

# 化学添加剂对土壤和莴笋中重金属残留量的影响试验

陈 宏<sup>1,2</sup>, 陈玉成<sup>1,2</sup>, 杨学春<sup>1</sup>

(1. 西南农业大学资源环境学院, 重庆 400716; 2 重庆市农业资源与环境重点实验室, 重庆 400716)

**摘 要:** 针对重庆市蔬菜重金属污染现状, 选取 Hg、Cd、Pb 为优先控制的目的重金属, 通过盆栽试验, 研究了石灰、腐殖酸、硫化钠等化学添加剂对莴笋吸收土壤重金属的效应及土壤重金属的残留机理。研究表明: 适当剂量的石灰、腐殖酸能显著抑制莴笋对 Hg 的吸收, 增加土壤中 Hg 的含量; 而 Na<sub>2</sub>S 则能显著抑制莴笋对 Pb 的吸收, 增加土壤中 Pb 的含量。从农产品安全要求出发, 在试验条件下, 抑制 Hg、Cd、Pb 进入莴笋体内的最佳化学物质及剂量分别为: 石灰施用量为 10.0 g/kg, 腐殖酸施用量为 2.67 g/kg 时, 抑制 Hg 进入莴笋体内的效果最好; 石灰施用量为 10.0 g/kg 时抑制 Cd 进入莴笋体内的效果最好; 石灰、腐殖酸、硫化钠施用量分别为 10.0、2.67 g/kg 和 0.47 mg/kg 时抑制 Pb 进入莴笋体内的效果最好。

**关键词:** 重金属; 化学添加剂; 残留量

中图分类号: X131.3; X53

文献标识码: A

文章编号: 1002-6819(2005)07-0120-04

陈 宏, 陈玉成, 杨学春. 化学添加剂对土壤和莴笋中重金属残留量的影响试验[J]. 农业工程学报, 2005, 21(7): 120-123

Chen Hong, Chen Yucheng, Yang Xuechun. Effects of chemical additives on the residual amount of heavy metals in soil and asparagus lettuce[J]. Transactions of the CSAE, 2005, 21(7): 120-123 (in Chinese with English abstract)

## 0 引 言

随着人们健康意识的提高, 无公害蔬菜生产逐渐成为人们关心的热门话题。但现代工业的发展, 环境污染加剧以及含重金属的农药和化肥的使用, 导致蔬菜中重金属污染问题日益严重<sup>[1]</sup>。蔬菜中的重金属可通过食物链进入人体, 危害人体健康。因此, 研究蔬菜重金属污染具有重要的现实意义。

从国内外各种有关重金属污染治理方面的文献报道可以发现, 其治理途径大都采用物理法, 化学法和生物法, 一是从土壤中除去重金属, 二是改变重金属的存在状态, 降低其活性, 减小毒性<sup>[2]</sup>。但目前大多数治理方法尚处在试验阶段, 治理方法各有利弊<sup>[3]</sup>。重庆市叶菜类蔬菜中 Hg、Cd、Pb 含量已进入临界级状态<sup>[4]</sup>。本文针对重庆市蔬菜重金属污染的这一现状, 选取 Hg、Cd、Pb 为目的重金属, 采用盆栽试验, 通过研究添加石灰、腐殖酸、硫化钠对莴笋吸收土壤重金属的影响及可能的机理, 筛选出经济有效、易于实施的化学添加剂, 以减少叶菜类蔬菜中 Hg、Cd、Pb 等重金属污染物进入蔬菜, 为蔬菜基地土壤重金属污染控制提供可靠的技术措施<sup>[5,6]</sup>。

## 1 材料与方 法

### 1.1 供试材料

土壤采自西南农业大学农场的酸性紫色土, pH 值 5.57, 有机质 18.78 g/kg, Hg、Cd、Pb 含量分别为 0.14、0.45 和 34.58 mg/kg。根据中国土壤重金属的环境标准和最大允许浓度<sup>[7]</sup>, 结合当地土壤重金属的污染情

况, 分别以 HgCl<sub>2</sub>、CdCl<sub>2</sub>、Pb(AC)<sub>2</sub> 的形式加入 2.00、1.00、625.00 mg/kg 外源 Hg、Cd、Pb 作为模拟污染土壤, 土壤中 Hg、Cd、Pb 含量(全量)分别为 2.173、1.35 和 647.52 mg/kg。盆栽试验作物选用莴笋 (*Lactuca sativa* var L.), 化学添加剂为石灰、腐殖酸、硫化钠, 均为化学纯试剂, 无添加剂的为对照。每种化学添加剂设 3 个浓度梯度, 重复 3 次, 随机排列(表 1), 采用塑料盆(直径 250 mm, 高 300 mm), 每盆装土 4 kg, 并均匀混入 1 g 尿素作底肥, 陈化 7 d 后, 定植长势一致的莴笋 3 株, 以后湿润管理, 50 d 后收获, 分别测定莴笋各部分重金属全量和土壤中 Hg、Cd、Pb 残留态含量。

表 1 盆栽试验设计方案及代码

Table 1 Design scheme and code of pot transplanting experiments

添加剂	Hg	Cd	Pb
石灰	A11(3.33)	A21(3.33)	A31(3.33)
	A12(6.67)	A22(6.67)	A32(6.67)
	A13(10.0)	A23(10.0)	A33(10.0)
腐殖酸	B11(0.67)	B21(0.67)	B31(0.67)
	B12(1.33)	B22(1.33)	B32(1.33)
	B13(2.67)	B23(2.67)	B33(2.67)
硫化钠*	C11(0.39)	C21(0.35)	C31(0.12)
	C12(0.78)	C22(0.70)	C32(0.24)
	C13(1.56)	C23(1.39)	C33(0.47)
无添加剂	CK1(0)	CK2(0)	CK3(0)

注: \*: 代码 M<sub>ij</sub> 意义为: M 为化学添加剂, i 为重金属类型, j 为化学添加剂梯度。括号内数字为添加剂用量, 其中石灰、腐殖酸的用量单位为 g·kg<sup>-1</sup>, 硫化钠为 mg·kg<sup>-1</sup>。

### 1.2 分析测试方法

#### 1) 汞的测定方法

汞含量采用 F732-G 测汞仪测定, 其中汞的全量用 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-HNO<sub>3</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 消化<sup>[8]</sup>; 土壤汞的形态测定采用连续浸提法<sup>[9-11]</sup>。

收稿日期: 2004-09-20 修订日期: 2005-04-05

基金项目: 重庆市科委攻关项目(2001-6655)

作者简介: 陈 宏(1971-), 男, 重庆人, 重庆西南农业大学资源环境学院, 400716, Email: chen hong@swau.cq.cn

有效态: 加入 10 mL, 1 mol/L 的  $MgCl_2$ , 振荡, 离心, 测定上清液中的汞含量;

酸溶无机: 残渣加入 10 mL, 1 mol/L 的  $HCl$  及几滴 0.5 mol/L 的  $CuSO_4$ , 振荡, 离心, 重复 2 次, 合并离心液, 测定上清液中的汞含量;

有机结合: 残渣加入 20 mL, 1% 的  $KOH$  和几滴溴化剂, 稀释, 定容, 测定汞含量;

残留态: 残渣用 8 mL, 1:1 的浓  $H_2SO_4$  和  $HNO_3$  消化, 稀释消化液, 定容, 测定汞含量。

## 2) 镉、铅的测定方法

土样经王水-高氯酸消化, 莴笋中的  $Cd$ 、 $Pb$  经湿法消解, 用原子吸收分光光度法测定<sup>[8]</sup>, 土壤  $Cd$ 、 $Pb$  的形态测定方法<sup>[12, 13]</sup>如下:

可交换态: 取 0.1~1.0 g 土样, 用 10 mL 1 mol/L  $MgCl_2$  (pH 值 7.0) 溶液浸提, 振荡 1 h, 离心分离, 测定离心液;

碳酸盐态: 上述残渣用 10 mL 1 mol/L  $NaAc$  溶液 (用  $HAc$  调溶液 pH 值 5) 浸提, 振荡 5 h, 离心分离, 测定离心液;

铁锰氧化态: 上述残渣用 10 mL 0.4 mol/L  $NH_2OH \cdot HCl$  溶液 [用 25% (V/V) 的  $HAc$  作底液] 水浴浸提 6 h, 离心分离, 测定上清液;

有机态: 上述残渣 3 mL 0.02 mol/L  $HNO_3$  和 2 mL 30%  $H_2O_2$  (pH 值 2) 水浴 ( $86 \pm 2$ ) 1 h, 加 30%  $H_2O_2$  (pH 值 2) 氧化 5 h, 冷却后用 0.02 mol/L  $HNO_3$  补充失重, 用 4 mL 3.2 mol/L  $NH_4OAc$  [用 20%  $HNO_3$  (V/V) 作底液], 搅拌 0.5 h, 离心分离, 测定离心液;

残留态: 差减法计算 (土壤残留量减各形态量)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 化学添加剂对土壤残留态 Hg 和莴笋中 Hg 含量 (全量) 的影响

增加石灰用量明显地抑制了 Hg 向莴笋体内的迁移, 使莴笋中 Hg 含量逐渐减少, 相应地土壤中残留态 Hg 含量逐渐增加 (表 2)。当石灰的施加量为 3.33 g/kg 时, 土壤中残留态 Hg 含量比对照低 18.9%, 当施加量为 10.0 g/kg 时, 土壤中残留态 Hg 含量比对照高 35.0%, 莴笋体内 Hg 含量比对照低 9.2%, 表明加入石灰可抑制 Hg 向莴笋迁移, 石灰用量越大, 抑制作用越大。

腐殖酸的加入使土壤 pH 值从 5.22 下降到 4.83, 土壤吸附汞的能力增强, 有效地抑制了 Hg 向莴笋迁移。此时, 土壤中残留态 Hg 含量分别比对照高 10.5%、13.3% 和 44.8%, 而在中、高用量的情况下, 莴笋体内 Hg 含量分别下降 62.7%、70.2%。这也证实了在酸性条件下, 随腐殖酸用量的提高, 土壤吸附汞量增加<sup>[14]</sup>。试验表明, 施加腐殖酸后可降低莴笋中 Hg 含量。

施加中、低用量的硫化钠对土壤 Hg 向莴笋迁移有明显的促进作用, 随着硫化钠施加量的增加, 对 Hg 向莴笋体内迁移的促进作用逐渐降低, 而土壤中残留态 Hg 的含量由低于对照逐渐增加到高于对照。当施加低

用量 (0.39 mg/kg) 的硫化钠时, 土壤中残留态 Hg 含量比对照下降了 29.4%, 高用量 (1.56 mg/kg) 时比对照高 6.3%, 这表明硫化钠在中、低用量时可明显促进 Hg 向莴笋体内转移, 降低土壤中残留态 Hg 的含量。

表 2 化学添加剂对土壤中残留态 Hg 和莴笋中 Hg 含量的影响

处理	土 壤		莴 笋	
	残留态 /mg · kg <sup>-1</sup>	增(减) /%	残留态 /mg · kg <sup>-1</sup>	增(减) /%
A11	1.16	-18.9	0.234	2.6
A12	1.72	20.3	0.219	-3.9
A13	1.93	35.0	0.207	-9.2
B11	1.58	10.5	0.228	0
B12	1.62	13.3	0.085	-62.7
B13	2.07	44.8	0.068	-70.2
C11	1.01	-29.4	0.432	89.5
C12	1.35	-5.6	0.348	52.6
C13	1.52	6.3	0.235	3.1
CK1	1.43	0	0.228	0

### 2.2 化学添加剂对土壤残留态 Cd 和莴笋中 Cd 含量 (全量) 的影响

加入石灰后, 各处理土壤中残留态 Cd 含量比对照分别增加了 44.9%、43.1% 和 46.8% (表 3)。这说明石灰能有效地抑制 Cd 向莴笋体内迁移, 降低莴笋体内 Cd 的含量, 从而减少对人体的危害。在实验条件下, 莴笋 Cd 含量分别下降 24.5%、21.3% 和 36.0%, 这主要是因为土壤 pH 值是影响莴笋吸镉量的最重要的因素, 加入石灰后土壤 pH 值从 6.14 增加到 6.88, 一方面增加了土壤表面可变负电荷而增加对镉离子的吸附, 另一方面使  $Cd^{2+}$  水解成  $Cd(OH)^+$ , 同时生成碳酸镉沉淀, 减少植株对镉的吸收<sup>[15-17]</sup>。因此, 向 Cd 污染土壤施加石灰能有效地抑制 Cd 向莴笋体内迁移, 减少莴笋对镉的吸收。这和许多学者研究认为施加石灰是抑制污染土壤植株吸收镉的有效措施的结论一致<sup>[18-21]</sup>。

表 3 化学添加剂对土壤中残留态 Cd 和莴笋中 Cd 含量的影响

处理	土 壤		莴 笋	
	残留量 /mg · kg <sup>-1</sup>	增(减) /%	残留量 /mg · kg <sup>-1</sup>	增(减) /%
A21	0.897	44.9	6.67	-24.5
A22	0.886	43.1	6.95	-21.3
A23	0.909	46.8	5.65	-36.0
B21	0.459	-25.8	10.36	17.3
B22	0.588	-5.0	10.23	15.9
B23	0.549	-11.3	9.77	10.6
C21	0.570	-7.9	11.07	25.4
C22	0.518	-16.3	11.50	30.2
C23	0.613	-1.0	10.44	18.2
CK2	0.619	0	8.83	0

土壤中添加腐殖酸, 对莴笋吸收 Cd 有促进作用,

尤其在低用量(0.67 g/kg)情况下最明显,Cd 含量比对照高 17.3%。而土壤中残留态 Cd 含量分别比对照低 25.8%、5.0% 和 11.3%。土壤 pH 值是影响镉迁移转化的重要因素,在酸性条件下镉的溶解度增加,从而加速了镉在土壤中的迁移转化<sup>[22]</sup>。这表明,腐殖酸在低用量时能明显促进 Cd 向莴笋迁移,使土壤中残留态 Cd 含量明显降低。

加入硫化钠后,莴笋体内的 Cd 含量明显增加,分别比对照增加 25.4%、30.2% 和 18.2%,在低、中用量条件下尤其明显。与莴笋中 Cd 含量相对应,土壤中残留态 Cd 含量均低于对照,当硫化钠施加量为 0.70 mg/kg 时,土壤中残留态 Cd 的含量比对照低 16.3%,这表明:硫化钠加入后能促进土壤中 Cd 向莴笋体内迁移,从而有效降低土壤中残留态 Cd 的含量。因此,可考虑利用农业生产间歇期,通过种植易富集 Cd 的植物来降低土壤中残留态 Cd 含量。

### 2.3 化学添加剂对土壤中残留态 Pb 和莴笋中 Pb 含量(全量)的影响

加入石灰后,莴笋体内 Pb 含量均明显低于对照,分别比对照降低 27.3%、33.6% 和 35.7%,土壤中残留态 Pb 含量均高于对照(表 4)。当石灰加入量为 6.67 g/kg 时,土壤中残留态 Pb 含量最大,为 607.43 mg/kg,比对照高出 33.5%。这是由于施加石灰后,钙与铅之间存在离子拮抗作用,减少重金属 Pb 的可溶性,降低了莴笋对铅的吸收,从而使土壤中残留态 Pb 含量增加<sup>[5,6]</sup>。因此,在实验条件下按 6.67 g/kg 加入时能很好的抑制 Pb 向莴笋迁移。

表 4 化学添加剂对土壤中残留态 Pb 和莴笋中 Pb 含量的影响

Table 4 Effects of chemical additives on residual of Pb in soil and Pb content in asparagus lettuce

处理	土 壤		莴 笋	
	残留量 /mg·kg <sup>-1</sup>	增(减) /%	残留量 /mg·kg <sup>-1</sup>	增(减) /%
A31	567.05	24.7	54.79	-27.3
A32	607.43	33.5	50.06	-33.6
A33	523.95	15.2	48.51	-35.7
B31	424.10	-6.8	90.14	19.5
B32	479.15	5.3	76.11	0.9
B33	509.45	12.0	68.71	-8.9
C31	477.90	5.1	66.80	-11.4
C32	493.05	8.4	69.12	-8.3
C33	512.80	12.7	57.47	-23.8
CK3	454.90	0	75.40	0

随着腐殖酸用量的增加,莴笋 Pb 含量逐渐降低,而土壤中残留态 Pb 含量逐渐增加。当施用量为 0.67 g/kg 时,能很明显的抑制 Pb 向莴笋迁移,莴笋 Pb 含量比对照高 19.5%,土壤中残留态 Pb 含量为 424.10 mg/kg,比对照低 6.8%。当施用量为 2.67 g/kg 时,莴笋 Pb 含量比对照低 8.9%,土壤中残留态 Pb 含量为 509.45 mg/kg,比对照高 12.0%。

硫化钠的加入均能抑制 Pb 向莴笋体迁移,在高用量(0.47 mg/kg)情况下,莴笋 Pb 含量比对照降低 23.8%,同时使土壤中残留态 Pb 含量比对照高

12.7%。这主要是因为加入硫化钠后,可交换态、碳酸盐态和残留态铅含量增加,导致莴笋对水溶性铅的吸收减少<sup>[23]</sup>。因此,在种植过程中可通过添加硫化钠来抑制 Pb 向莴笋体迁移。

### 3 结 论

1) 适当剂量的石灰、腐殖酸能显著抑制莴笋对 Hg 的吸收,增加土壤中残留态 Hg 的含量;而 Na<sub>2</sub>S 则能显著抑制莴笋对 Pb 的吸收,增加土壤中残留态 Pb 的含量。

2) 从农产品安全要求出发,在试验条件下,能较好的抑制 Hg、Cd、Pb 进入莴笋体内的化学物质及剂量分别为:石灰、腐殖酸施用量分别为 10.0 g/kg 和 2.67 g/kg 时抑制 Hg 进入莴笋体内的效果最好;石灰施用量为 10.0 g/kg 时抑制 Cd 进入莴笋体内的效果最好;石灰、腐殖酸、硫化钠施用量分别为 10.0 g/kg、2.67 g/kg 和 0.47 mg/kg 时抑制 Pb 进入莴笋体内的效果最好。

#### [参 考 文 献]

- [1] 顾继光,周启星,王 新. 土壤重金属污染的治理途径及其研究进展[J]. 应用基础与工程科学学报, 2003, 11(2): 143 - 151.
- [2] 郑喜坤,鲁安怀,周建利,等. 中国城郊菜地土壤和蔬菜重金属污染研究现状和展望[J]. 湖北农学院学报, 2002, 22(5): 476- 478.
- [3] 邱廷省,王俊峰,罗仙平. 重金属污染土壤治理技术应用现状与展望[J]. 四川有色金属, 2003, 2: 48- 52.
- [4] 陈玉成,赵中金,孙彭寿,等. 重庆市土壤—蔬菜系统中重金属的分布特征及其化学调控研究[J]. 农业环境科学学报, 2003, 22(1): 44- 47.
- [5] 陈 宏,陈玉成,杨学春. 土壤中铅的莴笋可利用性的化学调控研究[J]. 农业环境科学学报, 2004, 13(1): 9- 10.
- [6] 符建荣. 土壤中铅的积累及污染的农业防治[J]. 农业环境保护, 1993, 12(5): 223- 226, 232.
- [7] 孟凡乔,史雅娟,吴文良. 中国无污染农产品重金属元素土壤环境质量标准的制定与研究进展[J]. 农业环境保护, 2000, 19(6): 356- 359.
- [8] 皮广洁,唐书源. 农业环境监测原理与应用[M]. 成都:成都科技大学出版社, 1998: 88- 92, 183- 184.
- [9] Wang D Y, Xiao J S, Wei S Q. Accumulation and transformation of atmospheric mercury in soil[J]. The Science of the Total Environment, 2003, 304: 209- 214.
- [10] Feng X B, Chen Y C, Zhu W G. The distribution of various mercury species in soil[J]. Chinese J Geochem, 1997, 16: 183- 188.
- [11] Tessier L, Vandeputte R, Guns M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals[J]. Anal Chem, 1979, 51: 844- 850.
- [12] 宋 菲,郭玉文,刘孝义,等. 镉、锌、铅复合污染对菠菜的影响[J]. 农业环境保护, 1996, 15(1): 9- 14.
- [13] 朱婉婉,沈壬水,钱钦文. 土壤中金属元素的五个组分的连续提取法[J]. 土壤, 1989, 21(3): 163- 166.
- [14] 陈世宝,华 珞,白玲玉,等. 有机质在土壤重金属污染治理中的应用[J]. 农业环境保护, 1997, 14(3): 26- 29.

- [15] 廖敏, 黄昌勇, 谢正苗. 施加石灰降低不同母质土壤中镉毒性机理研究[J]. 农业环境保护, 1998, 17(3): 101-103
- [16] 章金鸿, 李玫. 莴笋对金属镉的吸收、分配及其影响因素[J]. 广州环境科学, 1999, 14(3): 28-31
- [17] 熊礼明, 鲁如坤. 几种物质对水稻吸收镉的影响及机理[J]. 土壤, 1992, 24(2): 197-200
- [18] 吴留松, 顾宗濂, 谢思琴, 等. 添加物对土壤提取液中的铜、镉生物毒性的影响[J]. 土壤学报, 1992, 29(4): 377-382
- [19] Ma Y B, Uren N C. Transformations of heavy metals added to soil-application of a new sequential extraction procedure[J]. Geoderma, 1998, 84: 157-168
- [20] Hooda P S, Alloway B J. The effect of liming on heavy metal concentrations in wheat, carrots and spinach grown on previously sludge-applied soils[J]. J Agric Sci (Cambridge), 1996, 127: 289-294
- [21] 熊礼明. 石灰对土壤汞吸附行为及有效性影响[J]. 环境科学研究, 1994, 7(1): 35-38
- [22] 李静, 陈宏, 陈玉成, 等. 腐殖酸对土壤汞、镉、铅莴笋可利用性的影响[J]. 四川农业大学学报, 2003, 21(3): 234-236
- [23] 陈宏, 陈玉成, 杨学春. 硫化钠对土壤汞、镉、铅的莴笋可利用性的调控[J]. 生态环境, 2003, 12(3): 285-288

## Effects of chemical additives on the residual amount of heavy metals in soil and asparagus lettuce

Chen Hong<sup>1,2</sup>, Chen Yucheng<sup>1,2</sup>, Yang Xuechun<sup>1</sup>

(1. College of Resources and Environment, Southwest Agricultural University, Chongqing 400716, China;

2 Chongqing Key Laboratory of Agricultural Resources and Environment, Chongqing 400716, China)

**Abstract:** Based on current situation of heavy metal contamination of vegetables in Chongqing, potted-plant experiments were conducted to investigate the effects of certain chemical additives, such as limestone, humic acid, and sodium sulfide, on heavy metal uptake of asparagus lettuce and concerning mechanism in soil. Results showed that proper input of limestone and humic acid could significantly reduce mercury concentration in asparagus lettuce, whereas sodium sulfide could reduce lead uptaken by asparagus lettuce. According to the safety of agricultural products, the best chemical additives and their dosages which could reduce mercury, cadmium, and lead were obtained. Application of 10.0 g/kg of limestone, and 2.67 g/kg of humic acid sulfide had the most effective results on reduction of mercury in asparagus lettuce, and input of 10.0 g/kg of limestone could most effectively decrease the cadmium concentration in asparagus lettuce. Meanwhile, 10.0 g/kg of limestone, 2.67 g/kg of humic acid, and 0.47 mg/kg of sodium sulfide could best reduce lead concentration in asparagus lettuce.

**Key words:** heavy metal; chemical additives; residual