处理	籽粒 Cd	土壤有效态 Cd
M0Zn0Cd10	5. 83D	5. 66	M0Zn0Cd100	8. 48C	49. 36
M10Zn0Cd10	8. 14C	5. 26	M10Zn0Cd100	18. 17B	39. 93
M20Zn0Cd10	8. 11C	4. 88	M20Zn0Cd100	24. 62A	24. 62

Cd, Cd²⁺ 进入植物中与有关酶系及大分子物质结合,对植物产生毒害,此时植物一般会产生生理反应,阻止 Cd 过量进入植物籽粒。而猪厩肥中的有机酸、氨基酸等能与 Cd²⁺ 形成可溶的络合物,从而改变了土壤中有效态 Cd 的存在形态。已有研究证明,植物可以直接吸收利用有机酸、氨基酸等小分子有机物^[14、15],随着植物对这些有机物质的吸收,络合态 Cd 也可能随之进入体内,使 Cd 在植物籽粒中得以累积,因此,虽

然猪厩肥施入降低了土壤中交换态 Cd 的含量,但并未降低小麦籽粒中 Cd 含量。③猪厩肥中含有大量的营养元素,这些营养元素的存在将影响重金属 Cd 对小麦的有效性,如 Williams 研究发现施 NH₄NO₃ 和过磷酸钙处理的小麦籽粒中 Cd 含量比单独施用过磷酸钙处理要高出一半^[16]。④猪厩肥的施入,提高了污染土壤的肥力,促进植物生长,影响到根系和地上部的生理代谢过程或重金属在植物体内的运转等,从而也

mg · kg⁻¹) 土壤上的小麦籽粒 Cd 含量达到了在高水平 Cd 污染(100 mg · kg⁻¹) 土壤上未施猪厩肥处理小麦籽粒中的 Cd 含量水平 (M20Zn0Cd10 与 M0Zn0Cd100 相比)。值得注意的是这里虽然施用猪厩肥使得土壤有效态 Cd 含量下降,但是猪厩肥的肥力作用促进小麦的生长和吸收起主要作用。

以上试验结果说明,Cd 污染土壤上施用猪厩肥,提高了 Cd 的植物有效性,使小麦籽粒 Cd 含量显著增加,究其原因可能与下列因素有关: ①由于猪厩肥富含分解时生物化学过程所产生的有机酸、氨基酸、多酚及多糖等产物及次生的综合反应的聚合物(胡敏酸、富里酸等),而且施用猪粪还对土壤中腐殖质组成和结构产生影响,使胡敏酸的分子结构趋于简单化,氧化度、缩合度和芳香度下降,腐殖化程度下降,这有利于胡敏酸活性的增强和加速转化^[12、13]。猪厩肥腐熟后的有机物质中含有大量的羟基、羧基、酚羟基、醌基与重金属离子进行络合反应,Cd 与其中各种低分子有机酸及各种氨基酸形成可溶的络合物,同时由于 Cd 与腐殖质形成的络合物稳定性相对较小,易于分解从而提高了 Cd 的有效性。表 6 为应用同位素示踪法和离子交换平衡法测定 Cd、Zn 为单一离子及复合存在时土壤胡敏酸(HA)和富里酸(FA)与 Cd、Zn 的络合稳定常数及配位数^[11]。结果表明,Cd、Zn 为单一离子时,HA - ¹⁰⁹Cd(⁶⁵Zn)络合物的稳定常数与配位数均大于 FA - ¹⁰⁹Cd(⁶⁵Zn)络合物稳定常数与配位数,而 HA(FA) - ⁶⁵Zn 的稳定常数与配位数大于 HA(FA) - ¹⁰⁹Cd,说明在重金属污染土壤上施用大分子的腐植酸较小分子的腐植酸更能有效地降低重金属元素的植物有效性。②未加猪厩肥时,植物主要吸收离子态的

然猪厩肥施入降低了土壤中交换态 Cd 的含量,但并未降低小麦籽粒中 Cd 含量。③猪厩肥中含有大量的营养元素,这些营养元素的存在将影响重金属 Cd 对小麦的有效性,如 Williams 研究发现施 NH₄NO₃ 和过磷酸钙处理的小麦籽粒中 Cd 含量比单独施用过磷酸钙处理要高出一半^[16]。④猪厩肥的施入,提高了污染土壤的肥力,促进植物生长,影响到根系和地上部的生理代谢过程或重金属在植物体内的运转等,从而也

表 6 腐植酸-¹⁰⁹Cd、⁶⁵Zn 络合物稳定常数及配位数

Table 6 Stability constants, co-ordination numbers of Cd-humic acids and Zn-humic acids (pH 8.0 μ=0.2 T=(25±1)℃

腐植酸	稳定常数 logK				配位数 x			
	Cd,Zn 单一存在		Cd,Zn 共存		Cd,Zn 单一存在		Cd,Zn 共存	
	Cd	Zn	Cd	Zn	Cd	Zn	Cd	Zn
胡敏酸	3.93	4.32	3.05	4.69	1.56	1.65	1.11	1.88
富里酸	2.64	3.08	2.19	3.42	1.31	1.42	1.20	1.50

会间接影响重金属的吸收和累积。Singh 的研究也得出了施厩肥提高了小麦籽粒 Cd 含量的结果^[17]。由此可见,一些种类的厩肥能提高 Cd 污染土壤上 Cd 的植物有效性,因此在 Cd 污染土壤上施肥要特别慎重,此类厩肥更不宜作为 Cd 污染土壤的改良剂。

2.3 猪厩肥对 Cd-Zn 复合污染土壤上小麦籽粒 Cd 含量的影响

当土壤为 Cd-Zn 复合污染时,猪厩肥对小麦籽粒中 Cd 吸收量的影响较 Cd 单元素污染时复杂。表 7 说明,施入猪厩肥降低了 Zn1 000Cd100 复合处理小麦籽粒 Cd 含量。不施猪厩肥时小麦籽粒 Cd 含量为 21.00mg·kg⁻¹,施入不同量猪厩肥(M10Zn1 000Cd100、M20Zn1 000Cd100)使小麦籽粒 Cd 含量分别降低为 16.09 mg·kg⁻¹和 13.56 mg·kg⁻¹,各处理间差异极显著。施入猪厩肥有降低 Zn1 000Cd10 复合处理小麦籽粒 Cd 含量的趋势,但各处理间差异不显著。

施入猪厩肥,提高了 Zn500Cd100 复合处理小麦籽粒 Cd 含量。由不施猪厩肥的 10.26 mg·kg⁻¹,分别

表 7 猪厩肥对 Cd-Zn 复合污染土壤上春小麦籽粒 Cd 含量与土壤有效态 Cd 含量的影响(mg·kg⁻¹)

Table 7 Effect of manure on Cd contents of grain and available Cd content in soil at zinc and cadmium combined polluted soil (mg·kg⁻¹)

处理	籽粒 Cd	土壤有效态 Cd	处理	籽粒 Cd	土壤有效态 Cd
M0Zn500Cd10	2.48F	5.90	M0Zn1 000Cd10	3.13F	6.61
M10Zn500Cd10	2.82F	5.35	M0Zn1 000Cd10	2.86F	5.86
M20Zn500Cd10	2.84F	5.37	M20Zn1 000Cd10	2.17F	5.42
M0Zn500Cd100	10.26E	53.77	M0Zn1 000Cd100	21.00A	57.34
M10Zn500Cd100	19.24AB	49.13	M10Zn1 000Cd100	16.09C	41.96
M20Zn500Cd100	18.24B	42.80	M20Zn1 000Cd100	13.56D	36.70

减少 Zn 污染的危害。而当 Zn 的浓度增高至 1 000 mg·kg⁻¹时,远远超过小麦致毒剂量,使其生理生化作用受到破坏,从而造成对 Cd 的吸收累积急剧降低,加之 Cd100 的致毒剂量的协同效应(表 4),更加剧了 Cd-Zn 复合污染的危害,致使 Zn1 000Cd100 处理中小麦籽粒的相对产量为 0.27,为所有处理中的最低量。这时 Cd、Zn 的含量与配比的影响超过猪厩肥本身的腐植酸络合效应与肥力效应。应用猪厩肥调控土壤 Cd-Zn 复合污染的试验结果说明,施用有机肥必须考虑污染水平、污染物土壤有效态含量、离子间浓

增加到 19.24 mg·kg⁻¹和 18.24 mg·kg⁻¹。施入猪厩肥处理与不施猪厩肥处理间差异极显著,但不同猪厩肥施用量处理间差异不显著。施入猪厩肥,有提高 Zn500Cd10 复合处理小麦籽粒 Cd 含量的趋势,但各处理间差异不显著。

从以上结果还可看出,Cd-Zn 复合污染土壤上,猪厩肥对 Cd 植物有效性的影响较 Cd 单一污染土壤上猪厩肥对 Cd 植物有效性的影响复杂,但总的效应是猪厩肥降低了高水平(1 000 mg·kg⁻¹)Zn 与 Cd 复合污染土壤上小麦籽粒中的 Cd 含量,而增加了低水平 Zn(500 mg·kg⁻¹)与 Cd 复合污染土壤上小麦籽粒中的 Cd 含量。虽然表 7 表明低水平 Zn(500 mg·kg⁻¹)处理中土壤有效态 Cd 随猪厩肥施用量增加有降低趋势(这里不包含有机络合态含量,下同),但不甚明显,而高水平(1 000 mg·kg⁻¹)Zn 处理中猪厩肥的增加,却使土壤有效态 Cd 含量明显降低,是造成小麦籽粒中的 Cd 含量降低的原因之一。猪厩肥本身的腐植酸络合效应也是造成上述结果的重要原因。表 6 表明,¹⁰⁹Cd、⁶⁵Zn 为复合体系共存与单一存在相比较,HA(FA)-⁶⁵Zn 络合物稳定常数与配位数有明显的提高,HA(FA)-¹⁰⁹Cd 络合稳定常数与配位数则明显降低。说明就一般情况而言,Cd-Zn 复合污染土壤上 Zn 的活性降低,而 Cd 的活性增加,进而增加小麦籽粒中 Cd 累积,则说明 Cd、Zn 复合存在时与单一离子存在时相比较,施用腐植酸将增加 Cd 污染的危害而

度比值、交互效应、有机肥的络合作用、络合物稳定性与肥力效应。

3 结论

在 Cd 单一污染的土壤中,小麦籽粒中 Cd 含量随外源 Cd 浓度的提高而增加。Cd-Zn 复合污染土壤上,小麦籽粒对 Cd 的吸收累积与外源 Cd、Zn 水平、比值、交互效应、土壤有效态 Cd 含量、土壤有机金属络合物的稳定性和猪厩肥的肥力有关。当外源 Zn/Cd 比值为 100/1、50/1 时,Zn 对 Cd 有拮抗作用,减少了

Cd 在小麦籽粒中的累积; 当土壤中 Zn/Cd 比值为 10/1、5/1 时, Zn 对 Cd 有协同作用, 促进了 Cd 在小麦籽粒中的累积。猪厩肥提高了 Cd 单一污染与 Zn500Cd100 复合污染土壤上小麦籽粒的 Cd 积累; 而降低了 Zn1 000Cd100 复合污染土壤上小麦籽粒 Cd 含量。用有机肥调控 Cd-Zn 复合污染必须考虑污染水平和离子间的浓度比值。

参考文献:

[1] 华 路, 陈世宝, 白玲玉, 等. 土壤腐植酸与 ¹⁰⁰Cd、⁶⁵Zn 及其复合存在的络合物稳定性研究[J]. 中国农业科学, 2001, **34**(2).

[2] 环境保护局环境监测分析方法编写组. 环境监测分析方法[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1986.

[3] Tessier A, Campbell P G C, and Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals[J]. *Anal Chem*, 1979, **51**: 844-851.

[4] 李森林, 王焕校, 等. 凤眼莲中 Zn 对 Cd 的拮抗作用[J]. 环境科学学报, 1990, **10**(2): 249-254.

[5] 贺建群, 杨居荣, 等. 重金属及其交互作用对重金属含量的影响[J]. 生态学杂志, 1992, **11**(4): 5-10.

[6] Dudka S, Effect of elevated concentrations of Cd and Zn in soil on spring wheat yield and the metal contents of the plants[J]. *Water Air and Soil*

Pollution, 1994, **76**: 333-341.

[7] 许嘉琳, 杨居荣, 等. 陆地生态系统中的重金属[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1995. 147-153.

[8] Kim S J and Chang A C Relative Concentrations of Cadmium and Zinc in Tissue of Selected Food Plants Grown on Sludge-Treated Soils[J]. *Environ Qual*, 1988, **17**(4): 568-573.

[9] 宋 菲, 郭玉文, 等. 土壤中重金属 Cd、Zn、Pb 复合污染的研究[J]. 环境科学学报, 1996, **16**(4): 431-435.

[10] 游植麟. 受 Cd 污染土壤增施 P、Zn 对水稻吸 Cd 的影响[J]. 农业环境保护, 1993, **12**(3): 143-144.

[11] 夏增禄, 穆从如, 等. Cd、Zn、Pb 及其相互作用对烟草、小麦的影响[J]. 生态学报, **4**(3): 230-234.

[12] 胡荣梅译. 为保证环境质量、人畜健康进行的土壤化学监测[J]. 土壤学进展, 1977, **6**: 19-43.

[13] 窦 森, 陈恩凤, 等. 施用有机肥料对土壤胡敏酸结构特征的影响——胡敏酸的光学性质[J]. 土壤学报, 1995, **2**(1): 421-428.

[14] 王旭东, 张一平. 不同施肥条件下土壤胡敏酸分级变异及性质的研究[J]. 土壤学报, 1998, **35**(3): 404-411.

[15] 孙 羲. 植物营养化学与农业生产[M]. 土壤的合理利用和培肥(下册). 南京: 中国土壤学会, 1983. 165-168.

[16] 刘 铮, 等. 微量元素的农业化学[M]. 北京: 农业出版社, 1991. 198-223.

[17] 熊礼明. 施肥与植物的重金属吸收[J]. 农业环境保护, 1993, **12**(5): 217-222.

中国自然科学学术期刊显示度排名表——《农业环境保护》列入环境科学类前 10 名

综合类		数学类		地质类		生物类		技术科学类	
期刊名称	位次	期刊名称	位次	期刊名称	位次	期刊名称	位次	期刊名称	位次
中国科学	1	Acta Math Sin New Ser	1	地球物理学报	1	植物学报	1	金属学报	1
科学通报	2	数学年报	2	第四纪研究	2	遗传学报	2	分析试验室	2
自然科学进展	3	计算数学	3	地质学报	3	生物多样性	3	摩擦学学报	3
控制与决策	4	Chin Ann Math B	4	地理学报	4	植物生态学报	4	无机材料学报	4
中山大学学报	5	J Comput Math	5	矿床地质	5	植物生理学报	5	电力系统自动化	5
武汉大学学报	6	应用数学学报	6	岩石学报	6	中国生物化学与分子生物学报	6	计算机学报	6
北京大学学报	7	数学年刊. A	7	地质论评	7	生物化学与生物物理学报	7	电子学报	7
北京师范大学学报	8	系统科学与数学	8	地学前缘	8	生物化学与生物物理进展	8	中国稀土学报	8
南京大学学报	9	系统工程学报	9	地球化学	9	生物工程学报	9	软件学报	9
清华大学学报	10	数学进展	10	气象学报	10	实验生物学报	10	中国有色金属学报	10
物理类		化学类		农林科学类		医药卫生类		环境科学类	
期刊名称	位次	期刊名称	位次	期刊名称	位次	期刊名称	位次	期刊名称	位次
Chin Phys Lett	1	高等学校化学学报	1	中国农业科学	1	中国药理学报	1	生态学报	1
物理学报	2	分析化学	2	作物学报	2	药学报	2	环境科学进展	2
力学学报	3	化学进展	3	林业科学	3	中华医学杂志	3	应用生态学报	3
光谱学与光谱分析	4	化学学报	4	土壤学报	4	病毒学报	4	环境科学	4
Commun Theor Phys	5	催化学报	5	植物病理学报	5	中华微生物学和免疫学杂志	5	生态学杂志	5
物理学进展	6	高分子学报	6	园艺学报	6	中华检验医学杂志	6	中国环境科学	6
光学学报	7	化学通报	7	中国水稻科学	7	中华心血管病杂志	7	环境科学学报	7
力学学报	8	物理化学学报	8	水产学报	8	中华结核和呼吸杂志	8	环境化学	8
岩石力学与工程学报	9	无机化学学报	9	北京林业大学学报	9	中华肿瘤杂志	9	自然灾害学报	9
高能物理与核物理	10	色谱	10	植物保护学报	10	中草药	10	农业环境保护	10