

铁盐絮凝剂与金属镉对小麦种子发芽与根伸长的毒性效应

李 威¹, 周启星^{1,2}, 华 涛^{1,3}

(1.南开大学环境科学与工程学院, 天津 300071; 2. 中国科学院沈阳应用生态研究所 中国科学院陆地生态过程重点实验室, 辽宁沈阳 110016; 3.天津市城市生态环境修复与污染防治重点实验室, 天津 300457)

摘要:采用种子发芽和根伸长抑制的陆生生态毒理方法,对铁盐絮凝剂(PFC、PFS、FC)和镉以及其联合生态效应进行了研究。结果表明,小麦种子的发芽抑制率和聚合氯化铁、聚合硫酸铁、三氯化铁和镉的浓度呈正相关关系,半数抑制浓度分别为 7 892.99、4 676.15、1 959.85 mg·L⁻¹ 和 1 183.26 mg·L⁻¹。小麦根伸长抑制率和聚合氯化铁、聚合硫酸铁、三氯化铁和镉的浓度呈显著正相关关系,半数抑制浓度分别为 1 552.64、1 234.88、1 336.32 mg·L⁻¹ 和 115.69 mg·L⁻¹;在相同条件下,小麦根长的抑制率要远大于其对小麦的发芽抑制率,因此小麦根伸长可以作为评价铁盐絮凝剂和镉的生态毒性效应的一个较敏感的指标;采用等毒性溶液法研究了铁盐絮凝剂和镉的联合毒性效应,其结果均表现为拮抗效应。

关键词:絮凝剂;生态毒性;种子发芽;根伸长;抑制率

中图分类号: X503.231 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-2043(2008)02-0420-05

Toxic Effects of Iron-based Flocculants and Cadmium on Seed Germination and Root Elongation of Wheat

LI Wei¹, ZHOU Qi-xing^{1,2}, HUA Tao^{1,3}

(1. College of Environmental Science and Engineering, Nankai University, Tianjin 300071, China; 2. Key Laboratory of Terrestrial Ecological Process, Institute of Applied Ecology, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China; 3. Tianjin Key Laboratory of Environmental Remediation and Pollution Control, Tianjin 200457, China)

Abstract: By using the terrestrial ecotoxicological methods of seed germination and root elongation, the single and combined ecotoxicological effects of iron-based flocculants (PFC, PFS and FC) and cadmium on wheat (*Triticum aestivum*) were studied. The results showed that there were correlations between the concentrations of PFC, PFS, FC, cadmium and the inhibitory rate of seed germination, and the IC₅₀ were 7 892.99 mg·L⁻¹, 4 676.15 mg·L⁻¹, 1 959.85 mg·L⁻¹ and 1 183.26 mg·L⁻¹ respectively. There were significantly correlations between the concentration of PFC, PFS, FC, cadmium and the inhibitory of root elongation, and the IC₅₀ were 1 552.64 mg·L⁻¹, 1 234.88 mg·L⁻¹, 1 336.32 mg·L⁻¹ and 115.69 mg·L⁻¹ respectively. Under the same conditions, the root elongation was far more inhibited than the seed germination, so root elongation can be recommended as a sensitive indicator to assess ecotoxicity of iron-based flocculants and Cd. Using the toxic unit method, the combined toxicities of PFC-Cd, PFS-Cd and FC-Cd on wheat seed were also studied and the results all showed antagonism.

Keywords: flocculant; ecotoxicology; seed germination; root elongation; inhibitory rate

絮凝过程既是最古老的水质净化处理方法,又是当今众多水处理工艺技术中应用最广泛、最普通的单元操作工艺技术。絮凝过程作为众多处理工艺流程中不可缺少的前置关键环节,其效果的好坏往往决定后续工艺流程的运行工况、最终出水质量和成本费用,因此始终是水处理工程中重要的研发领域,同时,由

于它具有经济、简便等优点,也是国内外水处理领域最常用的方法^[1]。目前我国每年的废水排放量约 365 亿 t,年处理量仅 100 亿 t,处理率不足 1/3。世界水处理市场中,包括聚铁在内的无机絮凝剂已占有 3/4 以上的市场份额。业内人士预计今后几年国内水处理剂的生产将有较快的发展,年需求量将达到 30 万 t 左右,其中絮凝剂的需求量为 18 万 t。常用的絮凝剂有铝盐絮凝剂、铁盐絮凝剂和高分子絮凝剂。由于絮凝剂在水处理中的广泛应用以及经过絮凝剂处理后的污泥被应用于农田,絮凝剂的生态安全问题引起了人

收稿日期:2007-04-29

基金项目:中国科学院陆地生态过程重点实验室资助项目

作者简介:李 威(1982—),女,硕士研究生,主要研究方向为污染控制生态化学、水处理技术。E-mail:wei1103@mail.nankai.edu.cn

通讯联系人:周启星

们的关注,有关铝盐絮凝剂和高分子絮凝剂单体的毒性已有较多报道^[2,3]。常用的铁盐絮凝剂主要包括三氯化铁、聚合硫酸铁和聚合氯化铁,这些铁盐絮凝剂相对于铝盐絮凝剂,残留量小、生态毒性小,因而关于这些铁盐絮凝剂的生态影响数据目前还鲜有报道。

另一方面,重金属镉广泛应用于电镀、汽车及航空、颜料、油漆、印刷等行业中,因此,多种工业废水中都含有重金属镉。而无论从毒性还是从蓄积作用来看,工业废水中的镉都是污染水生环境、威胁人类健康的金属元素^[4]。由此可知,采用铁盐絮凝剂处理的废水中极有可能含有重金属镉。另一方面,镉土壤污染情况也比较严重,据统计,我国镉污染的土壤面积约1.4万 hm^2 ^[5]。而污水经过处理后,出水中可能含有残留的铁盐絮凝剂,一旦排入受到镉污染的土壤或者进入富集了镉的环境,就会形成铁盐絮凝剂和镉的复合污染,需要对铁盐絮凝剂和镉之间的联合生态效应进行研究。目前却尚未见到此类报道。

1 材料与方法

1.1 供试材料和主要仪器设备

供试种子为小麦(*Triticum aestivum*)种子,品种为春小麦品系02K-53-12,由天津农科院研究所提供。供试试剂为:各种含铁无机絮凝剂,包括聚合氯化铁(PFC)、聚合硫酸铁(PFS)和三氯化铁(FC),市售液态工业产品;氯化镉($\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$),分析纯。主要仪器设备涉及恒温培养箱、90 mm直径玻璃培养皿以及无灰定性滤纸等。

1.2 小麦发芽和根伸长预试验

目前已建立的高等植物毒性试验方法有3种:根伸长试验、种子发芽试验和早期植物幼苗生长试验^[6,7]。依据参考文献^[8],分别将聚合氯化铁、聚合硫酸铁和三氯化铁以及氯化镉按几何级数配成溶液,采用9 cm培养皿,内铺两层滤纸,预先加入5 mL相应浓度的供试物质溶液,选择大小均匀的小麦种子用2% H_2O_2 消毒15 min,自来水、蒸馏水分别冲洗3次,每皿15粒均匀摆放在滤纸上,培养皿加盖后置于25℃培养箱恒温培养,确定铁盐絮凝剂和镉对小麦种子的根伸长抑制率区间为10%~50%的浓度。

1.3 小麦发芽和根伸长正式试验

根据预试验结果,在根伸长抑制率为10%~50%的浓度范围内,设置6个不同处理浓度梯度。试验设3个平行。在与预试验相同的条件下进行小麦种子发芽和根伸长培养试验。当对照组发芽率>65%、根长

达到20 mm时,终止试验。对种子发芽进行计数,种子发芽标准为芽长>3 mm。根长测量时选取最长根长的主根。

1.4 联合毒性试验

根据单一毒性试验结果,按等毒性溶液法进行联合毒性试验。每次试验取一个对照组及6个试验组,各组浓度设置为(A-B):1个毒性单位A;0.8个毒性单位A加0.2个毒性单位B;0.6个毒性单位A加0.4个毒性单位B;0.4个毒性单位A加0.6个毒性单位B;0.2个毒性单位A加0.8个毒性单位B;1个毒性B(1个毒性单位为受试化学物对小麦种子根伸长抑制率为50%的浓度)。根据试验结果绘制浓度-抑制率曲线分析确定各因子之间联合作用的类型。

1.5 数据分析

采用SPSS数据分析软件分析。

2 结果与讨论

2.1 铁盐絮凝剂和镉对小麦根伸长的单一抑制效应

以小麦根伸长抑制率的概率单位对3种常用的铁盐絮凝剂(PFC、FC、PFS)和镉的浓度对数作图1可见,小麦根伸长抑制率与PFC、FC、PFS和镉的剂量均呈显著正相关关系,且均呈线性相关。将结果用SPSS统计软件按概率单位法^[9]进行分析,得到结果如表1。其中,与镉相比,3种常用的铁盐絮凝剂对小麦根伸长的半数抑制浓度要高,不过它们之间差别不大,这4种化学物质对小麦根伸长的抑制程度大小为:镉>聚合硫酸铁>三氯化铁>聚合氯化铁。

镉对小麦根伸长的抑制效应较强,在投加剂量为 $15 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,镉对小麦根伸长的抑制率为15%。当投加剂量增加到 $80 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,镉对小麦根伸长的抑制率就可达到39.5%,可达到铁盐絮凝剂对小麦根伸长抑制程度的10多倍。有研究表明^[10,11],镉对根系有直接毒害作用,它可以通过钙的通道迅速进入细胞,从而降低根系活力,干扰根的细胞分裂,抑制根系生长发育。

投加铁盐絮凝剂后,在低剂量时(PFC < $530 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, FC < $460 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, PFS < $460 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$),小麦的根略带黄色,这个现象可能和絮凝剂颜色有关,但是在高剂量条件下(PFC > $720 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, FC > $610 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, PFS > $610 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$),小麦根尖呈明显黄色,且小麦的根明显变细,可见絮凝剂导致了水分和养分传输障碍^[12]。

聚合氯化铁对小麦根伸长的抑制小于聚合硫酸铁和三氯化铁,在投加剂量为 $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,聚合氯

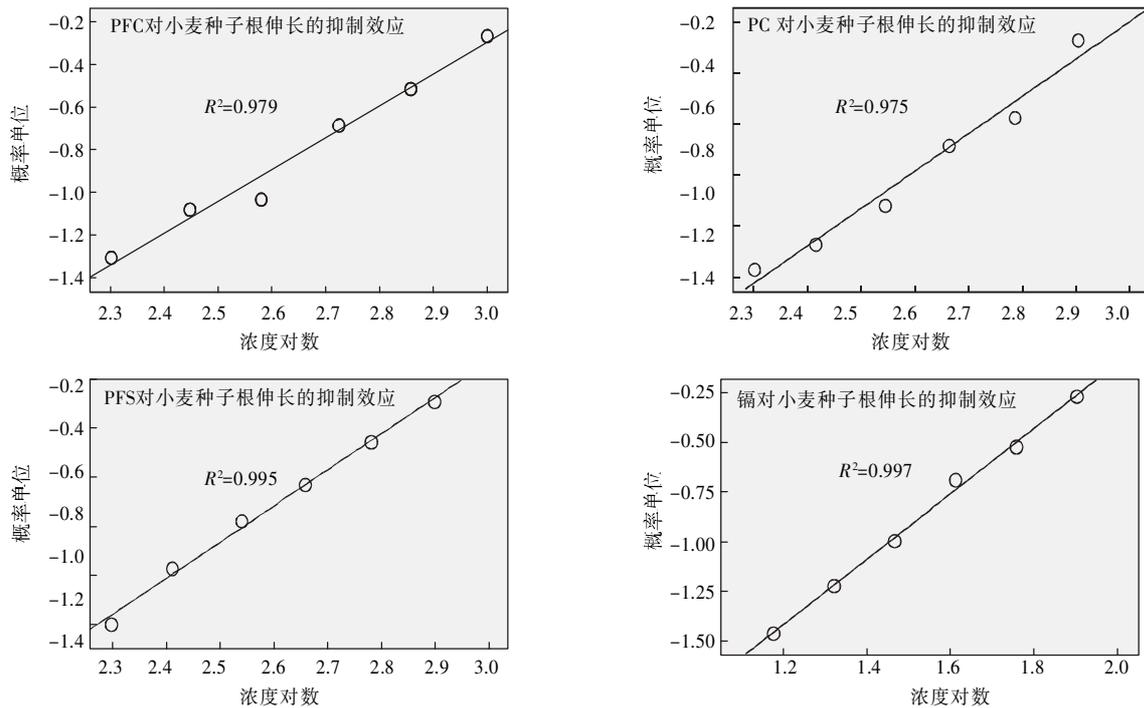


图 1 PFC、FC、PFS 和镉对小麦根长的抑制效应

Figure 1 Inhibitory effects of PFC, FC, PFS and cadmium on root elongation of wheat

化铁对小麦根伸长的抑制率为 9.6%，聚合硫酸铁对根伸长的抑制率为 11.4%，三氯化铁对根伸长的抑制率为 12.1%。当聚合氯化铁剂量为 $1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时，其对小麦的抑制率为 39.5%，而当三氯化铁和聚合硫酸铁的剂量为 $800 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时，小麦根伸长的抑制率已达到 38.7% 和 39.3%。三氯化铁对小麦根伸长的影响小于聚合硫酸铁，这种差异可能是由絮凝剂的聚合度和离子不同造成的。聚合氯化铁和聚合硫酸铁属于高分子化合物，其聚合度较高，分子越大，越不易穿过细胞膜进入细胞。另一方面，氯离子和硫酸根离子也对小麦根伸长产生了不同的效应。硫酸根离子是酸雨的主要成分，童贯和^[3]指出酸雨致酸土壤使小麦根系细胞中线粒体受到伤害或解体，氧化磷酸化解偶联，导致根系活力下降，根系吸收功能下降。而且，酸雨致酸土壤对小麦幼苗根系的直接伤害大于对茎叶的间接伤害，这充分说明了硫酸根离子对小麦根伸长的毒性。

2.2 铁盐混凝剂和镉对小麦种子发芽的单一抑制效应

以小麦发芽抑制率的概率单位对 3 种常用的铁盐絮凝剂 (PFC、FC、PFS) 和镉的浓度对数作图 2 可见，小麦发芽抑制率与 PFC、FC、PFS 和镉的剂量均呈正相关关系，且均呈线性相关。将结果用 SPSS 统计软件按概率单位法进行分析，得到结果如表 2。其中，3 种常用的铁盐絮凝剂对小麦种子发芽的半数抑制浓度之间差异较大，三氯化铁对小麦种子发芽的半数抑制浓度几乎接近于镉处理。这 4 种化学物质对小麦种子发芽的抑制程度为：镉 > 三氯化铁 > 聚合硫酸铁 > 聚合氯化铁。

镉可以明显抑制小麦种子发芽。当镉的投加剂量为 $15 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时，其对小麦种子发芽的抑制率为 1.7%；当镉的投加剂量增加到 $80 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时，其对小麦种子发芽的抑制率为 10.1%。可见，小麦种子发芽抑制率随着镉浓度的增大而增强。这和李子芳等^[4]的研究相

表 1 铁盐絮凝剂和镉对小麦根伸长的抑制效应

Table 1 Inhibitory effect of Fe-based flocculants and cadmium on elongation of wheat

受试化学物	$\text{IC}_{50}/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	95%置信限	线性回归方程	相关系数(R^2)
聚合氯化铁	1 552.64	1 219.52~2 252.36	$Y = -4.814 + 1.509 X$	0.979
三氯化铁	1 336.32	949.68~2 716.62	$Y = -4.668 + 1.493 X$	0.975
聚合硫酸铁	1 234.88	893.22~2 408.64	$Y = -4.550 + 1.472 X$	0.995
镉	115.69	100.14~243.23	$Y = -3.382 + 1.639 X$	0.997

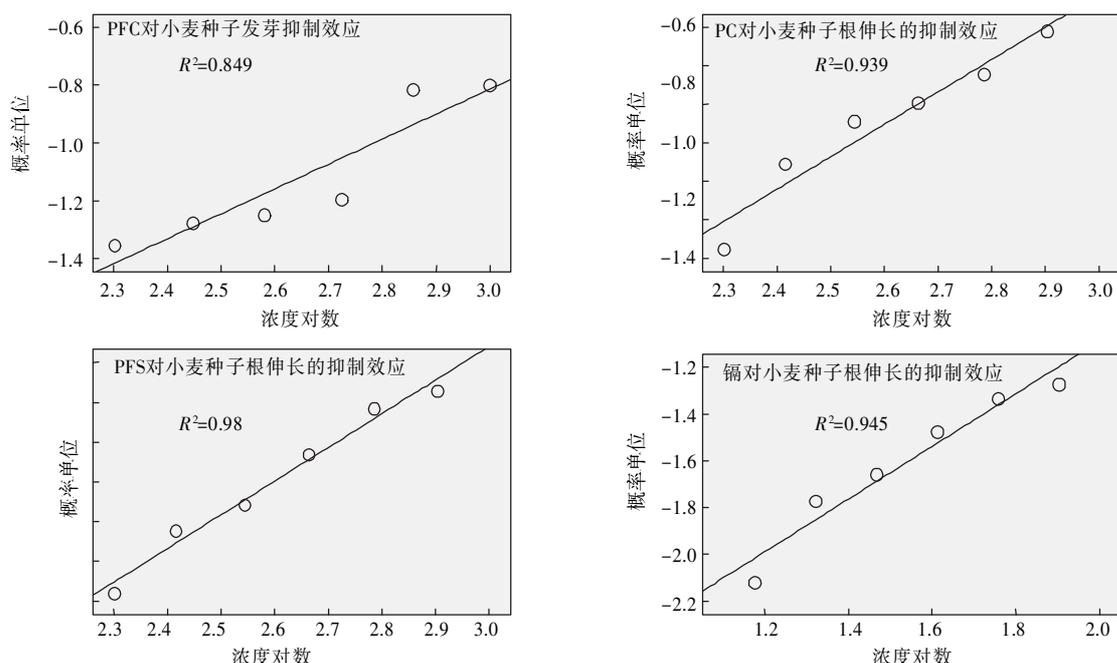


图 2 PFC、FC、PFS 和镉对小麦发芽的抑制效应

Figure 2 Inhibitory effect of PFC, FC, PFS and cadmium on seed germination of wheat

一致。镉对小麦种子发芽抑制率大于铁盐絮凝剂对小麦种子的发芽抑制率,这可能是因为镉很容易进入细胞,阻碍其他元素的吸收,且镉可以影响小麦种子酶如淀粉酶的活力,使其不能为种子萌发提供能量^[15,16]。

铁盐絮凝剂中三氯化铁对小麦种子发芽抑制最强,其次为聚合硫酸铁,然后是聚合氯化铁。这和 3 种絮凝剂对小麦根伸长的抑制效应有所不同。另一方面,铁盐絮凝剂和镉对小麦根伸长的抑制率远大于对小麦种子发芽抑制率,如镉的投加剂量分别为 15、20.96、29.3、40.95、57.24、80 mg·L⁻¹ 时,其对小麦根伸长的抑制率分别为 7.19%、11.11%、16.01%、24.51%、30.06%、39.5%;而对小麦芽长的抑制率则分别为 1.7%、3.81%、4.86%、6.98%、9.09%、10.1%。而且,小麦根伸长抑制率与 PFC、FC、PFS 和镉的相关性(表 1)普遍比小麦种子发芽抑制率与 PFC、FC、PFS 和镉的相关性(表 2)要好。这一结果很可能与种子发芽和根生长过程有关。种子发芽除了从生长基质中摄取必需养分外,还可从胚内获得养分供应。根生长的全过

程受生长基质直接影响,对生长基质的污染更敏感。这与 Kjaer^[17]的研究结果相似。

2.3 铁盐絮凝剂和镉的联合毒性效应

含镉废水通常采用化学法、物理化学法和生物法来处理^[18],一般不通过添加无机盐絮凝剂进行处理,但是由于镉普遍存在于各行各业的废水中,因此处理水的过程中将不可避免出现镉与铁(或铝)的共存和复合污染。关于镉与铝的联合毒性已有文献报道。Muller 和 Wilhelm^[19]研究了大鼠肝细胞中镉的效应以及和铝的相互作用,指出铝对肝细胞存在低毒,且铝可以部分防止镉导致的谷胱甘肽酶的减少和乳酸脱氢酶的产生,但铝并不能阻止镉对细胞膜的损害。Guo 等^[20]指出了镉和铝可对大麦苗产生协同毒性作用,使大麦发芽率、根长、干重和叶绿素含量受到明显抑制,叶片和根中的 SOD 和 POD 酶都显著增加。而关于镉和铁的联合效应的文献报道还很少见。

由于小麦根生长完全受生长基质影响,小麦根伸长抑制率是一个较为敏感的指标^[21]。所以联合毒性实

表 2 铁盐絮凝剂和镉对小麦发芽的抑制效应

Table 2 Inhibitory effect of Fe-based flocculant and cadmium on germination of wheat

受试化学物	IC ₅₀ /mg·L ⁻¹	95%置信限	线性回归方程	相关系数(R ²)
聚合氯化铁	7 892.99	2 692.62~560 984.38	$Y = -3.480 + 0.893X$	0.849
三氯化铁	1 959.85	1 252.63~5 393.71	$Y = -5.210 + 1.583X$	0.939
聚合硫酸铁	4 676.15	1 714.48~781 611.09	$Y = -3.079 + 0.839X$	0.98
镉	1 183.26	303.86~801 231.41	$Y = -3.203 + 1.042X$	0.945

实验考虑对小麦根伸长的抑制效应,实验结果如图 3 所示。各组毒性单位相同,都为 1 个单位,但除 1.0 : 0.0 和 0.0 : 1.0 组对小麦根伸长的抑制率为 50%外,其他组对小麦根伸长的抑制率都小于 50%。实验结果表明,PFC-Cd、FC-Cd、PFS-Cd 对小麦根伸长的抑制效应均表现为拮抗作用。

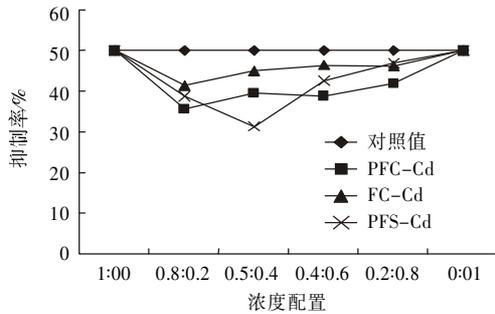


图 3 PFC-Cd、FC-Cd、PFS-Cd 的联合作用对小麦根伸长的抑制效应

Figure 3 Joint inhibitory effects of PFC-Cd, FC-Cd, PFS-Cd on root elongation of wheat

关于镉与其他重金属之间对生物的联合作用表现为拮抗的例子很多,如 Cd-Se, Cd-Zn, Cu-Cd^[22]和 Cd-Hg^[23]等。但关于重金属拮抗机理报道很少,这主要由于机理相当复杂,研究具有很大的难度。铁盐絮凝剂与镉对小麦具有拮抗效应,其原因可能为铁含量的升高能抑制镉的吸收,从而减少对小麦种子的伤害^[24]。具体的拮抗机理还有待进一步研究。

3 结论

(1) 3 种铁盐絮凝剂对小麦发芽抑制率从高到低依次为三氯化铁 > 聚合硫酸铁 > 聚合氯化铁,对小麦根伸长抑制率从高到低为聚合硫酸铁 > 三氯化铁 > 聚合氯化铁,因此可认为聚合氯化铁是生态安全性最高的铁盐絮凝剂。

(2) 铁盐絮凝剂和镉对小麦根伸长的抑制程度要远大于对小麦种子发芽抑制率的程度,因此小麦根伸长可以作为评价铁盐絮凝剂和镉的生态毒性效应的一个较敏感的指标。

(3) 采用等毒性溶液法对 PFC-Cd、PFS-Cd、FC-Cd 的联合生态效应进行研究,确定其联合效应均表现为拮抗作用,其具体的作用机理还有待进一步研究。

参考文献:

[1] 李 强, 张晓霞, 胡星琪. 絮凝剂的研究现状及其应用前景[J]. 化工时刊, 2005, 19(11): 42-47.

- [2] 崔蕴霞, 肖 锦. 铝盐絮凝剂及其环境效应[J]. 环境污染与防治, 1998, 20(3): 39-41.
- [3] 李朝晖. 注意选择饮用水处理用聚丙烯酰胺[J]. 给水排水, 2004, 30(10): 42-43.
- [4] 陈延君, 赵勇胜, 景体淞, 等. 镉和酚对多刺裸腹蚤的联合毒性实验[J]. 重庆环境科学, 2003, 25(10): 10-32.
- [5] 杜瑞英, 聂呈荣, 林初夏, 等. 镉污染土壤对潜在能源作物生长的影响[J]. 生态环境, 2006, 15(4): 735-738.
- [6] Gong P, Wilke B M, Strozzi E, et al. Evaluation and refinement of a continuous seed germination and early seedling growth test for the use in the eco-toxicological assessment of soils[J]. *Chemosphere*, 2001, 44: 491-500.
- [7] Ince N H, Dirilgen I G, Tezcanli A G, et al. Assessment of toxic interactions of heavy metals in binary mixtures: A statistical approach[J]. *Arch Environ Contam Toxicol*, 1999, 36: 365-372.
- [8] 张凯松, 周启星. 中性环境中铝盐絮凝剂对典型作物的生态毒性效应[J]. 应用生态学报, 2005, 16(11): 2173-2177.
- [9] 惠秀娟. 环境毒理学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003. 266-269.
- [10] 张 玲, 李俊梅, 王焕校. 镉胁迫下小麦根系的生理生态变化[J]. 土壤通报, 2002, 33(1): 61-65.
- [11] Tamas L, Durcekova K, Haluskova L, et al. Rhizosphere localized cationic peroxidase from barley roots is strongly activated by cadmium and correlated with root growth inhibition[J]. *Chemosphere*, 2007, 66: 1292-1300.
- [12] 宋玉芳, 周启星, 宋雪英, 等. 菲和芘对土壤中植物根伸长抑制的生态毒性效应[J]. 生态学杂志, 2003, 22(5): 6-9.
- [13] 童贯和. 模拟酸雨致酸土壤对小麦幼苗生长发育的影响[J]. 农村生态环境, 2005, 21(1): 47-50.
- [14] 李子芳, 刘惠芬, 熊肖霞, 等. 镉胁迫对小麦种子萌发幼苗生长及生理生化特性的影响[J]. 农业环境科学学报, 2005, 24(S1): 17-20.
- [15] Das P, Samantaray S, Rout G R. Studies on cadmium in higher plants[J]. *Environ Pollut*, 1997, 98: 29-36.
- [16] 马晓春, 赵立新, 李家玲. 镉对小麦发芽率及淀粉酶活力的影响[J]. 环境保护科学, 1997, 23(6): 27-29.
- [17] Kjaer C, Pedersen N, Elmegaard N. Effects of soil copper on black bindweed (*Fallopia convovulus*) in the laboratory and in the field [J]. *Arch Environ Contam Toxicol*, 1998, 35: 14-19.
- [18] 王 璞, 闵小波, 柴立元. 含镉废水处理现状及生物处理技术的进展[J]. 工业安全与环保, 2006, 32(8): 14-17.
- [19] Muller L, Wilhelm M. Effects of cadmium in rat hepatocytes: Interaction with aluminum[J]. *Toxicology*, 1987, 44(2): 193-201.
- [20] Guo T R, Zhang G P, Zhang Y H. Physiological changes in barley plants under combined toxicity of aluminum, copper and cadmium[J]. *Colloids and Surfaces B Biointerfaces*, In press.
- [21] An Y J. Soil ecotoxicity assessment using cadmium sensitive plants[J]. *Environ Pollut*, 2004, 127: 21-26.
- [22] 况琪军, 夏宜琮, 惠 阳. 重金属对藻类的致毒效应[J]. 水生生物学报, 1996, 20(3): 277-283.
- [23] 隋国斌, 杨 凤, 孙丕海, 等. 铅、镉、汞对皱纹盘幼鲍的急性毒性试验[J]. 大连水产学院学报, 1999, 14(1): 22-26.
- [24] 李花粉, 郑志宇, 张福锁, 等. 铁对小麦吸收不同形态镉的影响[J]. 生态学报, 1999, 19(2): 170-173.