

钝化作用对大豆污染土壤铅行为影响的研究

徐应明, 李军幸, 戴晓华, 袁志华

(农业部环境保护科研监测所 农业部农业环境与农产品安全重点开放实验室, 天津 300191)

摘要: 采用盆栽实验, 研究了在未加钝化剂和添加钝化剂的条件下, 铅单因子污染及铅镉和铅汞镉复合污染对大豆生长性状的影响和铅在土壤–大豆系统中迁移、累积的特性。结果表明, 铅在大豆体内的吸收分配规律为根>茎>叶>籽实, 表现出明显的递减性。实验中铅大部分累积在大豆非可食部位, 大豆子实中铅的含量仅占植株总铅累积量的 0.03%~0.09%。土壤添加钝化剂对铅具有明显的抑制作用, 可以有效地阻止铅向大豆子实的传输, 降低大豆子实中铅的累积量。

关键词: 土壤; 大豆; 铅污染; 钝化处理; 钝化剂

中图分类号: X131.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672–2043(2003)06–0685–04

Effects of In–Situ Inactivation on Behaviour of Lead in Contaminated Soil

XU Ying-ming, LI Jun-xin, DAI Xiao-hua, YUAN Zhi-hua

(Key Laboratory of Agro–Environment and Safety–Product of MOA, Agro–Environmental Protection Institute of MOA, Tianjin 300191, China)

Abstract: The effect of single and combined pollutants Pb, Pb–Cd and Pb–Hg–Cd on soybean growth and its migration and accumulation in roots, stems, leaves and seeds under modifying measures are studied with a pot experiment. The results showed that the distribution of Pb in soybeans was in an order of roots> stems> leaves> seeds. The adsorbed amounts of Pb in seeds were in a range of 0.03%~0.09% against the total amount of Pb in soybeans. We also found that the application of modifier could effectively alleviate the migration and accumulation of lead ions in soybeans.

Keywords: soil; soybean; lead pollution; in–place inactivation treatment; modifier

铅是毒性较大的重金属元素之一, 能导致包括人类在内的各种生物的生殖功能下降, 并引起各种生理异常^[1]。农作物对土壤中铅的吸收, 通过食物链进入人体, 成为人体中铅的重要来源, 因此对重金属铅污染土壤的治理已引起国内外广泛的关注。目前, 国内外对土壤铅污染治理采用较多的方法有施用化学改良剂^[2]、生物法^[3]、增施有机肥^[4]、固定法^[5]、提取法^[6,7]、固化法^[8]等。这些方法对土壤中的铅污染都具有一定的改良效果。本项研究通过在重金属铅污染的土壤中添加新型重金属钝化剂, 开展了铅单因子及铅镉、铅汞镉复合污染大豆盆栽试验, 探讨土壤添加新型钝化剂改性处理对大豆生长发育的影响及对铅的

钝化效果。

1 材料与方法

1.1 供试材料

供试土壤取自天津市郊区农田, 土壤属壤土, 采样深度 0~20 cm, 土壤经风干磨细后, 分别过筛备用。其基本理化性质见表 1。

表 1 盆栽土壤基本性质

Table 1 Physical and chemical properties of the soil studied				
有机质	pH	重金属含量/mg·kg ⁻¹		
		Hg	Pb	Cd
1.83%	7.57	0.26	5.32	0.021

供试作物为东北大豆, 天津市农科院提供。

试剂: HgCl₂、Pb(NO₃)₂ 和 CdCl₂ 均为分析纯。

钝化剂 MP–MCM–41^[9]; 实验室自制。

1.2 盆栽试验设计

设未添加钝化剂和添加钝化剂二种处理试验, 污

收稿日期: 2002–12–16

基金项目: 国家自然科学基金(20077014); 国家高技术研究发展计划(2001AA242121)

作者简介: 徐应明(1964—), 男, 博士, 研究员, 主要从事环境污染化学与污染控制、水环境化学工程等方面研究工作。

染物包括 Pb、Pb - Cd 和 Pb - Hg - Cd 3 种(其浓度见表 2), 污染物浓度分为高浓度和低浓度, 每一实验重复 3 次。同时设空白对照组。

试验在露天网室进行。试验盆钵为 $\Phi = 21\text{ cm}$, $H = 20\text{ cm}$ 的塑料盆。每盆装入过 5 mm 筛的土壤 4 kg。装土前, 按照试验设计的浓度, 将污染物和钝化剂 $0.5\text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ (土样) 分别加入到土壤中稳定一段时间, 再充分混合均匀装盆, 待平衡一周后播种。最后每盆大豆定苗 3 株, 全部用去离子水浇灌, 待大豆结实后收获称重, 并分别测定大豆根、茎、叶和籽实中重金属铅含量。

表 2 污染物浓度 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)

Table 2 Concentrations of pollutants			
浓度	元素*		
	Hg	Pb	Cd
低浓度	5.0	100	0.5
高浓度	50.0	400	5.0

注: Hg、Pb、Cd 元素的化合物分别为: CdCl_2 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, HgCl_2 。

1.3 分析方法

称取样品 1.000 g, 装入 150 mL 锥形瓶中, 加入 5.0 mL 浓硝酸, 浸泡过夜, 加入 5.0 mL 浓硝酸和 5.0 mL 浓高氯酸, 摇匀, 砂浴加热硝化, 至清亮后冷却, 定容于 25 mL 容量瓶, 待测。大豆样品中铅的分析使用美国热电 SOLLAR AA M6 型原子吸收光谱仪。

2 结果与讨论

2.1 钝化措施对大豆生物量的影响

盆栽试验结果表明(表 3、4), 当土壤铅污染浓度为 $100\text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $400\text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时, 对大豆生长和结实均具有明显的刺激作用, 与对照相比, 低剂量下, 土壤未钝化和钝化处理, 大豆子实分别增产 20.19% 和 14.29%; 高剂量下, 土壤未钝化和钝化处理, 大豆籽实分别增产 9.63% 和 6.21%。结果表明, 在试验浓度范围内, 土壤钝化处理后, 铅对大豆生长刺激作用减弱, 与土壤未钝化相比, 子实产量有所下降。

低浓度铅镉污染对大豆生长和结实均具有一定的刺激作用。与对照相比, 土壤未钝化和钝化处理, 大豆子实分别增产 9.63% 和 4.97%。但在高浓度铅镉未钝化处理下, 大豆子实减产达 7.45%, 而土壤钝化后, 大豆子实增产达 6.21%, 说明在高浓度铅镉污染下, 土壤添加钝化剂可明显抑制铅镉对大豆的毒害作用, 而土壤未钝化的大豆子实空秕率增加, 产量下降。

表 3 重金属铅、铅镉和铅镉汞污染对大豆生长发育的影响

Table 3 Effects of heavy metals on growth and development of soybeans				
污染类型	污染物浓度和钝化方式	株高 /cm	大豆产量 / $\text{g} \cdot \text{盆}^{-1}$	产率 /%
对照	空白(CK)	78.3	32.2	100
	Pb 污染			
	高浓度(未钝化)	85.8	38.7	120.19
Pb - Cd 污染	高浓度(钝化)	83.9	36.8	114.29
	低浓度(未钝化)	83.2	35.3	109.63
	低浓度(钝化)	84.7	34.2	106.21
	高浓度(未钝化)	74.6	29.8	92.55
	高浓度(钝化)	80.4	34.2	106.21
	低浓度(未钝化)	79.5	35.3	109.63
Pb - Hg - Cd 污染	低浓度(钝化)	81.9	33.8	104.97
	高浓度(未钝化)	71.0	23.5	72.98
	高浓度(钝化)	76.8	31.4	97.52
	低浓度(未钝化)	80.1	36.6	113.66
	低浓度(钝化)	79.5	33.9	105.28

低浓度铅汞镉污染对大豆生长和结实同样具有一定的刺激作用。在低浓度未钝化处理下, 大豆籽实增产达 13.66%; 但在高浓度铅汞镉污染下, 未钝化处理大豆减产达 27.02%。而土壤钝化后, 大豆籽实减产仅为 2.48%, 说明在高浓度铅汞镉污染下, 土壤添加钝化剂可明显抑制铅汞镉污染对大豆的毒害作用。

2.2 大豆对铅的吸收效应

由表 4 可知, 土壤中无论加入钝化剂还是未加入钝化剂, 随着铅含量的增加, 大豆根系、茎、叶和子实中铅含量都明显升高。大豆对铅的吸收表现出明显的分异性, 铅主要累积在其根部, 其铅含量是茎中的 3~17 倍, 是叶中的 4~22 倍, 是子实中的 500~3500 倍。这一特征揭示, 大豆根部可以作为一种屏障或过

表 4 大豆不同部位铅含量 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)

Table 4 Contents of Pb in different parts of soybeans					
污染类型	部位	高浓度(未钝化)	高浓度(钝化)	低浓度(未钝化)	低浓度(钝化)
Pb 污染	根	82.72	45.48	13.43	6.26
	茎	6.25	3.40	2.52	1.08
	叶	4.40	2.03	1.91	0.52
	籽实	0.08	0.013	0.02	0.004
Pb - Cd 污染	根	73.54	41.58	10.38	5.44
	茎	5.68	2.63	2.65	1.42
	叶	5.36	2.11	2.34	0.73
	籽实	0.10	0.014	0.03	0.005
Pb - Hg - Cd 污染	根	93.40	47.82	16.74	8.05
	茎	5.70	2.75	2.72	1.49
	叶	5.43	2.13	2.43	0.74
	籽实	0.11	0.023	0.03	0.007

滤器,来阻止铅进一步向其茎叶和子实中迁移,从而减少其毒害效应。另外,从大豆根、茎叶到子实,其铅含量依次大幅度降低,这说明除根部外,大豆茎叶也是阻碍铅进入子实的二次重要屏障。再者,因根、茎叶主要由植物纤维等组成,而大豆子实的主要成分为蛋白质、脂肪和残渣^[10],根据上述铅含量变化特征,可以认为,在大豆的生长过程中,植物纤维对土壤中重金属铅具有很强的吸收过滤作用,而蛋白质、脂肪和残渣对铅的吸收极为微弱。

Hardiman 等曾报道^[11],当植物中铅浓度很低时,可有 33% 的总铅累积在地上部分,而在最高浓度时,地上部分的铅累积量仅占 1%。本试验结果同样表明大豆籽实中铅累积量很少,试验浓度范围内,均未超过食品卫生允许标准值 0.2 mg · kg⁻¹。可见,由于大豆储藏器官的构成特点,使得铅很难进入可食部分。

2.3 钝化处理对重金属在大豆体内吸收及分配影响

在高浓度铅、铅镉和铅汞镉污染下,钝化处理大

豆子实中铅含量分别降低 84%、80% 和 79%。在低浓度铅、铅镉和铅汞镉污染下,钝化处理大豆子实铅含量分别降低 80%、83% 和 77%。可见,添加钝化剂对土壤铅离子在大豆可食部位的累积具有明显的抑制作用。这主要归因于钝化剂表面改性的 SH 基团与土壤中铅离子的螯合作用,降低了铅离子的活性,使得铅离子的迁移能力减弱。

铅在大豆体内吸收分配规律为根> 茎> 叶> 籽实,表现出明显的递减规律。若将大豆某一部分从土壤中吸收累积的铅量与土壤中铅含量相比可以得到大豆该部位对铅的吸收系数(表 5)。从表中数据变化趋势可以看出,随着土壤中重金属投加量的增高,虽然根、茎、叶、子实中的铅浓度也在升高,但吸收系数的变化却不一致,地上部分朝减少的方向进行,而地下部分朝增加的方向进行。观察吸收系数由根→茎→叶→子实逐渐递减的变化,反映出由于各种障碍因素的存在,铅很难向地上部位转移。尤其是土壤钝化后,

表 5 土壤钝化处理对大豆各器官铅吸收系数的影响

Table 5 Effects of in - situ inactivation on coefficient of uptake of Pb

		土壤含铅量 105.32/mg · kg ⁻¹				土壤含铅量 405.32/mg · kg ⁻¹			
		根	茎	叶	子实	根	茎	叶	子实
Pb 污染	未钝化	0.127 5	0.023 9	0.018 1	0.000 2	0.204 1	0.015 4	0.010 9	0.000 2
	钝化	0.059 4	0.010 3	0.004 9	—	0.112 2	0.008 4	0.005 0	—
PbCd 污染	未钝化	0.098 6	0.025 2	0.022 2	0.000 3	0.181 4	0.014 0	0.013 2	0.000 2
	钝化	0.051 7	0.013 5	0.006 9	—	0.102 6	0.006 5	0.005 2	—
PbHgCd 污染	未钝化	0.158 9	0.025 8	0.023 1	0.000 3	0.230 4	0.014 1	0.013 4	0.000 3
	钝化	0.076 4	0.014 1	0.007 0	—	0.118 0	0.006 8	0.005 3	—

大豆对铅的吸收系数明显降低。

2.4 钝化处理对铅在大豆体内的迁移特性影响

铅不是作物生长的必需元素,而是一种对作物有累积性危害的污染物质。在本试验中铅大部分累积在大豆根茎叶中,向子实中输送量很少,大豆根中铅的吸收量占整个大豆植株铅吸收总量的 75.11% ~ 89.33%,茎中铅的吸收量占整个大豆植株铅吸收总量的 5.22% ~ 18.71%,叶中铅的吸收量占整个大豆植株铅吸收总量的 3.99% ~ 15.19%,大豆子实中铅的含量仅占植株总铅累积量的 0.03% ~ 0.09%。

在高浓度和低浓度铅、铅镉及铅汞镉污染下,钝化处理可分别降低大豆子实中铅量 83.75% 和 80.00%、86.00% 和 83.33% 及 79.09% 和 76.67%。表明土壤经钝化处理后,铅向大豆体内的迁移受到有效地抑制。试验结果表明:土壤中铅镉的交互作用促进了大豆地上部分对铅的吸收,而铅镉的交互作用却抑制了大豆根对铅的吸收。土壤中铅镉汞的交互作用

可同时促进大豆根和地上部分对铅的吸收作用,这可能与汞的存在会夺取铅在土壤中吸附位而提高土壤中铅的有效性有关,因而增加了大豆对铅的吸收。

3 结论

(1) 土壤中适量铅、铅镉和铅镉汞的存在对大豆生长和结实具有一定的刺激作用。在高浓度和低浓度铅、铅镉和铅汞镉污染下,土壤钝化后大豆子实中铅含量下降 76.67% ~ 86.00%。表明土壤经钝化处理可明显抑制铅在大豆子实中的累积。

(2) 铅在大豆体内的吸收分配规律为根> 茎> 叶> 子实,表现出明显的递减性。试验中铅大部分累积在大豆非可食部位,其铅的吸收量占整个大豆植株铅吸收总量的 99.91% ~ 99.97%,大豆子实中铅的含量仅占植株总铅累积量的 0.03% ~ 0.09%。

(3) 试验结果表明:土壤中铅镉的交互作用促进了大豆地上部分对铅的吸收,而铅镉的交互作用却抑

制了大豆根对铅的吸收。土壤中铅镉汞的交互作用可

同时促进大豆根和地上部分对铅的吸收作用。

参考文献:

[1] 匡少平, 张书圣. 作物对土壤中环境激素铅的吸收效应及污染防治[J]. 农业环境保护, 2002, 21(6): 481 – 484.

[2] 王 新, 吴燕玉, 梁仁禄, 等. 各种改性剂对重金属迁移、积累影响的研究[J]. 应用生态学报, 1994, 5(1): 89 – 94.

[3] Nanda Kuwar PBA. Phytoextraction: the use of plants to remove heavy metal from soils[J]. *Environ Sci & Technol*, 1995, 29(25): 1233 – 1238.

[4] 张亚丽, 沈其新, 姜 洋. 有机肥料对镉污染土壤的改良效应[J]. 土壤学报, 2001, 38(2): 212 – 218.

[5] Qi Ying Ma, Samuel J Tralna, and Terry J Logan. In situ lead immobilization by apatite[J]. *Environ Sci Technol*, 1993, 27: 1803 – 1810.

[6] Steele MC, et al. Ex – situ remediation of a metal – contaminated super-

fund soil using selective extractants[J]. *J Environ Eng*, 1998, 124(7): 639 – 645.

[7] Papassiopi N, et al. Removal of heavy metals from calcareous contaminated soils by EDTA leaching[J]. *Water Air and Soil Pollution*, 1999, 109(1/4): 1 – 15.

[8] Allan M L, Kukacka L E. Blast furnace slagmodified grouts for in situ stabili zation of chromium – contaminated soil[J]. *Waste Manag*, 1995, 15: 193 – 201.

[9] 徐应明, 李军幸, 戴晓华, 等. 介孔分子筛表面功能膜的制备及对水体中铅汞镉的去除作用[J]. 应用化学, 2002, 19(10): 941 – 945.

[10] 云 影, 杨居荣, 刘 虹. 大豆及其制品的重金属污染[J]. 农业环境保护, 2001, 20(1): 1 – 3.

[11] Hardiman R T, et al. Factors affecting the distribution of cadmium, copper and lead and their effect upon yield and in bush beans[J]. *Plant and Soil*, 1984, 81: 17 – 27.



《农业环境科学学报》2003 年审稿人名单

(按汉语拼音音序排序)

白清云	陈怀满	陈英旭	崔理华	曹仁林	何 江	董红敏
季 民	李本纲	李国学	李 季	李玉浸	李花粉	黄士忠
廖宗文	刘广良	刘文新	宁安荣	乔玉辉	沈其荣	宋文华
孙红文	陶 澍	涂 从	王凯荣	王学军	吴启堂	吴创之
张光生	张增强	郑有飞	周启星	周 青	朱鲁生	朱永官
张洪生						