

# 铅在植物-环境体系中的吸收、分布和迁移规律的 稳定同位素示踪法研究<sup>\*</sup>

黄华斌<sup>1</sup> 庄峙厦<sup>1, 2\*</sup> 杨妙峰<sup>3</sup> 张建平<sup>1</sup> 齐士林<sup>1</sup> 罗洁<sup>1</sup> 王小如<sup>1, 2</sup>

(1 现代分析科学教育部重点实验室, 厦门大学化学化工学院, 厦门, 361005;

2 国家海洋局第一海洋研究所, 青岛, 266061; 3 福建水产研究所, 厦门, 361012)

**摘要** 以低浓度的稳定铅同位素为示踪剂, 采用电感耦合等离子质谱法, 通过盆栽实验, 考察了在不同的 pH 值环境和不同铅源引入方式下, 茶树植株对铅的吸收情况以及铅在植株体内的分布及迁移规律. 结果表明: 茶树植株对大气铅源污染的反应比土壤铅源污染灵敏; 大气铅源污染有往顶端(芽)迁移的趋势, 而土壤铅源污染则主要聚集在根部; 低 pH 条件增强植株对铅的吸收且能促使植株体内的铅的往高处迁移. 本实验方法危害小, 更接近植株承受低浓度污染的实际情况, 能区分实验引入铅源和环境引入铅源.

**关键词** 稳定同位素示踪, 电感耦合等离子质谱, 迁移, 铅.

采用同位素示踪法对污染源如化肥, 农药, 废气, 废水等进行标记, 直接跟踪研究重金属在环境-生物体中的吸收、分布及残留情况, 为重金属污染物的迁移和分布规律的研究提供一个有效的研究手段<sup>[1-3]</sup>. Eimers M C<sup>[4]</sup>等利用<sup>112</sup>Cd <sup>113</sup>Cd <sup>114</sup>Cd研究植物对土壤中镉吸收利用的影响因素; Watmough S A<sup>[5]</sup>等研究了植株树皮和叶片对大气中重金属的吸收情况. 石元植<sup>[6-7]</sup>等利用原子发射光谱法研究了铅在茶树体内具有累积性及弱移动性并且探讨了茶树中铅的吸收累积特性.

本研究采用稳定同位素示踪法, 研究铅在大气-茶和土壤-茶两个体系中的迁移规律, 实验用模拟雨水(铅含量为 0.5mg·l<sup>-1</sup>)分别浇灌和喷洒培养植株, 以电感耦合等离子质谱为检测工具, 利用同位素示踪技术区分实验引入铅源和环境引入铅源, 探索 pH 值对铅在茶树中的吸收、分布和迁移的影响.

## 1 实验部分

### 1.1 实验原理

在同位素示踪中, 铅的同位素比值改变最大的是<sup>206</sup>Pb/<sup>208</sup>Pb, 它可以用来准确地表征茶树在引入示踪剂后吸收铅的情况.

将含有铅浓缩同位素标准物质 SRM 982(美国国家标准局)的模拟雨水通过大气喷洒和土壤浇灌两个途径引入体系, 经过培养, 植株体内铅的总量来源分为两部分:  $x(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$  来自天然环境,  $y(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$  来自人为引入的 SRM 982, 则有:  $^{204}\text{Pb} = 1.44\% x + 1.09\% y$ ;  $^{206}\text{Pb} = 25.2\% x + 40.1\% y$ ;  $^{207}\text{Pb} = 21.2\% x + 18.7\% y$ ;  $^{208}\text{Pb} = 52.2\% x + 40.1\% y$ .

由 ICP-MS测得铅的总量  $a$  与同位素比值 ( $^{206}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$ )  $b$ , 则:

$$W(^{206}\text{Pb})/W(^{208}\text{Pb}) = (25.2\% x + 40.1\% y) / (52.2\% x + 40.1\% y) = b, x + y = a$$

即可分别算出天然环境的铅  $x$  和人为引入的铅  $y$ .

### 1.2 模拟实验与同位素示踪

茶树幼苗选自福建安溪无污染茶园, 丹桂、九龙袍各 30 盆. 同位素示踪采用盆栽室外种植法, 盆钵直径 25cm, 高 20cm, 每盆装土 7800g, 种植幼苗 3 株, 每株约高 50 cm, 以每三盆为一组进行实验, 置于棚内确保植株不接触天然雨水.

将含有约 0.5mg·l<sup>-1</sup> SRM 982 的模拟雨水分别采用浇灌土壤和喷洒枝叶的方式引入植株系统, 模拟雨水的成分<sup>[5]</sup>:  $[\text{Na}^+] = 3\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ;  $[\text{K}^+] = 1\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ;  $[\text{Ca}^{2+}] = 0.3\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ;  $[\text{Mg}^{2+}] =$

2008 年 12 月 12 日收稿.

0.4 mg·L<sup>-1</sup>. 移植 135d 后采摘检测, 期间喷洒和浇灌总共引入的示踪剂分别为每组 2.28mg 和 3.24mg. 实验配制了 pH = 4.0 和 6.0 两种“雨水”, 用以研究 pH 值对植株吸收铅的影响.

1.3 样品的采集与处理方法

采集整株新鲜植物样品, 依次用 0.01mol·L<sup>-1</sup> EDTA 和大量二次水清洗, 干后分割成芽、叶、枝干、根 4 部分, 60℃干燥 12h 以上至恒重, 粉碎, 过 60 目筛, 收集样品, 置于干燥器中.

样品消解: 上海新仪 MK-II 型光纤压力自控密闭微波消解系统; 准确称取 0.200g 的样品于 50mL 的消解罐中, 加入 5mL 浓 HNO<sub>3</sub> 静置过夜进行预消解, 再程序消解 5min (5atm, 1min; 10atm, 1min; 15atm, 3min), 冷却后加入 1mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 在 10atm 下再消解 5min. 冷却后加入 0.1mL 50 mg·L<sup>-1</sup> Tl 作内标进行质量歧视校正, 用超纯水定容至 50mL.

土壤消解: 称取 0.200g 干燥的土壤样品于消解罐中, 加入 5mL 浓 HNO<sub>3</sub> + 1mL HClO<sub>4</sub>, 微波程序消解 (5 atm, 1min; 10atm, 1min; 15atm, 10min), 冷却至室温, 加入 0.1mL 50 mg·L<sup>-1</sup> Tl 作内标进行质量歧视校正, 超纯水定容至 50mL.

1.4 分析方法

美国 Agilent HP4500 电感耦合等离子质谱仪, 正向功率为 1200W; 采样深度为 6.5mm; 等离子气体, 辅助气, 载气流量分别为: 16.0, 1.0, 1.0 L·min<sup>-1</sup>; 采样锥和截取锥孔径分别为 1.0 和 0.8mm, 样品提升速率为 1.0 mL·min<sup>-1</sup>; 分析模式为定量分析, 单位质量数采集点数为 3. 扫描模式为跳峰, 驻留时间为 30ms. 数据采集重复次数为 3 次, 积分时间为 0.1000s. 同位素测定时, 分析模式为同位素比值, 驻留时间改为 <sup>206</sup>Pb 10ms, <sup>208</sup>Pb 5ms. 积分时间改为 <sup>206</sup>Pb 5ms, <sup>208</sup>Pb 2.5ms. 其余的参数与定量模式一致.

2 结果与讨论

2.1 精密度实验和背景值测定

采用 0.5mg·L<sup>-1</sup> SRM 982 作为标准铅试剂连续 6 次测量, 观察测定结果精密度的变化, ICP 测量结果: <sup>206</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb, <sup>206</sup>Pb/<sup>207</sup>Pb 和 <sup>206</sup>Pb/<sup>208</sup>Pb 的 RSD 值分别为 0.59%, 0.13% 和 0.15%, 符合 RSD 值分别小于 1%, 0.5% 和 0.5% 的测定要求<sup>[8]</sup>.

在引入同位素示踪剂之前, 测定了茶树栽培土壤和茶叶中铅的含量. 土壤总铅, 丹桂叶片, 九龙袍叶片中的铅含量分别为 23.0, 0.758 和 1.08 μg·g<sup>-1</sup>. 土壤中的铅含量低, 茶叶中的铅含量约为 1 μg·g<sup>-1</sup>, 无重金属污染<sup>[9-10]</sup>. 相对人为引入的 2.28mg 和 3.24mg 而言, 本实验可在低背景值条件下进行同位素示踪.

2.2 喷洒引入铅同位素示踪剂的影响

将含有 SRM 982 的模拟雨水分批多次喷洒叶片引入盆栽中, 移植 135d 后采收, 测定两种茶树植株各部位的同位素比值. 计算人为引入的同位素铅在丹桂和九龙袍两种茶叶植株各部位的含量 (图 1).

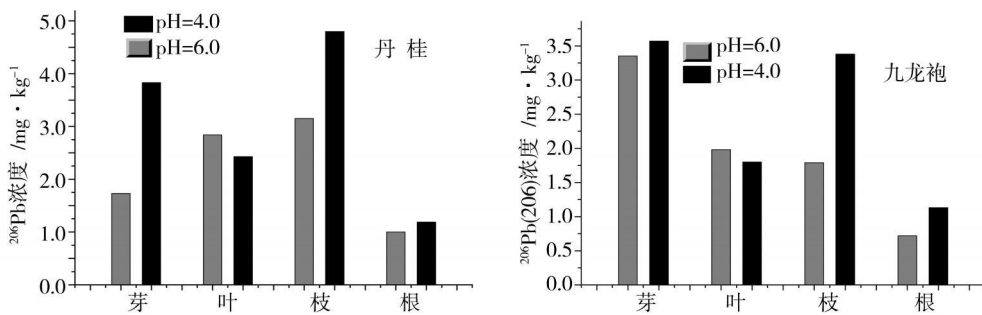


图 1 丹桂和九龙袍各部位引入的 <sup>206</sup>Pb 含量 (喷洒)

Fig 1 Value of lead isotope in different parts of tea (spraying)

结果表明, 在 pH = 4.0 和 pH = 6.0 两种条件下, 两种茶树植株各部位示踪引入的铅含量不同主

要是由植株的品种及个体差异所致。从图 1 中可知，两种茶树的芽、枝干及根在  $pH = 4.0$  条件下示踪引入的铅比在  $pH = 6.0$  条件下示踪引入的铅含量高，说明低  $pH$  值能够促进植株对大气铅源的吸收；用  $pH = 4.0$  和  $pH = 6.0$  的溶液喷洒，叶片中示踪剂的含量前者较高，主要原因是铅同位素在低  $pH$  值条件下更易迁移；芽的比表面积比叶小，示踪引入的铅同位素含量却高于叶片中的含量，表明铅有往芽迁移的趋势；枝干的铅同位素含量较高，主要是由于树皮的粗糙度能增大对大气铅源的截留量，而树皮的铅大部分保留在原部位，难以发生迁移<sup>[1]</sup>。

2.3 浇灌引入同位素示踪剂的影响

将含有 SRM 982 富集铅同位素的模拟雨水分批多次浇灌土壤引入盆栽中，移植 135d 后采收，测定两种茶树植株各部位的同位素比值。计算人为引入的同位素铅在丹桂和九龙袍两种茶叶植株各部位的含量分别如图 2 所示。

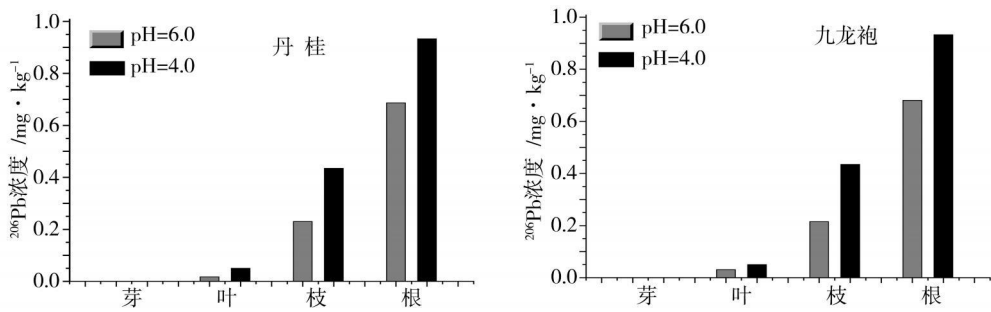


图 2 丹桂和九龙袍各部位引入的 <sup>206</sup>Pb 含量 (浇灌)  
Fig 2 Value of lead isotope in different parts of tea (potting)

结果显示，同位素示踪剂在植株各部位的含量较低，主要是由于土壤容量大，模拟雨水中的铅同位素浓度低，浇灌引入的同位素示踪剂大部分被土壤吸附；但在  $pH = 4.0$  和  $pH = 6.0$  条件下引入铅同位素示踪剂后，各部位铅示踪剂含量前者大于后者，说明浇灌培养植株时低  $pH$  值能提高植株对土壤铅源的吸收。

由于浇灌时模拟雨水基本不触及枝叶，所以枝叶中的同位素铅可以认为是由于根吸收后在植株体内的迁移所致，各部位铅同位素示踪剂含量为：根 > 枝 > 叶 > 芽，由于加入的示踪剂浓度较低，植株体内示踪剂的可迁移量较少，芽中检测不到铅示踪剂，叶片中的铅同位素示踪剂的含量也较低，铅示踪剂主要集中在根部，以浇灌方式引入的铅同位素在植株体内的迁移率低。

喷洒和浇灌总共引入的铅示踪剂分别为每组 2.28mg 和 3.24mg 对比两种方式，喷洒引入铅同位素示踪剂的量较少但在植株体内的残留却更多。这表明，茶树植株对大气铅源反应较灵敏，吸收率更高，大气铅源对食用部分 (叶，芽) 的污染更严重；大气铅源更容易向顶端 (芽) 迁移，而土壤铅源向叶和芽迁移的量极少。土壤铅源在植株自下而上部位的累积量逐渐减小，根和枝干在很大程度上阻止了铅向顶端迁移，这与铅的特性及茶树植株的细胞结构有关，进入茶树体内的铅主要沉积在导管壁及木质部细胞中<sup>[7]</sup>，铅一般是从植物体外先通过细胞壁，再穿过细胞膜进入原生质体。但是，带正电的铅离子在带负电的细胞壁处会被大量络合而沉积，同时，由于细胞膜的保护作用，只有少量的铅能进入细胞内部<sup>[11]</sup>。所以浇灌培养对植株造成的污染要比喷洒方式弱，尤其对食用部位的污染大大减轻。

低  $pH$  值环境中，茶树植株对铅同位素的吸收能力增强，且更容易发生自下而上的迁移。主要原因是低  $pH$  条件下铅源中有效形态的铅含量增多，促进植株的吸收，而植株体内的有效态铅也增多，从而促进有效态铅在植株体内的迁移。酸性环境会加剧植株的重金属铅污染，尤其是对食用部位的污染。

3 结论

应用稳定同位素示踪法研究了不同  $pH$  值和不同铅源引入方式对铅在茶树植株体内的吸收、分布及迁移规律的影响：茶树对大气铅源污染的反应比土壤铅源污染灵敏；大气铅有从叶往顶端 (芽) 迁

移的趋势，土壤铅源被吸收后则主要聚集在根部，向食用部位迁移的量少；低 pH 值条件能促进茶树植株对铅的吸收并促使铅在植株体内往高处迁移；在培养过程中，喷洒方式和酸性环境会加重重金属铅对植株的污染。

参 考 文 献

[ 1 ] Watmough S A, Hutchinson T C, Uptake of <sup>207</sup>Pb and <sup>111</sup>Cd through Bark of Mature Sugar Maple, White Ash and White Pine: A Field Experiment [ J ]. *Environmental Pollution*, 2003, **121**: 39—48

[ 2 ] Woolard D, Franks R, Smith D R, Inductively Coupled Plasma Magnetic Sector Mass Spectrometry Method for Stable Lead Isotope Tracer Studies [ J ]. *J. Anal. At. Spectrom.*, 1998, **13**: 1015—1019

[ 3 ] Koletzko B, Sauenwald T, Demmehair H, Safety of Stable Isotope Use [ J ]. *Eur. J. Pediatr.*, 1997, **156**: 12—17

[ 4 ] Eimers M C, Evans R D, Weboum P M, Partitioning and Bioaccumulation of Cadmium in Artificial Sediment Systems: Application of a Stable Isotope Tracer Technique [ J ]. *Chemosphere*, 2002, **46** (4): 543—551

[ 5 ] Watmough S A, Hutchinson T C, Evans R D, The Distribution of <sup>67</sup>Zn and <sup>207</sup>Pb Applied to White Spruce Foliage at Ambient Concentrations under Different pH Regimes [ J ]. *Environmental and Experimental Botany*, 1999, **41**: 83—92

[ 6 ] 石元植, 马立峰, 韩文炎等, 铅在茶树中的吸收累积特性 [ J ]. 中国农业科学, 2003, **36** (11): 1272—1278

[ 7 ] 康孟利, 骆耀平, 石元植等, 茶树对铅的吸收和累积特性 [ J ]. 茶叶, 2004, **30** (2): 88—90

[ 8 ] 黄志勇, 汞结合金属硫蛋白表征方法和铅同位素比值电感耦合等离子体质谱测定方法的研究 [ D ]. 厦门大学博士学位论文, 2003

[ 9 ] 陈宗懋, 我国茶叶卫生质量面临的问题和对策 [ J ]. 茶业通报, 2001, **23** (1): 7—10

[ 10 ] 许允文, 韩文炎, 无公害茶叶生产与加工技术要求 [ J ]. 福建茶叶, 2001, **2**: 26—29

[ 11 ] 刘军, 李先恩, 王涛等, 药用植物中铅的形成和分布研究 [ J ]. 农业环境保护, 2002, **21** (2): 143—145

INVESTIGATION OF ADSORPTION, DISTRIBUTION AND  
MIGRATION OF LEAD BETWEEN ENVIRONMENT AND  
PLANT BY STABLE LEAD ISOTOPIC TRACER

HUANG Hua-bin<sup>1</sup>      ZHUANG Zhixia<sup>1, 2</sup>      YANG Miaofeng<sup>3</sup>      ZHANG Jianping<sup>1</sup>  
QI Shilin<sup>1</sup>      LUO Jie<sup>1</sup>      WANG Xiaoru<sup>1, 2</sup>

( 1 College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, 361005, China  
2 First Oceanography Institute of State Oceanic Administration, Peoples Republic of China, Qingdao, 266061, China  
3 Fisheries Research Institute of Fujian, Xiamen, 361012, China)

ABSTRACT

Low concentration isotopic lead tracer ( SRM 982 ) was adopted, ICP-MS was used as a detection tool. By pot test, the chemical action of lead in tea under the condition of different pH and different modes of lead exposure was studied. Simulated rain water ( C<sub>Pb</sub> = 0.5mg · l<sup>-1</sup> ) was used to pot soil and spray leaf to investigate the adsorption, distribution and migration of lead in two systems: atmosphere-tea and soil-tea. The results are: 1. the reaction to lead pollution from atmosphere is more sensitive than that from soil; 2. the migration and distribution in tea of lead pollution from atmosphere and from soil is different, the former has the trend of conveying to bud while the latter focus mainly in root; 3. pH has an evidently effect on the migration of lead in tea, generally, low pH facilitates migration to upper parts. This method has the advantages that tea beared low pollution, and the hazard to plant is less than traditional ways. In addition, lead from environment and from tracer can be separated.

**Keywords** stable isotopic trace; ICP-MS; migration; lead