

土壤-水稻系统 Cd-Zn 的复合 污染及其衡量指标的研究

周启星

(浙江农业大学, 杭州 310029)

高拯民

(中国科学院应用生态研究所, 沈阳 110015)

摘 要

重金属 Cd 和 Zn 作为复合体对土壤-水稻系统的污染时有发生, 为此, 作者采用盆栽试验方法对这一重要问题作了深入细致的研究。结果表明, Cd-Zn 作为复合体和 Cd (或 Zn) 作为单体对土壤-水稻系统的污染之间有着一定的差异, 它具体表现在对水稻生物产量和糙米中 Cd 与 Zn 的浓度的影响以及水稻生物产量与糙米 Zn/Cd 比值的指数对数值之间的相关程度等三个方面, 并由此推导出衡量土壤-水稻系统 Cd-Zn 复合污染发生及其严重程度的简化数学模型。应用这一数学模型计算表明, 在 Cd-Zn 复合污染发生的盆栽试验条件下土壤 Cd 和 Zn 的最大允许浓度分别依次为 1.0 和 400mg/kg, 这可以作为棕壤性水稻土 Cd 和 Zn 环境质量标准制定的依据。

关键词 土壤-水稻系统, Cd-Zn 复合体, 污染

Cd 常作为 Zn 的伴生组份而存在于自然环境中, 由此 Cd 和 Zn 常作为复合体对生物发生联合作用^[5,6]。在土壤中, Cd-Zn 作为复合体对土壤元素化学性质的影响, 已被土壤学家们所阐明^[6-8]。由于认识上的原因, 一些学者对土壤中的 Cd 或 Zn 作为单因子对水稻的污染效应作了研究^[4,6], 并得到了一些有参考价值的结论。

但是, Cd-Zn 作为复合体对土壤生物连续体的污染至今仍是一个没有弄清楚的前沿研究课题^[2,3]。本研究针对这一现状, 解决这样两个尚待弄明白的难题: (1) Cd-Zn 作为复合体与 Cd (或 Zn) 作为单因子对土壤-水稻系统的污染之间存在哪些差异; (2) 如何用定量指标衡量复合污染的发生及其严重程度。

一、材料和方法

(一) 材料

供试土壤为棕壤性水稻土 (0-20cm), 采自辽宁省沈阳市郊十里河。试验投加的污染物形态为:

$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ 和 $CdCl_2 \cdot \frac{5}{2} H_2O$, 其 Cd 和 Zn 浓度见表 1。这一试验设计是参照单因子 (Cd 或 Zn)

试验该两元素对水稻生长发育和籽实累积超标产生轻度、中度和严重危害以及沈阳市郊(包括张士沟)

区)土壤和植物中 Cd 和 Zn 含量水平¹⁾而选取的。

表 1 盆栽试验土壤中投加污染物的浓度 (mg/kg)¹⁾

Table 1 The concentrations of contaminants added into the tested soil in the pot experiment (mg/kg)

处 理 Treatment	水 平 Level					
	1	2	3	4	5	6
(1) Cd	0.0	0.5	1.0	1.5	2.0	3.0
Zn	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
(2) Cd	0.0	0.5	1.0	1.5	2.0	3.0
Zn	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
(3) Cd	0.0	0.5	1.0	1.5	2.0	3.0
Zn	200.0	200.0	200.0	200.0	200.0	200.0
(4) Cd	0.0	0.5	1.0	1.5	2.0	3.0
Zn	400.0	400.0	400.0	400.0	400.0	400.0

1) 在此没有计入土壤中原有的 Cd 和 Zn 浓度,它们分别为 0.18 和 46.65mg/kg。

(二) 方法

采回的棕壤性水稻土表土经室外晾干、充分混匀和去除石块后,分别称取 5kg 土壤于塑料薄膜上,按表 1 的处理加入一定数量的 Cd 和 Zn 的化合物及 2.0g(NH₄)₂SO₄ 和 1.0gK₂HPO₄·3H₂O 作为基肥。这三种化学物质与土壤充分拌匀后,各自装入洗净且晾干的试验盆内。该试验共有 24 个处理,每一处理重复 3 次。

用沉淀过的自来水浸泡盆内土壤过夜,使其成为水田环境后,插上长势大小一致且无病害的水稻秧苗。每盆 2 株,每株 5 棵苗。然后,边管理,边观察水稻生长发育情况。其中,在管理过程中,一定要注意用人工方法捕去害虫,切忌喷施农药,以避免农药污染所带来的实验误差。待水稻成熟后,收获其籽实,并晾在室内让其自然风干。称取风干籽实重量作为水稻的生物产量。风干籽实再经实验室脱粒,可得糙米。采用浓 HNO₃-浓 HClO₄ 消解糙米样品后,用原子吸收分光光度计(日立 180-80 型)测得糙米中 Cd 和 Zn 的含量。

二、结果和讨论

(一) 对水稻生物产量的影响

观察表明,Cd-Zn 作为复合体、Cd(或 Zn)作为单体和空白试验(未投加 Cd 和 Zn)三者对水稻的生长发育在宏观指标(如叶片色泽、株高、茎秆粗细和分蘖数等)上,没有表现出较为明显的差异。但是,在对以风干籽实重为基数的水稻生物产量的影响上,其中的不同点还是可见的。

从表 2(并结合表 1)可以看出,当土壤中只投加 Cd 时,水稻生物产量随着 Cd 投加浓度增加而下降;当 Cd 达到最大投加浓度时,水稻生物产量降到最低值。相应地,当土壤中只投加 Zn 时,水稻生物产量在 Zn 投加浓度 0—200mg/kg 范围内随 Zn 增加而增加,在 Zn 投加浓度 200—400mg/kg 范围内随 Zn 增加反而下降。当土壤中既投加 Cd、又投加 Zn 时,水稻在生物产量上的反应比较复杂:当土壤 Zn 投加浓度保持在 100 mg/kg 时,水稻生物产量随 Cd 投加浓度的增加而增加;当土壤 Zn 投加浓度保持在

表 2 试验条件下水稻的生物产量 (g)¹⁾

Table 2 Biological yields of rice under different experimental conditions (g)

处 理 Treatment	水 平 Level					
	1	2	3	4	5	6
(1)	43.00	43.81	43.27	43.01	42.73	42.40
(2)	46.38	47.26	47.43	47.90	48.24	48.01
(3)	47.88	49.23	47.25	46.07	45.10	44.05
(4)	47.40	45.47	43.92	43.19	43.00	42.44

1) 与表 1 相对应,生物产量是指水稻籽实风干重。

200 和 400mg/kg 时,水稻生物产量则随 Cd 投加浓度的上升而下降。造成这一差异的原因可能是,土壤-水稻系统中 Cd 和 Zn 的交互作用,在低 Zn 水平 (100mg/kg) 时对水稻增产表现为协同作用,在高 Zn 水平 (200 和 400mg/kg) 时表现为拮抗作用;也有可能是 Zn 的作用,加施一定数量的 Zn 有利于水稻增产,但当加入的 Zn 量超过一定浓度后反而对水稻有毒害作用。

表 2 还表明,该试验中水稻的生物产量达到最大值时,土壤 Cd 和 Zn 的投加浓度分别为 0.5 和 200mg/kg;相对水稻最高生物产量减产约 10% 时,土壤 Cd 和 Zn 的投加浓度分别为 1.0 和 400mg/kg。可见,若以相对最高生物产量减少 10% 为限,在 Cd 和 Zn 复合污染发生条件下,土壤中 Cd 和 Zn 的最大允许浓度可分别建议为 1.0 和 400 mg/kg。这可以作为供试土壤 Cd 和 Zn 环境质量标准的制定依据。不过,若以空白试验为准,当土壤中 Cd 和 Zn 的浓度分别为 1.0 和 400mg/kg 时,水稻生物产量并不是减少 10%,而是增加了 2.14%。无疑,若仅以水稻减产 10% 作为土壤环境质量标准制定的依据,其理由是不够充分的。

(二) 糙米中 Cd 和 Zn 的含量变化

研究表明,无论在 Cd 的单因子污染或是在 Cd-Zn 复合污染发生条件下,糙米中 Cd 的含量均随土壤中 Cd 投加浓度增加而增加(表 3)。不过,由于 Zn 的加入(对 Cd-Zn 复合污染而论),糙米中 Cd 含量增加的强度变大。而且,土壤 Zn 投加浓度越高,这种增加的趋势越为明显。也就是说,土壤中的 Zn 有促进水稻籽实累积 Cd 的机能。在这种意义上,我们可以推断,喷施 Zn 肥可能有利于水稻增产,但并不能减轻 Cd 对水稻的污染效应,即 Cd 在籽实中的累积强度。

相应地,不论在 Zn 单因子污染或 Cd-Zn 复合污染发生条件下,糙米中 Zn 的含量都是随土壤中 Zn 投加浓度增加而增加(亦见表 3)。所不同的是,由于 Cd 的作用,糙米中 Zn 含量的增加幅度变小,尤其在 Cd 投加浓度高时更为明显。这表明,Cd 有抑制水稻籽实累积 Zn 的功效。可见,Cd (或 Zn) 作为单体和 Cd-Zn 作为复合体对土壤-水稻系统的污染效应之间存在着一定的差异。

(三) 水稻生物产量和糙米 Zn/Cd 比值之间的关系

一般而论,籽实中污染物含量增加可能是导致水稻生物产量下降的原因之一。也就是说,水稻生物产量与糙米中的 Cd 和 Zn 含量(用 Zn/Cd 比表示)有一定的相关关系。

回归分析表明,在双因子(同时加 Cd 和 Zn)条件下,水稻生物产量 (y) 与糙米

表 3 试验条件下糙米中 Cd 和 Zn 的含量及 Zn/Cd 比值¹⁾
Table 3 Cd and Zn concentrations and Zn/Cd ratios of brown rice under the experimental conditions

处 理 Treatment	水 平 Level					
	1	2	3	4	5	6
Cd($\mu\text{g}/\text{kg}$):						
(1)	2.57	4.29	16.14	28.69	35.18	12.23
(2)	16.31	23.40	33.70	56.32	75.55	90.00
(3)	20.18	29.50	42.64	69.23	96.82	116.72
(4)	25.22	111.33	148.36	222.10	331.93	394.38
Zn(mg/kg):						
(1)	18.95	18.32	17.44	16.95	16.38	13.07
(2)	21.32	19.65	17.78	17.21	16.87	15.32
(3)	38.60	35.69	26.79	25.40	24.02	19.67
(4)	44.54	26.78	29.13	30.07	30.91	31.74
Zn/Cd:						
(1)	7374	4270	1081	591	466	310
(2)	1307	840	528	306	223	170
(3)	1913	1210	628	367	248	169
(4)	1766	241	196	135	93.1	80.5

1) 亦见表 1。

表 4 水稻生物产量 (y) 与糙米 Zn/Cd 比 (x_r) 之间的函数关系
Table 4 Functional relationships between the biological yields of rice and the Zn/Cd ratios of brown rice

加 Zn (mg/kg) Zn added	加 Cd (mg/kg) Cd added	相关方程 Correlation equation	相关系数(r) Correlation coefficient	显著性水平 (α) Significance level
0.0	0.0;0.5;1.0;1.5;2.0;3.0	$y = 39.20 + 0.51\ln x_r$	0.7481	0.10 (n = 6)
100.0	0.0;0.5;1.0;1.5;2.0;3.0	$y = 52.43 - 0.80\ln x_r$	-0.9437	0.01 (n = 6)
200.0	0.0;0.5;1.0;1.5;2.0;3.0	$y = 34.90 + 1.86\ln x_r$	0.9204	0.01 (n = 6)
400.0	0.0;0.5;1.0;1.5;2.0;3.0	$y = 33.68 + 2.01\ln x_r$	0.9230	0.01 (n = 6)
单因子 (Cd 或 Zn)		$y = 33.19 + 1.62\ln x_r$	0.5435	0.10 (n = 8)
双因子 (Cd-Zn)		$y = 33.78 + 2.17\ln x_r$	0.7708	<0.001 (n = 15)

Zn/Cd 比值(见表 4)的指数对数值 [ln(Zn/Cd)] 之间的线性相关程度很高,其显著性水平在 0.01 以下(见表 4);而在单因子(只投加 Cd 或只投加 Zn)条件下,水稻生物产量 (y) 与糙米 Zn/Cd 比值的指数对数值 [ln(Zn/Cd)] 之间的相关性较低,其显著性水平为 0.10 (亦见表 4)。可见,单因子与 Cd-Zn 复合污染之间的区别,还表现在水稻生物产量与糙米 Zn/Cd 比值的指数对数值之间的线性相关程度的不同。

(四) Cd-Zn 复合污染发生及其严重程度的衡量指标

研究已表明,Cd (或 Zn) 作为单体与 Cd-Zn 作为复合体对土壤-水稻系统的污染效应,主要表现在水稻的生物产量 (y) 和糙米中 Cd 和 Zn 含量(分别用 x_{Cd} 和 x_{Zn} 表示)的影响等方面。因此,Cd 和 Zn 对水稻的复合污染可用下述关系式表示:

$$P_d = f\left(\frac{x_{Cd} + k_1 x_{Zn}}{k_2 y}\right) \quad (1)$$

其中, P_d 为土壤-水稻系统的污染严重程度, k_1 和 k_2 为比例系数。

该关系式还说明了这样一个现象: 污染越为严重, 水稻生物产量越低, 糙米中 Cd 和 Zn 的含量则越高。在一般情况下, 当糙米中 Zn 含量大于 20mg/kg 时, 即表示该栽培水稻的土壤受到 Zn 的污染^[4,5,9]。在英国, 与土壤污染起始浓度相对应的水稻糙米含 Zn 量为 20mg/kg^[10]。相应地, 当糙米中含 Cd 大于 0.2mg/kg 时, 表明该土壤-水稻系统受到了 Cd 的污染^[5]。以此为参照, (1)式可改写为:

$$P_d = f\left[\frac{(x_{Cd} - 0.2) + k_1(x_{Zn} - 20)}{k_2 y}\right] \quad (2)$$

即

$$P_d = f[(x_{Cd} + k_1 x_{Zn} - 20k_1 - 0.2)/(k_2 y)] \quad (3)$$

对于土壤-水稻系统, 无论其发生 Cd 或 Zn 的污染, 它们通过食物链对人体健康都是有害的。也就是说, 水稻糙米的 Cd 和 Zn 污染在有害于人体健康的意义上同等重要^[11], 那么可以设 k_1 等于 1。当土壤-水稻系统发生 Cd-Zn 的复合污染时, 其对水稻生物产量的影响概率大致等于其对糙米中污染物含量的影响概率^[6], 于是可以设 $k_2 = 1$ 。在这样的条件下, 那么(3)式可改写为:

$$P_d = f[(x_{Cd} + x_{Zn} - 20.2)/y] \quad (4)$$

因此, 衡量 Cd 和 Zn 对水稻复合污染(发生及其严重程度)的最简单方程式为:

$$I_c = (x_{Cd} + x_{Zn} - 20.2)/y \quad (5)$$

如果对糙米中的 Cd 从严要求, 把方程(5)的边界条件定为:

$$\begin{cases} x_{Cd,0} = 0.0\text{mg/kg} \\ x_{Zn,0} = 20.0\text{mg/kg} \end{cases}$$

那么, (5)式可转化为:

$$\begin{cases} I_c = (x_{Cd} + x_{Zn} - 20.0)/y & (x_{Zn} \geq 20\text{mg/kg}) \\ I_c = x_{Cd}/y & (x_{Zn} < 20\text{mg/kg}) \end{cases} \quad (6)$$

$$\begin{cases} I_c = x_{Cd}/y & (x_{Zn} < 20\text{mg/kg}) \end{cases} \quad (7)$$

把表 2 和表 3 的数据代入(6)和(7)式, 可求得土壤-水稻系统 Cd-Zn 复合污染发生及其严重程度的指标(见表 5)。

表 5 土壤-水稻系统 Cd-Zn 复合污染发生及其严重程度的衡量指标

Table 5 Indexes of Cd-Zn combined pollution for the soil-rice systems

投加的 Zn 浓度 (mg/kg) Zn added	投加的 Cd 浓度 Cd added (mg/kg)				
	0.5	1.0	1.5	2.0	3.0
100.0	0.495	0.711	1.176	1.567	1.875
200.0	0.918	1.047	1.620	2.236	2.650
400.0	2.598	3.586	5.376	7.973	9.569

在许多国家, 糙米食品卫生标准为: 糙米含 Cd 0.2mg/kg 和含 Zn 30.0mg/kg^[5,10]。

若以此为参照,应用(6)和(7)式计算表明,土壤中 Cd 和 Zn 的最大允许浓度分别依次为 1.0mg/kg 和 400mg/kg,这与相对最高生物产量减产 10% 为依据所求得的结果相一致。可见,在 Cd 和 Zn 复合污染条件下,供试土壤 Cd 和 Zn 的环境质量基准定为 1.0 和 400mg/kg 是有一定科学依据的。与此相对应,即当供试土壤 Cd 和 Zn 的含量为 1.0 和 400mg/kg 时, $I_c = 3.586$ 。这表明,当 $I_c \geq 3.586$ 时,水稻产生的复合污染渐趋明显。

三、结 论

1. 土壤-水稻系统受到来自 Cd-Zn 的复合污染与受到 Cd (或 Zn) 的单因子污染之间存在着一定的差异。在试验条件下,主要表现为对水稻生物产量和糙米中的 Cd 与 Zn 含量的影响以及水稻生物产量与糙米的 Zn/Cd 比值的指数对数值之间的相关程度等方面。

2. 以上述差异作为衡量土壤-水稻系统复合污染发生及其严重程度的重要内容,通过建立相应的数学模型计算表明:(1) 当污染指数 $I_c \geq 3.586$ 时,土壤-水稻系统产生的复合污染趋于明显;(2) 在 Cd-Zn 复合污染发生的盆栽试验条件下,供试土壤 Cd 和 Zn 的最大允许浓度分别依次为 1.0 和 400mg/kg。

参 考 文 献

1. 高拯民,1986: 土壤-植物系统污染生态研究。北京,中国科学技术出版社。
2. 周启星,1994: 土壤污染生态系统中镉释放机理及其理论模型。浙江大学学报(自然科学版),28 卷增刊: 238—244 页。
3. 周启星、朱荫涓,1993: 环境生物地球化学的学科问题和研究展望。中国博士后首届学术大会论文集。国防工业出版社。第 1753—1756 页。
4. 廖自基,1989: 环境中微量重金属元素的污染危害与迁移转化。科学出版社。
5. Adriano, D. C., 1986: Trace elements in the terrestrial Environment. New York, Springer-Verlag. pp. 32—87.
6. Chang, A. C., 1983: Accumulation of cadmium and zinc in barley grown on sludge-treated soils: A long-term field study. J. Environ. Qual., 12: 391—397.
7. De March, B. G. E., 1988: Acute toxicity of binary mixtures of five cations (Cu, Cd, Zn, Mg and K) to the freshwater amphipod *Gammarus lacustris* (Sars): Alternative descriptive models. Can. J. Fish. Aquat. Sci., 45(4): 625—633.
8. Homma, Y. and Hirata, H., 1984: Kinetics of cadmium and zinc absorption by rice seedling roots. Soil Sci. Plant Nutr., 30(4): 527—532.
9. Macnicol, R. D. and Beckett, P. H. T., 1985: Critical tissue concentrations of potentially toxic elements. Plant and Soil, 85: 107—129.
10. Thornton, I., 1983: Environmental geochemistry. London, Academic Press. pp. 48—132.
11. van Straalen, N. M. and Denneman, C. A. J., 1989: Ecotoxicological evaluation of soil quality criteria. Ecotoxicol. Environ. Safety, 18: 241—251.

COMBINED POLLUTION AND ITS INDEXES OF Cd AND Zn IN SOIL-RICE SYSTEMS

Zhou Qixing

(*Zhejiang Agricultural University, Hangzhou 310029*)

Gao Zhengmin

(*Shenyang Institute of Applied Ecology, Academia Sinica, 110015*)

Summary

A study on the soil-rice system pollution by the Cd-Zn mixture in nature was conducted using the pot-culture method. There existed some differences between the Cd-Zn combined pollution and single-factor pollution of Cd (or Zn) in the soil-rice systems. The differences included changes in the biological yield of rice and the concentrations of Cd and Zn in brown rice and relationship between biological yield of rice and Zn/Cd ratios of brown rice. According to the conclusion, a mathematical model for weighting combined pollution of Cd and Zn in soil-rice systems was deduced. The calculation results obtained by applying the model showed that the maximum allowable concentrations of Cd and Zn in the soil under the combined-pollution condition were 1.0 and 400mg/kg, respectively. This provided a basis for working out the soil-environmental quality standards for Cd and Zn.

Key words Soil-rice system, Cd-Zn mixture, Pollution