

模拟酸雨与 Cd 复合污染对黑麦草镉积累及土壤镉形态的影响

李江遐¹, 张军², 曹海生¹, 朱江¹

(1. 安徽农业大学资源与环境学院, 合肥 230036; 2. 安徽农业大学生命科学学院, 合肥 230036)

摘要: 通过盆栽实验, 研究短期模拟酸雨和 Cd 复合污染下的黑麦草生长状况和 Cd 积累情况, 以及种植黑麦草后土壤镉形态的变化。结果表明, 酸雨强度及土壤 Cd 浓度的增加对黑麦草的生长有抑制作用, 同时促进黑麦草对的 Cd 积累; 黑麦草根对 Cd 的积累大于地上部分。随着酸雨 pH 值的降低, 土壤中 Cd 的释放强度明显增大, 土壤中 Cd 以交换态为主, 生物可利用态明显增加。短期内模拟酸雨和 Cd 污染对黑麦草都有有害作用, 但 Cd 污染的效应大于模拟酸雨的效应。模拟酸雨与 Cd 复合污染环境效应大于这 2 种污染物的单因素效应。

关键词: 模拟酸雨; Cd; 黑麦草; 镉形态

中图分类号: X517

文献标识码: A

文章编号: 1672-352X(2014)01-0169-04

Combined effects of cadmium and simulated acid rain on cadmium accumulation in ryegrass and Cd form in soil

LI Jiangxia¹, ZHANG Jun², CAO Haisheng¹, ZHU Jiang¹

(1. School of Resources and Environment Science, Anhui Agricultural University, Hefei 230036;

2. School of Life Science, Anhui Agricultural University, Hefei 230036)

Abstract: The release and form distribution, transformation of Cd in different Cd polluted soils affected by simulated acid rain were studied by pot experiment. The results showed that the growth of ryegrass was inhibited, and the total content of Cd increased obviously as increasing acidity of simulated acid rain and Cd concentration in soil. The content of Cd in root was higher than in overground parts. The quantity of active fraction of Cd in soils increased, and the active ability enhanced with the increase of rain acidity. Also, the main Cd was of exchange form in soil, and bioavailable form of Cd increased markedly. In a short time, simulated acid rain and Cd are all harmful to ryegrass, and the effect of Cd is more serious than simulated acid rain. The combined effects of Cd and simulated acid rain on environment are more harmful than Cd and simulated acid rain individual.

Key words: simulated acid rain; cadmium (Cd); ryegrass; Cd form

我国是酸雨的重灾区之一, 酸雨面积已扩大到国土面积的 40% 左右^[1]。植物在酸雨胁迫下的生长和生理变化情况可以衡量其对酸雨的耐受能力, 亦可作为植被监测环境的参考依据。同时, 重金属污染在我国也很严重, 尤其重金属镉(Cd²⁺)是植物毒性元素, 大量镉进入环境, 直接或间接地影响着人类的健康。因此, 酸雨和重金属的复合污染是一个现实的严峻的环境问题。酸雨作用下土壤重金属的活化溶出、生物有效性及动植物的吸收累积等问题^[2-3], 以及土壤中不同形态的重金属在土壤中的迁移性对重金属的生物有效性和对生态环境的危害程

度的影响^[4]备受关注。

土壤重金属形态转化受环境 pH 的影响较大, 随着 pH 值的降低, 土壤重金属溶解度升高, 重金属由残渣态转化为弱酸溶解态、铁锰结合态和有机结合态等活性态重金属的能力就强^[3]。不同提取方法对土壤重金属化学形态的评价结果不同, 3 步萃取法是由欧盟参比署 (The Community Bureau of Reference, BCR) 提出的 3 步连续提取程序, 即 BCR 提取法^[5-6]。3 步萃取法比较简单实用。

现已探明, 黑麦草(*Lolium L.*)生长快, 生物量大。即使在污染物浓度较低时也有较高的富集速率;

收稿日期: 2013-09-05

基金项目: 中国国家地质调查局项目 (1212010511218) 和安徽农业大学吸引及稳定人才基金共同资助。

作者简介: 李江遐, 博士, 副教授。E-mail: jiangxiali103@126.com

对铜、镉、铅和锌等多种重金属均有一定的耐性，可在重金属复合污染的土壤上正常生长。黑麦草可作为土壤重金属镉、镉污染植物修复材料潜力^[7-9]。

本研究以黑麦草为实验材料，在模拟酸雨和 Cd 的复合污染下，用盆栽实验的方法研究其生长情况，采用 BCR 分级方法分析模拟酸雨对种植黑麦草后土壤镉分布形态的变化。

1 材料与方法

1.1 供试材料

供试土壤为安徽农业大学农翠园试验农场内采集的黄褐土，风干磨碎过筛待用。土壤理化性质：土壤容重 $1.42 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ，有机质 $17.05 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ，全氮 $1.21 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ，碱解氮 $96.19 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ，全磷 $0.42 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ，有效磷 $6.80 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ，全钾 $15.68 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ，速效钾 $92.05 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ，pH 为 6.35 全镉 $0.87 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。供试黑麦草为一年生黑麦草 (*Lolium perenne* L.) 冬牧 70。

1.2 研究方法

1.2.1 模拟酸雨的配制 根据安徽地区历年的降雨酸度，参照文献^[2,10]配制模拟酸雨。先配制 pH 1.0 的贮备液，贮备液用次蒸馏水加硫酸和硝酸 ($\text{SO}_4^{2-}:\text{NO}_3^- = 3:1$) 配制而成，再用蒸馏水稀释贮备液来配制其他 pH 值的酸液，加适量 K_2SO_4 ($0.064 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)、 NaCl ($0.021 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)、 CaCl_2 ($0.040 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)、 NH_4NO_3 ($0.020 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) 及 KCl ($0.011 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)。并用 pH 计测定酸液的 pH 值，用稀盐酸和稀氢氧化钠溶液调配到符合所需的 pH 值。根据安徽地区历年降雨平均酸度^[6]，设 pH4.0 为模拟酸雨处理，pH5.6 为模拟正常降雨处理。

1.2.2 实验设计 称取过 5 mm 筛土壤 1 kg 于花盆中，调节土壤最大田间持水量为 45%。用 CdCl_2 配制不同浓度溶液，使土壤外源 Cd 浓度为 0、2、5、10 和 $20 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 5 个浓度梯度，装盆，在室温下平衡 20 d。

每盆撒入黑麦草种子 50 颗，植物生长期保持土壤湿度为田间持水量的 60% 左右，2 周后喷施 1 次完全营养液以提供营养，4 周后开始喷洒酸雨。

根据安徽的年降雨量为 1000 mL ^[6]，每 10 d 喷洒 1 次，每次每盆从顶部喷洒 60 mL 模拟酸雨。40 d 后收获，将根洗出，分别测定地上部和根的干重。将植株磨碎，用原子吸收分光光度计分别测定地上部分和根的 Cd 含量。每个处理重复 3 次。

收获黑麦草后，取土壤样品，风干、磨细，过筛用于土壤 Cd 的形态分级测定：采用 BCR 3 步连续提取法，将土壤重金属分为 4 种形态：酸溶态(包

括水溶态、交换态及部分碳酸盐结合较弱的金属)、可还原态(较易还原的 Fe-Mn 氧化物结合态、锰氧化物及小部分铁氧化物结合态)、可氧化态(有机物及一些易氧化的硫化物结合态)和残渣态。残渣态采用微波消解法测定。提取方法详见^[5-6]。

2 结果与分析

2.1 Cd^{2+} 和酸雨复合污染对黑麦草生物量的影响

表 1 结果表明，随土壤镉处理浓度升高，黑麦草根和地上部干重下降。从表 1 可以看出，在未加 Cd 时，随酸雨强度增大，地上部生物量下降，根的生物量无显著差异。相同土壤 Cd 处理浓度下，不同酸雨处理，根和地上部干重差异不明显。相同酸雨处理，不同土壤镉处理，根和地上部干重明显下降。表明 Cd 污染的效应比模拟酸雨的效应明显。同一模拟酸雨喷洒下， $2 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ Cd^{2+} 处理比其他处理的黑麦草生长要旺盛一些。当 Cd^{2+} 浓度继续升高到 $20 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 外源镉处理时，黑麦草生物量有所下降，高浓度的 Cd 对植物的生长表现为抑制作用。 $20 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 外源镉处理时，pH 4.0 根的生物量较对照下降 25%，地上部的生物量较对照下降 43%；pH 5.6 根的生物量较对照下降 19.7%，地上部的生物量较对照下降 29.67%。相同镉处理浓度下，pH 4.0 处理较 pH 5.6 黑麦草生物量降低。有研究发现，低浓度的镉在短期内对某些作物的生长发育有一定的“刺激”作用，本试验发现低浓度镉处理对黑麦草也有一定的刺激作用。土壤重金属污染会刺激抗或耐重金属毒害植物产生防御性反应，以适应重金属胁迫。因为黑麦草是耐重金属毒害的植物，所以一定范围内的重金属胁迫会促进其生长^[7]。

2.2 黑麦草对 Cd^{2+} 的积累

表 2 为模拟酸雨与不同浓度的 Cd 复合污染下黑麦草植株各器官的 Cd 含量。

由表 2 可以看出，随着土壤中 Cd 浓度的增加，黑麦草根部和地上部 Cd 积累量显著增大。不同 Cd 处理浓度下，与对照相比，根和地上部中 Cd 含量均达显著水平，且根中 Cd 含量大于地上部。

在未加 Cd 时，随酸雨强度增大，pH 4.0 处理地上部和根中镉含量高于 pH 5.6 处理。随 pH 下降，黑麦草镉积累量升高。随着土壤中 Cd 浓度的增加，黑麦草根和地上部 Cd 积累量显著增大。相同 Cd 处理浓度下，pH 4.0 处理地上部镉含量较 pH 5.6 处理高，根中镉含量差异不明显。模拟酸雨与 Cd 复合污染的效应大于这 2 种污染物的单因素效应。

不同 Cd 浓度下，pH 4.0 时黑麦草地上部和根

部 Cd 积累量分别为 pH 5.6 时的 1.02~1.85 倍和 1.07~1.48 倍, 表明随着外源镉处理浓度升高和酸雨强度增大, 黑麦草对 Cd 的富集量也增加。

表 1 Cd²⁺和模拟酸雨复合胁迫对黑麦草生物量的影响
Table 1 Combined effects of Cd and artificial acid rain on the biomass of ryegrass

Cd /mg·kg ⁻¹	酸雨 pH pH value of artificial acid rain	根干重/g Dry weight of roots	地上部干重/g Dry weight of aboveground part
0	4.0	0.16±0.02 ^b	0.76±0.06 ^b
	5.6	0.23±0.03 ^{ab}	0.91±0.05 ^a
2	4.0	0.29±0.03 ^a	0.85±0.08 ^a
	5.6	0.28±0.03 ^a	0.87±0.04 ^a
5	4.0	0.16±0.02 ^b	0.85±0.06 ^a
	5.6	0.18±0.02 ^b	0.89±0.07 ^a
10	4.0	0.12±0.01 ^c	0.68±0.05 ^b
	5.6	0.14±0.04 ^c	0.71±0.06 ^b
20	4.0	0.12±0.03 ^c	0.61±0.04 ^c
	5.6	0.13±0.02 ^c	0.64±0.05 ^c

注: 表中数据为平均值±标准差(n=3), 同一列数据中无相同字母者表示在 a=0.05 水平上差异显著。下同。

Note: The data in the table are average value ± SD, and the data in the same column followed by different letter represent significant difference at the 0.05 level. The same below.

表 2 Cd²⁺和模拟酸雨复合胁迫对黑麦草地上部、根部 Cd 积累的影响

Table 1 Combined effects of Cd and artificial acid rain on the Cd accumulation in overground parts and roots of ryegrass

Cd /mg·kg ⁻¹	酸雨 pH pH value of artificial acid rain	地上部含量 /mg·kg ⁻¹ Cd content in overground arts of ryegrass	根/mg·kg ⁻¹ Cd in root of ryegrass
0	4.0	1.50±0.26 ^f	3.5±0.42 ^c
	5.6	0.81±0.13 ^g	2.36±0.38 ^f
2	4.0	2.42±0.23 ^e	26.00±1.86 ^d
	5.6	2.17±0.23 ^e	21.50±1.23 ^d
5	4.0	4.42±0.23 ^c	52.50±0.96 ^{bc}
	5.6	3.33±0.23 ^d	47.50±1.46 ^c
10	4.0	8.58±0.23 ^b	56.25±1.25 ^b
	5.6	8.42±0.21 ^b	50.00±2.25 ^{bc}
20	4.0	17.00±0.31 ^a	68.50±1.75 ^a
	5.6	12.42±0.58 ^{ab}	64.00±1.62 ^a

2.3 不同酸度的酸雨下土壤 Cd²⁺形态含量变化

不同酸度的酸雨下土壤 Cd²⁺形态含量变化见图 1。由图 1a 可见, 种植黑麦草后模拟酸雨酸度 (pH 5.6) 处理, 对照土壤 (未加入外源镉) 镉的形态分级表明, 残渣态含量最高, 占全镉含量的 62.5% (0.2 mg·kg⁻¹); 其次为可还原态, 占全镉的 15.6% (0.05 mg·kg⁻¹); 可氧化态占全镉的 12.5% (0.04 mg·kg⁻¹); 酸溶态含量最低占全镉的 9.37% (0.03 mg·kg⁻¹)。镉

在土壤中各形态的分布为残渣态>可还原态>酸溶态>可氧化态。

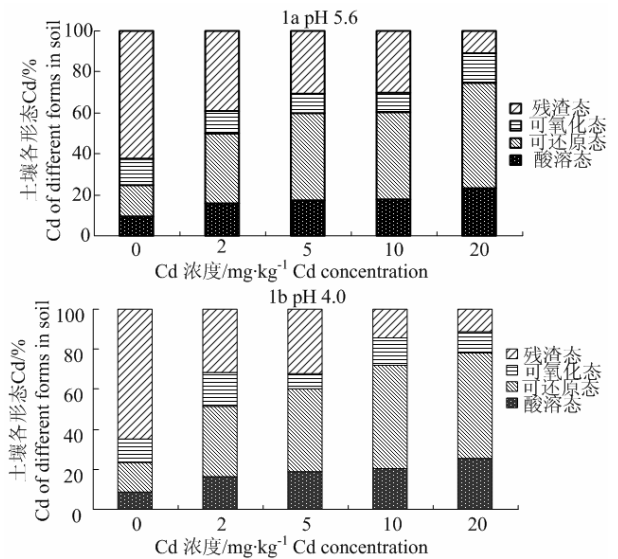


图 1 模拟酸雨和 Cd 处理下土壤 Cd 形态分级

Figure 1 Effects of simulated acid rain and fractionation of soil Cd under Cd treatment

镉处理浓度 (2 mg·kg⁻¹) 时, 土壤镉的形态主要为残渣态占全镉的比例 39.28% (0.22 mg·kg⁻¹); 其次为可还原态占全镉的比例 33.93% (0.19 mg·kg⁻¹), 酸溶态和可氧化态分别占全镉的 16.07% 和 10.71%。随 Cd²⁺处理 (2~20 mg·kg⁻¹) 浓度升高, 可还原态镉占全镉的比例增加, 含量逐渐升高, 残渣态镉占全镉的比例由 62.5% 下降到 10.98%。镉在土壤各形态的分布为可还原态>酸溶态>可氧化态>残渣态。

由图 1b 可见, 种植黑麦草后模拟酸雨酸度 (pH 4.0) 处理, 对照土壤 (未加入外源镉) 镉的形态分级表明, 残渣态含量最高, 占全镉含量的 64.7% (0.21 mg·kg⁻¹); 其次为可还原态, 占全镉的 14.7% (0.05 mg·kg⁻¹); 可氧化态占全镉的 11.76% (0.04 mg·kg⁻¹); 酸溶态含量最低占全镉的 8.8% (0.03 mg·kg⁻¹)。镉在土壤各形态的分布为残渣态>可还原态>酸溶态>可氧化态。

模拟酸雨酸度 (pH 4.0) 镉处理浓度 (2 mg·kg⁻¹) 时, 土壤镉的形态主要为可还原态, 占全镉的比例 35.06% (0.21 mg·kg⁻¹); 其次为残渣态占全镉的比例为 31.72% (0.19 mg·kg⁻¹); 酸溶态和可氧化态分别占全镉的 16.53% 和 16.69%。随 Cd²⁺处理 (2~20 mg·kg⁻¹) 浓度升高, 可还原态镉及酸溶态占全镉的比例增加, 含量逐渐升高。残渣态镉占全镉的比例由 64.7% 下降到 10.98%。镉在土壤中各形态的分布为可还原态>酸溶态>可氧化态>残渣态。

模拟酸雨酸度 (pH 4.0) Cd^{2+} 处理 ($2 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), 酸溶态含量占全镉的 16.53% ($0.099 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$); Cd^{2+} 处理 ($5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) 酸溶态含量占全镉的 18.97% ($0.78 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$); Cd^{2+} 处理 ($10 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) 酸溶态含量占全镉的 20.66% ($1.75 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$); Cd^{2+} 处理 ($20 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) 酸溶态含量占全镉的 25.29% ($3.13 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$); 模拟酸雨酸度 (pH 5.6) 镉处理浓度 ($2 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) 时, 土壤酸溶态含量占全镉的 16.07% ($0.09 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$); Cd^{2+} 处理 ($5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) 酸溶态含量占全镉的 17.27% ($0.81 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$); Cd^{2+} 处理 ($10 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) 酸溶态含量占全镉的 18.02% ($1.42 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$); Cd^{2+} 处理 ($20 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) 酸溶态含量占全镉的 23.29% ($2.28 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)。土壤中酸溶态活性最强, 最易被释放也最容易发生反应转化为其他形态易被生物利用, 毒性最强; 可还原态在可还原条件下释放, 当土壤环境发生变化时, 重金属形态会发生转化。通过比较当 pH4.0 和 pH5.6 的模拟酸雨处理下的结果可知(图 1), 当 pH 4.0 处理土壤 Cd^{2+} ($>5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) 时, 土壤酸溶态镉含量比 pH 5.6 的模拟酸雨处理下含量高。表明随着土壤中 Cd 浓度增加, 有效态 Cd 百分含量有增加的趋势。酸雨浸泡土壤可激活土壤重金属 Cd 的活性。激活残渣态向活性态 Cd 的转化能力, 土壤中 Cd 浓度越高有效态 Cd 所占百分比也越大, 重金属的迁移能力, 毒性和生物有效性也就越大。

3 小结与讨论

近年来人们认识到酸雨在酸化土壤和地表水的同时, 也造成土壤溶液中溶解的活性铝以及重金属含量显著增加。不同酸度的酸雨引起土壤酸化程度不同, 但都加剧了土壤中重金属形态向活性形态的转换, 促进重金属元素的释放。酸雨提高土壤中重金属元素活化度的根本原因在于酸雨促使土壤重金属由次稳态向不稳态转化^[2]。形态转化的结果是增加了重金属元素的可利用程度, 使重金属元素在植物体内积累浓度提高; 其次是提高了重金属的迁移能力, 导致植物中必需元素缺乏现象发生^[8-9]。本研究结果表明, 同一酸度处理下残渣态含量依次递减, 可还原态依次增加, 而酸溶态和可氧化态含量变化不明显。但模拟酸雨处理后有效 Cd 的含量增加了, 残渣态减少了。酸雨对于重金属的释放有促进作用。

钟晓兰等^[2]研究表明, 酸雨浸泡土壤能增加土壤活性态 Cd 的含量, 酸雨酸度越大, 土壤 Cd 含量越高, Cd 的活化能力越大。当昆山土壤 pH 值平均

由 7.20 下降到 6.42 时, Cd 的活化率增加了 0.34%~3.29%, 在昆山土壤酸化严重的背景下, 其土壤重金属 Cd 的活化趋势明显, 由重金属 Cd 释放而对人类和生物造成的风险较大。

铜和模拟酸雨复合胁迫对酸模铜富集、生长及抗氧化酶系统的影响的研究表明, 酸雨能促进酸模对 Cu 的吸收; 随着土壤中 Cu 浓度和酸雨强度的增加, 酸模的生物量逐渐下降, 根和叶中 MDA 含量增加, 且与 Cu 处理浓度显著正相关, 根和叶中 SOD 和 POD 活性则均呈先上升后下降的趋势^[11]。

短期内, 模拟酸雨和 Cd 污染对黑麦草都有致害作用, Cd 污染的效应大于模拟酸雨的效应, 本实验条件下, pH 4.0 的模拟酸雨和 $20 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的 Cd 的处理对黑麦草的危害最为严重, 模拟酸雨加重了土壤 Cd 污染。

参考文献:

- [1] 张新民, 柴发合, 王淑兰, 等. 中国酸雨研究现状[J]. 环境科学研究, 2010(5): 527-532.
- [2] 钟晓兰, 周生路, 李江涛, 等. 模拟酸雨对土壤重金属镉形态的影响[J]. 土壤, 2009, 41(4): 566-571.
- [3] 郭朝晖, 黄昌勇, 廖柏寒, 等. 模拟酸雨对污染土壤中 Cd、Cu 和 Zn 释放及其形态转化的影响[J]. 应用生态学报, 2003, 14(9): 1547-1550.
- [4] Raymond A W, Felix E, Blessing O. Chemical fractionation and phytoavailability of heavy metals in a soil amended with metal salts or metal-spiked poultry manure[J]. Communications in Soil Science and Plant Analysis, 2012, 43: 2615-2632.
- [5] Sahquillo A, Lopez-Sanchez J F, Rubil R. Use of a certified reference material for extractable trace metals to assess sources of uncertainty in the BCR three-stage sequential extraction procedure[J]. Analytica Chimica Acta, 1999, 382: 317-327.
- [6] Basar H. Methods for estimating phytoavailable metals in soils[J]. Communications in Soil Science and Plant Analysis, 2009, 40(7/8): 1087-1105.
- [7] 丁园, 刘燕红, 宗良纲, 等. 铜、镉复合污染红壤对黑麦草生长和土壤酶活性的影响[J]. 环境工程学报, 2011, 5(8): 1897-1901.
- [8] 林淑芬, 李辉信, 胡锋. 蚓粪对黑麦草吸收污染土壤重金属铜的影响[J]. 土壤学报, 2006, 43(6): 911-917.
- [9] Gu C H, Bai Y C, Tian Y T, et al. Effect of sewage sludge amendment on heavy metal uptake and yield of ryegrass seedling in a mudflat soil[J]. Journal of Environmental Quality, 2013, 42(2): 421-428.
- [10] 石春娥, 邱明燕, 张爱民, 等. 安徽省酸雨分布特征和发展趋势及其影响因子[J]. 环境科学, 2010, 31(6): 1675-1681.
- [11] 何闪英, 高永杰, 申屠佳丽, 等. 铜和模拟酸雨复合胁迫对酸模铜富集、生长及抗氧化酶系统的影响[J]. 应用生态学报, 2011, 22(2): 481-487.