

中央高校基本科研业务费资助项目(3142015091)

重金属污染及其控制研究

Zhongjinshu Wuran Jiqi Kongzhi Yanjiu

吴发超 马登军 著

Zhongjinshu
Wuran

Jiqi
Kongzhi Yanjiu

中央高校基本科研业务费资助项目(3142015091)

重金属污染及其控制研究

Zhongjinshu Wuran Jiqi Kongzhi Yanjiu

吴发超 马登军 著

Zhongjinshu
Wuran

Jiqi
Kongzhi Yanjiu

中国矿业大学出版社

内 容 简 介

本书介绍了关于重金属污染及控制的两方面研究内容和成果,一是土壤环境中重金属对油菜的作用,二是重金属对红细胞的作用。所述研究成果具新颖性、先进性和实用性。

本书可供从事环境工程及相关专业的科研及工程技术人员参考使用。

图书在版编目(CIP)数据

重金属污染及其控制研究/吴发超,马登军著. —徐州:
中国矿业大学出版社,2019.1

ISBN 978 - 7 - 5646 - 4318 - 8

I. ①重… II. ①吴… ②马… III. ①重金属污染—
研究②重金属污染—污染控制—研究 IV. ①X5

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2018)第 302100 号

书 名 重金属污染及其控制研究

著 者 吴发超 马登军

责任编辑 王美柱

出版发行 中国矿业大学出版社有限责任公司

(江苏省徐州市解放南路 邮编 221008)

营销热线 (0516)83884103 83885105

出版服务 (0516)83995789 83884920

网 址 <http://www.cumtp.com> E-mail: cumtpvip@cumtp.com

印 刷 江苏淮阴新华印务有限公司

开 本 787×1092 1/16 印张 9.25 字数 234 千字

版次印次 2019 年 1 月第 1 版 2019 年 1 月第 1 次印刷

定 价 36.00 元

(图书出现印装质量问题,本社负责调换)

前 言

我国在长期的矿产开采、加工以及工业化进程中累积形成的重金属污染近年来逐渐显现,污染事件呈多发态势。据监测,全国一些地表水监测断面存在重金属个别时段超标现象;个别城镇集中式饮用水水源地也存在铬、汞、铅等超标现象。有色金属冶炼、铅蓄电池、再生铅、燃煤电厂、水泥、钢铁冶炼等行业的部分企业周边大气重金属浓度较高。全国一些地区土壤存在不同程度的重金属污染,主要污染物是汞、铅、砷,其次为铬、镉、铜、锌、锰、铊等。重金属污染具有隐蔽性、潜伏性、不可逆性和长期性,污染危害大、持续时间长、治理成本高。重金属污染物通过大气、水体、土壤的迁移转化和食物链的生物放大作用污染环境,危害粮食食品安全和人体健康。但目前,重金属污染防治的科学研究、技术政策滞后于污染防治的实际需求。生产过程中重金属污染物的处理技术匮乏,水体、土壤中重金属污染物的去除技术及生态修复技术等有待进一步研发。

本书介绍了关于重金属污染及控制的两方面研究内容和成果。一是土壤环境中重金属对油菜的作用:研究了重金属铅、镉、铜、锌、汞对油菜的单一作用情况,得出重金属单一作用结果及规律;研究了铜、锌两种重金属对油菜的复合作用情况,得出复合作用结果;研究了硒对重金属铜作用油菜的减缓情况,得出了减缓规律。二是重金属对红细胞的作用:研究了微量进样技术测定镉和铅技术,建立了微量进样技术火焰原子吸收光谱测定重金属镉和铅的新方法;研究了重金属镉和铅对血液主要指标的影响;分别研究了低毒饮水染毒、静脉注射染毒重金属镉和铅在小白鼠红细胞及其他组织器官中分布情况,得出分布结论。

本书由中央高校基本科研业务费(3142015091)资助,在此表示感谢!本书稿在研究和成稿过程中,房菁、代云容、张艳丽、俞晓娟、杨娟、孙志辉、牟政伟、杨永利、周浩晖、富春霞、任明星、刘淑华、刘丽丹、刘元涛、胡小蒙、郭昕、黄素兰、王斌、王军、王慧、王学军、李鹏、李苗、李非、邓海锋、汤飞、魏曼、唐国兵等在试验研究、数据处理、文字处理、图表绘制、润色修改、排版校对、对外联系等方面给了很多帮助,同时本书还参考和借鉴了国内外广大科研工作者的部分研究成果及技术资料,在此一并表示衷心感谢!

由于笔者水平所限,书中难免存在错误和不完善之处,欢迎批评指正,提出宝贵意见和建议,将不胜感激!

吴发超 马登军

2018年12月于华北科技学院

目 录

第 1 部分 环境中重金属对油菜作用研究

第 1 章 绪论.....	3
1.1 研究背景	3
1.2 我国土壤重金属污染现状及来源	3
1.3 土壤重金属污染蔬菜研究进展	4
1.4 研究的目的和意义	8
第 2 章 材料与方法.....	9
2.1 试验材料	9
2.2 试验方法	9
2.3 测定项目和方法.....	10
第 3 章 结果与分析	12
3.1 单一重金属作用油菜的结果与分析.....	12
3.2 复合重金属作用油菜的结果与分析.....	26
3.3 减缓重金属对油菜作用的结果与分析.....	31
第 4 章 结论与展望	36
4.1 主要结论.....	36
4.2 创新与不足.....	36
4.3 展望.....	37
参考文献	38

第 2 部分 环境中重金属对红细胞作用研究

第 5 章 绪论	43
5.1 镉、铅的概述	43

5.2	镉、铅的毒性、危害与中毒机理的研究进展·····	47
5.3	微量金属镉、铅的火焰原子吸收光谱分析研究进展·····	60
5.4	本研究的研究目的与意义·····	66
第 6 章	微量进样——FAAS 测定红细胞以及其他组织器官中微量镉和铅的研究 ·····	68
6.1	微量进样火焰原子吸收分析技术的研究现状·····	68
6.2	微量进样火焰原子吸收分析微量金属镉和铅的方法研究·····	70
6.3	小白鼠靶器官样品的制备与测定·····	75
6.4	本章结论·····	76
第 7 章	低毒饮水染毒重金属镉和铅在小白鼠红细胞和其他组织器官中分布的研究 ··	78
7.1	试验部分·····	78
7.2	各靶器官含镉和含铅量的测定结果·····	79
7.3	分析与讨论·····	81
7.4	本章结论·····	88
第 8 章	重金属镉和铅对血液主要指标影响的研究 ·····	90
8.1	概述·····	90
8.2	试验部分·····	93
8.3	试验结果·····	94
8.4	分析与讨论·····	96
8.5	本章结论·····	100
第 9 章	静脉注射染毒重金属镉和铅在小白鼠体内红细胞及组织器官中分布的研究 ·····	102
9.1	试验部分·····	102
9.2	样品分析结果·····	103
9.3	分析与讨论·····	111
9.4	本章结论·····	120
第 10 章	结论 ·····	122
	参考文献 ·····	124

第 1 部分

环境中重金属对
油菜作用研究

第1章 绪 论

1.1 研究背景

20 世纪 80 年代以来,随着我国工农业的飞速发展,城市化进程的逐渐加快,由此带来的环境污染问题愈来愈突出。再加上水资源的短缺,我国有部分地区的农田使用污水进行灌溉,所以土壤重金属污染问题日益显现。

重金属是指密度在 4.0 g/cm^3 以上的约 60 种元素或密度在 5.0 g/cm^3 以上的约 45 种元素。多种重金属均能通过被污染的灌溉水、空气、土壤等介质,经植物根系和叶片进入农作物体内。其中,有些重金属元素是人体和其他生物活体所必需的元素,然而大多数重金属不是生物体生长、发育所必需的。

土壤自身具有一定的净化能力,当土壤中的污染物数量超过土壤自净能力时,由于污染物本身的特征或土壤净化能力被限制而使重金属在土壤中蓄积,从而破坏了土壤的理化及生物特性,使土壤的生产能力降低,对土壤造成了一定污染。

在土壤污染研究中的重金属主要是指 Pb、Cd、Hg、Cr 等生物毒性显著的元素,还包括具有一定毒性的重金属元素,如 Zn、Cu 和 Ni 等。

土壤重金属污染不仅会给经济带来巨大的损失,而且对人体健康、环境改善及生态平衡也构成了潜在的威胁,后果不容忽视。20 世纪 80 年代,国外一些学者开始研究基于物理与化学过程,利用微生物及植物分解、代谢土壤中重金属污染物的修复方法;近年来,我国也开展了土壤重金属污染的修复及应用研究。

1.2 我国土壤重金属污染现状及来源

我国目前重金属污染的农田面积已达 2 000 万 hm^2 , 占总耕地面积的 1/5,并在逐年扩大,土壤重金属污染在城郊工矿区附近和污水农灌区比较严重。据调查,上海市郊区土壤受到镉、铬、锌和汞的污染;天津市土壤以铅、锌、镉、铬和铜污染为主;广州市郊的蔬菜地土壤主要受镉、铅、砷的污染;重庆市菜地重金属污染也很严重,污染物主要为镉、铬、铅、汞;湖北、陕西、江西、辽宁、浙江、山东、广西壮族自治区等省的土壤也都不同程度地受到重金属污染。

土壤重金属污染途径主要有:采矿、冶炼、城市污泥、含重金属的污水的农业利用,化学肥料的大量使用,以及大气污染微粒的沉降等。其中,污水农灌是重要原因之一,目前我国污水灌溉面积约 330 万 hm^2 , 有 64.8% 的面积遭受重金属污染,其中,轻度污染面积约为 46.7%、中度污染 9.7%、重度污染 8.4%。另据原国家环保总局局长周生贤表示,全国每年

因重金属污染的粮食达 1 200 万 t,造成的直接经济损失超过 200 亿元人民币。某些肥料如磷肥及农药如杀虫剂等大量施用也增加了土壤中镉、铜等的含量,牲畜粪便等有机肥也是农田重金属污染源之一。

1.3 土壤重金属污染蔬菜研究进展

1.3.1 重金属单一作用蔬菜研究

(1) 铅污染蔬菜研究

铅在自然界中普遍存在,且用途广泛。矿山开采、金属冶炼、汽车废气是环境中铅污染的主要来源。

铅不是植物生长发育的必需元素,对植物有毒害作用,而且属于蓄积型。当铅被动进入植物根、茎或叶后,就会积累在里面,影响植物的生长发育。其对植物影响的大小与铅的浓度、盐的类别、植物物种等因素有关。王艳娜等人通过盆栽模拟试验研究了铅对植物、叶片叶绿素含量变化影响,以及植物中毒后的症状,结果表明,铅对植物根系发育、生长影响极大,可使根冠有丝分裂减少,根量减少,铅进入叶肉组织导致叶片失绿,严重时使叶片枯黄、死亡,试验早期植物中毒,表现为根冠膨大变黑,严重时根系腐烂,当营养液中 PbCl_2 浓度达到 0.5 mol/L 时,试验后期引起植物死亡不能恢复。

土壤中的铅有水溶性(离子态和络合态)及非水溶性(化学沉淀和难溶络合态)两种,水溶性和非水溶性铅随环境条件的变动而相互转化。一般对农作物危害较大的铅存在形式主要是水溶性状态。环境中铅的浓度越高,植物体内积累越多,对植物的毒害作用越强,植物生长发育越差。

土壤铅污染直接影响植物种子的萌发及植株生长发育,低浓度的铅对植物生长略有促进作用,浓度过高时蔬菜受毒害作用。土壤铅污染浓度过高会明显抑制植物种子内蛋白酶、淀粉酶和酸性磷酸酯酶的活性,从而影响种子萌发所需的物质和能量,致使种子萌发受到抑制。对植株的影响主要表现在叶片的黄化、枯萎和植株生长矮小。不仅表现出外在的危害症状,而且还可以进一步影响到植物的产量及品质,如会使植物还原糖、Vc 和硝酸盐含量降低,有研究显示受铅影响后,水稻的成熟期推迟,空穗率增加,从而使产量大幅度下降。

高浓度的铅可引起植物的水分亏缺,蒸腾速度、细胞液渗透压、木质部水位以及相对含水量减少;此外,还会导致气孔阻力增大或气孔关闭。其对植物营养元素吸收的影响,主要是通过堵塞营养元素进入的通道或与营养元素结合使植物不能吸收或不能从根部运输到叶。

土壤中的铅主要以 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 、 PbCO_3 、 $\text{Pb}(\text{PO}_4)_2$ 等难溶态形式存在,而可溶性的铅含量极低。这是由于铅进入土壤时,开始可以卤化物形态的铅存在,但它们在土壤中可以很快转化为难溶性化合物,使铅的移动性和被农作物的吸收都大大降低。因此,铅主要积累在土壤表层。另外,铅也能和配位基结合形成稳定的金属络合物和螯合物。植物从土壤中吸收铅主要是吸收存在于土壤溶液中的 Pb^{2+} 。铅在土壤环境中的迁移转化和对植物吸收铅的影响,还与土壤中存在的其他金属离子有密切关系。由此可见,铅在植物体内的富集能力极强。铅的富集能力强主要是因为铅的迁移能力较弱,一旦被植物根系吸收不容易迁移,且易向地上部分迁移并积累。

(2) 镉污染蔬菜研究

镉是一种能在人体和环境中长期蓄积的有毒重金属物质,自20世纪50年代在日本发现由慢性镉中毒导致的“痛痛病”以来,镉对环境污染的危害健康问题引起了全世界的关注,在主要的重金属污染物中,镉以移动性大、毒性高成为重金属污染中最受关注者。镉是一种毒性很大的重金属,其化合物也大都属毒性物质。镉用途很广,镉盐、镉蒸灯、颜料、烟幕弹、合金、电镀、焊药、标准电池、冶金去氧剂、原子反应堆的中子收棒等,都要用到镉。

镉不是植物生长发育所必需的元素,但易被植物吸收,能抑制细胞和整个植株的生长,抑制植物光合作用、呼吸作用、植物酶的活性。

镉污染使糙米中粗蛋白、粗淀粉、直链淀粉、赖氨酸等含量显著降低,从而降低营养品质。在施用污泥的相近栽培条件下,叶菜类作物镉吸收量高于其他类作物,禾谷类作物叶片镉含量高于子粒。镉污染含量达到50 mg/kg,使水稻减产5%;在5 mg/kg时,使白菜、莴苣产量稍有下降,而萝卜产量下降10%左右;在小麦、水稻、菜豆和番茄中镉含量:根>茎叶>果实(种子),而白菜、萝卜、莴苣和茄子则茎叶>根>果实。镉可使水稻叶片逐渐褪绿,破坏叶绿素结构。水稻受镉危害后,表现为叶片失绿,出现褐色条纹,严重时根系少且短,根毛发育不良。花生受镉毒害后,叶片发黄、植株矮小、结荚数量明显减少,严重时,可使植株死亡。小麦受镉危害,叶片发黄,出现灼烧枯斑,叶脉发白,分蘖减少,严重者不开花结实。镉污染可降低玉米幼苗叶绿素的含量,提高过氧化物酶的活性。50 mg/kg的镉处理使小麦幼苗光合强度降低。镉超过一定含量,对小白菜叶绿素起破坏作用,并促进抗坏血酸分解,使游离脯氨酸累积,抑制硝酸还原酶活性。重金属镉对植物体内多种酶活性起抑制作用,包括根系的脱氢酶、过氧化物同工酶和核酸酶等。

(3) 铜污染蔬菜研究

铜是生物必需的营养元素,适量的铜对人和动植物都是有益的;但过量的铜对生物的生长发育造成危害。随着工农业生产的快速发展,铜的用途越来越广泛,用量不断增加,含铜污染物排放越来越多,对土壤环境的污染也逐渐显现出来。因此,近年来对土壤-植物系统铜污染的研究与治理引起了人们的重视。铜元素的来源包括含铜矿的开采和冶炼厂三废的排放、含铜农业化学物质(含铜杀真菌剂和化肥)和有机肥(污泥、猪粪、厩肥和堆肥)的施用,这些可使农田土壤含铜量达到原始土壤的几倍乃至几十倍,对植物和土壤微生物产生毒害。

植物通过根部从土壤中以离子形式吸收铜,也可通过叶面吸收。根部除了吸收溶解在土壤溶液中的铜以外,还能通过分泌出柠檬酸、苹果酸等有机酸以及呼吸作用形成的碳酸溶解难溶性物质以获取铜。影响根部吸收铜的因素除温度、通气状况、溶液浓度和离子间相互作用外,很重要的一点是溶液pH即酸碱度。土壤溶液pH变化可引起溶液中反应的变化,从而引起养分的溶解或沉淀。在碱性反应加强时,铜逐渐呈不溶解状态,导致吸收减少,而在酸性土壤(如红壤)中,铜易溶解,因此铜在偏酸性(特别是pH为5.0~7.0)环境中易被吸收;但另一方面,土壤环境过酸(如pH为2.5~5.0的成酸田)也会因导致铜、锰、铁、铝等元素的溶解度加大而使植物受到毒害。作物生长后期由于根部吸肥能力的减弱,可利用根外喷施的方法适量补充铜肥,获得既快且省的效果。铜进入植物体后,主要是作为一些同化酶和呼吸酶的辅基参与代谢反应和电子传递。铜在植物体内是不可再利用元素,在细胞内主要呈难溶解的稳定化合物,不再参与循环。高等植物中铜含量因种属而异,一般占植物干重的0.0001%和鲜重的0.1%,含量极微,就某种植物而言,老的部位较幼嫩部位为多。

铜对植物生长发育的影响是多方面的,铜作为多种酶的组分之一,参与很多生长代谢过程,是植物生长发育过程中不可缺少的微量营养元素,对作物的发育、品质、产量等有重要影响,但铜具有累积性,过量的铜又会导致植物体的铜毒害。因为植物吸收的铜大部分都富集在根部,所以根部最易受到毒害,通常表现为根系生长不良,主根生长受抑,根短粗,抑制侧根发生,根毛少或无,总根数减少,常发生褐变。高浓度铜使植物叶片网纹状失绿,变黄或黄白色,边缘褐色干枯,严重时整片枯死,这是铜对叶绿素的毒害所致。铜胁迫还影响植物体内保护酶类、氮代谢酶类、光合酶类等酶的活性。

(4) 锌污染蔬菜研究

和铜一样,锌也是生物必需的营养元素,适量的锌对人和动植物都是有益的;但过量的锌会对生物的生长发育造成危害。中国主要土壤类型锌的平均含量为 8 711 mg/kg,锌是自然界分布较广的金属,主要以硫化锌和氧化锌状态存在,在地壳岩石圈中锌的平均含量为 7×10^{-5} 。普通土壤锌的总含量在 $1 \times 10^{-6} \sim 3 \times 10^{-4}$,平均值 5×10^{-5} 。天然土壤中的锌主要来源于母岩。岩石圈平均含锌约 80 mg/kg。锌污染土壤中锌含量可高达每千克几千甚至几万毫克。土壤中的锌除来自岩石母质外,还来自大气沉降、农用污泥垃圾、农用化学品、铅锌矿尾砂等。煤和其他化石燃料以及有色金属的冶炼是大气中锌的主要来源。火山喷发和气溶胶尘埃也可引起锌污染。而一些地质异常地区的土壤和铅锌矿周围的土壤常常受到锌的污染。

蔬菜体内的锌含量常因植物种类、品种、生育时期及生长环境的不同而有差异。如:十字花科、豆科、茄科、菊科、伞形科及藜形科蔬菜含锌量较高。十字花科蔬菜含锌量最高可达 1 297 mg/kg。旋花科的含量相对偏低。一般而言,叶菜类蔬菜含锌较高,如菠菜、甘蓝等含锌量较高;食用茎的含锌量比叶片低;块根类蔬菜中胡萝卜含锌较高;而马铃薯块茎吸收、累积锌的效果较差;瓜果类蔬菜的果实含锌量始终位居下游。还有野菜类蔬菜比普通蔬菜含锌量要高,如野生苦菜锌元素的含量比普通蔬菜高几倍。植物在生长发育过程中,体内含锌量也是处于不断地变化之中的。归纳起来可以看出,蔬菜体内含锌量一般在幼苗期最高,并且随着苗龄的增长而降低。生长环境也会影响蔬菜体内的含锌量,土壤中有效锌含量不同,蔬菜体内含锌量也不同,如菠菜和甘蓝体内含锌量均随施锌量的增加而显著提高。

在植物体内,锌是多种脱氢酶、蛋白酶、肽酶的必要组成部分,因此锌影响到植物体内的许多代谢过程,锌还参与生长素的代谢和光合作用中 CO_2 的水合作用,促进蛋白质代谢。

(5) 汞污染蔬菜研究

汞是在常温状态下以液态存在的唯一金属,并且也是一个很容易挥发到空气中的金属,温度愈高,挥发愈快。它不溶于水,能溶于类脂质,易溶于硝酸及硫酸,不与碱液反应。汞是有毒的,它的流动性、易挥发性,使其成为控制起来最具挑战性的毒性物质之一。

土壤中的汞可分为金属汞、无机化合态汞和有机化合态汞,其中单质汞是主要形态,占总汞量的 90% 以上,在一定的条件下它们可以相互转化。在正常的 Eh 和 pH 范围内,能以零价状态存在是土壤中汞的重要特点。

土壤中汞的含量不同,植物对汞的吸收、积累不一样。另外,不同种类植物及同一种植物的不同器官、生长阶段对汞的吸收、积累也不尽相同。因此,汞对植物的危害因作物的种类和生育期而异。不同植物对汞吸收能力是:针叶植物>落叶植物,水稻>玉米>高粱>小麦,叶菜类>根菜类>果菜类,植物根系和叶子可以吸收汞,比较容易吸收的汞有金属汞、

Hg^{2+} 、乙基汞和甲基汞。

汞作为植物的有害元素,影响到种子的发芽和植物的形态建成。汞含量较低时,对植物的生长发育影响甚微,但超过一定浓度,植物的生长就会完全被抑制。土培实验表明,汞浓度为 0.074 mg/kg 时,水稻根系受害,秕谷率增加,水稻产量下降。汞对作物生长发育的影响主要有抑制光合作用、根系生长和养分吸收、酶的活性、根瘤菌的固氮作用等。

1.3.2 重金属复合作用蔬菜研究

在自然界中,单个重金属元素的污染虽有发生,但大多是几种金属元素同时污染的复合污染。复合污染不仅在污灌区的土壤上,而且在城郊的菜田土壤上也普遍存在。

一般来说,重金属元素之间的相互作用主要分为以下两种:协同作用和拮抗作用。协同作用是指某一重金属元素的存在,能促进另一重金属元素的吸收;拮抗作用是指某一重金属元素的存在,能抑制另一重金属元素的吸收。

Cd-Pb 和 Cd-Pb-Cu 复合污染对油菜吸收 Cd 、 Pb 有明显的影响。当土壤 Cd 添加浓度为 1.5 mg/kg 时,土壤中添加 300 mg/kg 的 Pb 明显促进了油菜根部和茎叶对 Cd 的吸收,说明 Cd-Pb 对油菜吸收 Cd 具有协同作用,这很可能是因为 Pb 取代了土壤吸收的 Cd ,因而提高了土壤中 Cd 的生物有效性,使油菜根部和茎叶中 Cd 的含量增加。三元素污染的情况则较复杂, Cd-Pb-Cu 复合污染协同促进了油菜根部对 Cd 的吸收,却对油菜茎叶吸收 Cd 产生了拮抗作用。

当土壤 Pb 添加浓度为 300 mg/kg 时,土壤中添加 1.5 mg/kg 的 Cd 明显抑制了油菜根部和茎叶对 Pb 的吸收,说明 Cd-Pb 对油菜吸收 Pb 具有拮抗作用。这可能是由于 Pb 比 Cd 更容易与土壤组分发生反应,而形成不溶解性化合物。另外,在常温下 Pb 在水中的溶解度仅为 Cd 的 10% ,并且 Pb 与腐殖酸或富里酸形成的化合物比 Cd 与之形成的化合物稳定,从而使 Pb 难以被植物吸收。三元素污染的情况同上述 Cd 的情况类似,即 Cd-Pb-Cu 复合污染协同促进了油菜根部对 Pb 的吸收,却对油菜茎叶吸收 Pb 产生了拮抗作用。

由此可见, Cd-Pb 和 Cd-Pb-Cu 对植物不同部位吸收累积 Cd 、 Pb 的影响比较复杂,不仅与添加的重金属的浓度和相互作用有关,还与植物品种及植物的不同部位(如根部、茎叶等)有关。

宋菲等人通过盆栽试验发现,土壤中 Zn/Cd 增大极显著地降低菠菜含 Cd 量,说明土壤中锌含量的增加降低菠菜对 Cd 的吸收量。周启星等人对玉米和大豆籽实中 Cd 、 Zn 的含量研究表明,玉米籽实中的 Cd-Zn 表现为拮抗作用,而大豆中的 Cd-Zn 表现为协同作用。

重金属复合污染对生物的影响,不仅影响植物生长发育,而且对生物微观结构和自身防御等方面也产生重要影响。

1.3.3 减缓重金属作用蔬菜研究

重金属与非金属元素之间的相互作用可以表现为拮抗作用、协同作用与相加作用,微量元素硒对几乎所有重金属都能够产生拮抗作用。低浓度硒对铜胁迫下油菜、白菜、萝卜幼苗生长有拮抗作用,而高浓度硒对铜胁迫下蔬菜幼苗生长具有协同效应,铜毒害导致绿豆苗期叶绿素含量下降,过氧化氢酶活性下降,细胞膜透性增加。绿豆苗期生长过程中添加硒和铜后,绿豆发芽生长过程中硒对铜毒害有一定缓冲作用。未加硒的油菜长势较小,根、茎、叶分化程度随铜浓度的升高而降低。加硒后测得植物中的铜含量明显减少,说明硒对油菜的铜

中毒有较好的缓解效应。

姜虎生通过对玉米砂培试验,用不同质量浓度的镉对玉米进行处理,对其生理特性进行研究,以探讨其能否作为重金属镉生物有效性的指示生物。王激清等在石灰性土壤加入镉的条件下,通过温室土培盆栽试验研究印度芥菜和油菜互相作用对各自吸收土壤中难溶态镉的影响。曹德菊等采用盆栽试验,研究了竺麻对镉的耐受性和积累现象。2005年,吴双桃通过盆栽试验,研究了美人蕉在镉污染土壤中的生长特征及对镉的吸收规律和修复能力。魏树和等通过室外盆栽模拟试验及重金属污染区采样分析试验,首次发现并证实杂草龙葵是一种镉超积累植物。郑茂波以烟草为试验材料,分别对种子和幼苗进行镉、钙离子和锡、钙离子不同的处理,对烟草的发芽情况、幼苗生长及根和叶片中镉离子积累情况进行了归纳总结分析,结果表明:钙离子在一定程度上对镉的毒性有减缓作用。

1.4 研究的目的是意义

目前的大多数研究主要集中在田间土壤和蔬菜的重金属污染分布和污染程度调查方面,也有少数为水培和土培条件下进行的试验研究,而有关控制条件下土壤重金属污染与蔬菜中重金属含量的相关研究还很不深入,尤其是采用污灌方式对叶菜类蔬菜与土壤重金属污染限值方面的研究则更少。由于蔬菜吸收土壤中的重金属受到多种环境因子的影响,而生态条件气候、土壤、水分、作物的不同,致使在判定二者相关性上存在着较大的困难。因此以往的研究多数只能在一定程度上作一趋势的分析,在分析土壤和蔬菜污染的相关性方面还存在不精确等问题,而采用污水灌溉形式更能反映实际。随着工农业的发展,水资源日趋紧张,污水灌溉也变得越来越普遍,由此给蔬菜和人类身体健康带来的安全隐患也越来越大。本研究通过油菜盆栽试验,模拟污水浇灌方式,分别用含单一重金属的水溶液、含复合重金属的水溶液和加入缓释剂的重金属水溶液浇灌油菜,使土壤受重金属污染,以此研究作物对土壤中重金属的吸收效应和累积规律,以及土壤中重金属浓度大小对油菜生长的影响。试验可为重金属污染土壤的治理提供理论依据,并为无公害蔬菜的种植提供参考。

第 2 章 材料与方法

2.1 试验材料

土壤:采用华北科技学院绿化中心的种花用土,为沙土壤,土壤理化性质和重金属含量见表 2-1。

表 2-1 土壤基本理化性质和重金属含量

项目	pH	有机质 /%	田间持水量 /%	重金属含量/(mg/kg)				
				Pb	Cd	Cu	Zn	Hg
数值	7.61	4.05	57.29%	31.82	0.053	32.18	59.59	0.039

油菜:采用上海青油菜,生长期为 30~45 d;油菜又称小白菜,属于十字花科,是主要的油料类经济作物,种子购于行宫菜市场蔬菜批发店。

2.2 试验方法

2.2.1 单一重金属作用油菜试验方法

选用盆栽土培油菜的试验方法,在华北科技学院环境工程实验室旁的温室进行,模拟污水灌溉的方式,定期分别用含重金属铅、镉、铜、锌、汞的水溶液浇灌油菜。每种重金属水溶液设定 6 个不同处理,每个处理平行 3 盆,每盆装土约 2 kg,加水至其含水量为田间持水量的 58%左右。浇灌水溶液中含重金属的浓度见表 2-2。

表 2-2 浇灌溶液的重金属浓度 mg/L

处 理	1	2	3	4	5	6
浇灌溶液 Pb 浓度	0	150	250	600	1 000	1 200
浇灌溶液 Cd 浓度	0	0.2	0.7	1.3	2.0	2.5
浇灌溶液 Cu 浓度	0	25	50	100	150	200
浇灌溶液 Zn 浓度	0	200	400	500	600	800
浇灌溶液 Hg 浓度	0	0.5	2.0	5.0	8.0	10.0

4 月中旬播入蔬菜种子,这期间用蒸馏水浇灌,使温室内的温度保持在 25~30 ℃ 出芽生长一周后间苗,每盆留 3 棵,此后用含重金属的水溶液浇灌。为使油菜生长期间的土壤湿

度保持为田间持水量的 58%左右,每隔一天浇一次含重金属的水溶液;若遇天气太热,水分蒸发太快,则浇蒸馏水保持土壤湿度。浇灌重金属水溶液共 20 次,每次浇灌 100 mL 溶液,6 月初收获油菜用于测试。所有菜盆的管理方式一致。

2.2.2 复合重金属作用油菜试验方法

试验设置 8 种不同浓度的处理,每个处理平行 3 盆,每盆装土约 2.0 kg,加水至其含水量为田间持水量的 58%左右。每种处理浇灌水溶液中含重金属铜和锌的浓度见表 2-3。

表 2-3		浇灌溶液的 Cu 和 Zn 浓度							mg/L
处 理	1	2	3	4	5	6	7	8	
浇灌溶液 Cu 浓度	0	200	150	100	50	50	50	50	
浇灌溶液 Zn 浓度	0	100	100	100	100	200	300	400	

4 月上旬播入蔬菜种子,这期间用蒸馏水浇灌,使温室内的温度保持在 25~30 ℃出芽生长一周后间苗,每盆留 3 棵,此后用含重金属 Cu 和 Zn 的水溶液浇灌。为使油菜生长期间的土壤湿度保持为田间持水量的 58%左右,每隔一天浇一次含重金属的水溶液;若遇天气太热,水分蒸发太快,则浇蒸馏水保持土壤湿度。浇灌重金属水溶液共 20 次,每次浇灌 100 mL 溶液,5 月下旬收获油菜用于测试。所有菜盆的管理方式一致。

2.2.3 减缓重金属对油菜作用试验方法

试验设置 12 种不同浓度的处理,每个处理平行 3 盆,每盆装土约 2.0 kg,加水至其含水量为田间持水量的 58%左右。每种处理浇灌水溶液中含铜和硒的浓度见表 2-4。

表 2-4		浇灌溶液的 Cu 和 Se 浓度										mg/L
处 理	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
浇灌溶液 Cu 浓度	100	300	500	1 000	100	300	500	1 000	100	300	500	1 000
浇灌溶液 Se 浓度	0	9	18	0	9	18	0	9	18	0	9	18

4 月上旬播入蔬菜种子,这期间用蒸馏水浇灌,使温室内的温度保持在 25~30 ℃出芽生长一周后间苗,每盆留 3 棵,此后用含 Cu 和 Se 的水溶液浇灌。为使油菜生长期间的土壤湿度保持为田间持水量的 58%左右,每隔一天浇一次含 Cu 和 Se 的水溶液;若遇天气太热,水分蒸发太快,则浇蒸馏水保持土壤湿度。浇灌重金属水溶液共 20 次,每次浇灌 100 mL 溶液,5 月下旬收获油菜用于测试。所有菜盆的管理方式一致。

2.3 测定项目和方法

(1) 株高测定

油菜的株高是指油菜收获前夕,还在自然生长状态下,以钢尺为测量工具,量取的从土壤表面到植株最高点的高度。单位:cm。

(2) 生物生长量测定

油菜的生物生长量是指所收获油菜,用去离子水反复冲洗、自然风干后,以天平为测量

工具,称量的包括根部在内的油菜重量。单位:g。

(3) 土壤 pH 的测定

土壤 pH 的测定采用电位测定法。具体操作步骤:称取通过 1 mm 孔径筛子的风干土样 25 g,放入 50 mL 烧杯中用玻璃棒搅拌 1 min,使土体充分散开,放置半小时,此时应避免空气中有氨或挥发性酸的影响,然后用 pH 计测定。

(4) 土壤中重金属含量的测定

① 样品消解。土壤的消解采用湿式消解法,具体操作步骤如下:将采集的土壤样品混匀后用四分法缩分至 100 g,缩分后的土样经自然风干后,除去土样中石子和动植物残体等异物,用木棒研压,通过 2 mm 尼龙筛,混匀后备用;用电子天平称取土样 1.000 g,置于聚四氟乙烯坩埚中,加入少量水润湿。加入 10 mL 盐酸,置于电热板上加热($<450\text{ }^{\circ}\text{C}$)消解 1.5~2 h,然后加入 15 mL 硝酸,继续加热至溶解物剩余约 5 mL 时,再加入 5 mL 氢氟酸并加热分解除去硅化合物,最后加入 5 mL 高氯酸加热至消解物呈淡黄色时,打开盖,蒸至近干。取下冷却,加入(1+5)硝酸 1 mL 微热溶解残渣,移入 50 mL 容量瓶中,定容,摇匀。

② 重金属含量测定。对于重金属 Pb、Cd、Cu、Zn,采用 GGX-600AAS 原子吸收分光光度计(北京科创海光仪器有限公司生产)进行测定;对于重金属 Hg,采用 WCG-207 微分测汞仪(吉林市北光分析仪器厂生产)进行测定。单位:mg/kg。

③ 空白试验。在消解土壤的同时进行全程序试剂空白试验。

(5) 蔬菜中重金属含量的测定

① 样品消解。准确称取 5.000 g 采集好的新鲜蔬菜样品(根部去除),用自来水冲洗干净,再用去离子纯净水冲洗浸泡,然后晾干,用不锈钢剪刀剪碎于 50 mL 烧杯中,放数粒玻璃珠,加硝酸-高氯酸(4+1)混合酸 10 mL,瓶口加一小漏斗,移至通风橱内,放置过夜。次日在电热板上低温加热进行消解,若反应产生棕黄色烟雾,说明有机物质含量较多,反复补加适量混合酸,至不产生棕黄色烟雾。蒸发至 2~3 mL,取下冷却,全量转移至 25 mL 比色管中,用去离子纯净水冲洗烧杯内壁,定容至标线,摇匀待测。

② 重金属含量测定。对于重金属 Pb、Cd、Cu、Zn,采用 GGX-600AAS 原子吸收分光光度计(北京科创海光仪器有限公司生产)进行测定;对于重金属 Hg,采用 WCG-207 微分测汞仪(吉林市北光分析仪器厂生产)进行测定。单位:mg/kg。

③ 空白试验。在消解蔬菜的同时进行全程序试剂空白试验。