

的影响

试验结果(见表7)表明,凡是增施厩肥的处理,在土壤水中无论是 Cr^{+6} 还是 Cr^{+3} 的浓度,均急剧地下降,尤以 Cr^{+6} 的固定最为明显。起始状态 Cr^{+6} 为 14ppm 的厩肥系统,一周后测定结果为 2.1—3.6ppm; 厩肥-土壤系统为 4.58—5.50ppm; 而土壤- Cr^{+6} 系统则为 9.25—9.55ppm, 比施加厩肥的处理高 1—2 倍,第二周依然较高。在第三周前,当土壤干燥处理后,才使其含量普遍下降至 30—70ppb。可见,对于 Cr^{+6} 污染的土壤,采用增施厩肥的措施,可减轻其对作物的毒害。对于 Cr^{+3} , 在不施用厩肥的情况下,亦能在一周后下降至 1ppm 左右,而增施厩肥,却能降至 ppb 级。可见效果是很明显的。

三、结 论

(一) 土壤中 Cr^{+6} 含量在 10ppm 时,对小白菜出苗无太大影响,但对小白菜的生长发育影响却很大,甚至导致死苗。倘若增施

少量任何一种厩肥(鸡粪、马粪、羊粪、猪粪),小白菜中毒明显减轻,甚至消失。尤以施猪厩肥和鸡厩肥者产量最高。

(二) 不同浓度的 Cr^{+6} 在土壤中变化规律的测定表明,纯化肥处理,土壤水中 Cr^{+6} 含量始终保持高水平。增施猪厩肥者,土壤 Cr^{+6} 起始值为 50ppm 时,8 天后即降至 2—3ppm; 土壤水中起始值为 10—20ppm 者,8 天后降至 2ppm 以下。

(三) 不施厩肥的处理,小白菜含铬量高达 29.7ppm, 凡是增施厩肥的处理,小白菜菜体的含铬量急剧下降至正常含量 0.1—0.3ppm。从而说明,施用厩肥能尽快地消除铬污染土壤对作物的毒害。

参 考 文 献

- [1] 曹仁林等,《农业环境保护》, 3, 15—19(1982).
- [2] 王贵琛等,《农业环境保护》, 4, 16—19(1983).
- [3] 吕春元,《农业环境保护》, 1, 45—50(1980).
- [4] 井村伸正等,《农业环境保护》, 4, 24—28(1982).

武汉市易家墩蔬菜镉污染初步研究

李国倜 崔慧纯 郭继孝 陈佳坤*

(武汉市环境保护科学研究所)

自本世纪中叶,日本发生土壤及稻米的镉污染而引起骨痛病以来,农业环境镉污染问题受到了人们广泛关注^[1-4]。我们于 1982—1984 年对武汉市郊易家墩蔬菜区土壤与蔬菜的镉污染进行了初步研究。

一、试 验 方 法

1. 大田调查

易家墩蔬菜区土壤在第四纪河流冲积物上发育形成,地势平坦,土类单一,同属潮土,呈微碱性, pH 7.2—8.5, 多有石灰反应。紧

邻蔬菜区的某染料厂排放含镉废水,未经处理排入农灌水渠。农灌水中镉的多年平均浓度为 0.025mg/l, 超标 4 倍,超标率 80%,迄今已有 19 年的污染历史。灌溉水还受到酸污染,灌水 pH 1.8—6.7, 超标率 67%。灌水的酸性将增强土壤镉的活性。

蔬菜区含镉废水污灌面积 2300 亩,可分为上段与下段小区,上段小区为渠首一端,污

* 参加工作的还有许洪余,卢俊威,刘建国,杨扬,罗春,曾昭怡,苏小燕,周慧芬等同志;华中农学院邓波儿副教授指导盆栽试验,特此致谢。

染较重。按均匀原则布点,采集了8个土壤混合样(按梅花形五点取样混合而成),0—20,20—40cm 分层。采集2个剖面样,0—20,20—40,40—100cm 分层(或至地下水出现)。共22个土壤层次。用聚四氟乙烯工具剥离外层土壤后取样,土样用玛瑙研磨机磨碎,尼龙筛过筛,过100目筛者供总量测定,过18目筛者供可给态测定。蔬菜样品为黄瓜(*Cucumis sativus*),番茄(*Lycopersicon esculentum*),白菜(*Brassica chinensis*),萝卜(*Raphanus sativus*)。在取样田块按蛇形采集约10点菜样,混合为一件样品,共采集41件菜样。

同时,在武汉市相对清洁蔬菜区,采集潮土类菜地土壤混合样及剖面样共15个,35个层次;采集上述四种蔬菜样57件,经测定镉含量,以取得区域环境背景值及研究镉在蔬菜体内的蓄积规律。

2. 盆栽试验

在华中农学院土化系支持下,在该系试

验场进行。供试蔬菜为白菜,土培,按镉的投加量设七个处理:CK(对照,不加镉),0.5,1,2,4,8,16ppm,每处理重复四次。投加镉盐为CdS,与土壤充分混匀,装盆时一次施入。盆栽土取自清洁区灰潮土菜地地表土,镉含量0.306ppm。每盆栽土6kg。为模拟污灌区条件,灌水隔次使用普通自来水与用硫酸酸化至pH6的自来水。

3. 镉的测定方法

土壤总镉用王水-高氯酸消解,可给态镉用DTPA提取;蔬菜用干灰化,所得溶液用KI-MIBK萃取,以P-E4000型原子吸收仪火焰法测定。以地质部GSD水系沉积物地球化学标准参考样控制土壤镉分析质量,加标回收率88—114%,中国科学院环化所82—301桃叶标准参考物核查蔬菜镉分析质量,加标回收率96—109%。

二、结果与讨论

1. 大田调查

表1 土壤镉含量测定结果

分 区		土 壤 镉 含 量 (ppm, 干重)			
		0—20cm		20—40cm	
		范 围	平 均 值	范 围	平 均 值
污灌区	上段小区	0.318—3.866	1.745	0.265—1.300	0.579
	下段小区	0.680—0.857	0.736	0.396—0.617	0.457
市郊环境背景值		0.229±0.061			

表2 蔬菜镉含量测定结果 (ppm, 鲜重*)

蔬 菜	污 灌 区				武汉市郊环境背景值
	上 段 小 区		下 段 小 区		
	范 围	平 均 值	范 围	平 均 值	
黄 瓜	0.015—0.021	0.018	—	—	0.019±0.002
番 茄	0.021—0.093	0.041	0.030—0.046	0.041	0.033±0.007
白 菜	0.039—0.164	0.110	0.022—0.140	0.085	0.024±0.005
萝 卜	0.002—0.024	0.011	0.005—0.021	0.011	0.005±0.002

* 平均水分: 黄瓜,果实96%;番茄,果实95%;萝卜,直根95%;白菜,地上部94%。

(1) 土壤中镉的累积。含镉污水长期灌溉已造成镉在土壤中明显累积(表 1)。根据武汉市郊土壤镉的背景值^[5],以平均值加二倍标准差作为污染起始值,污灌区有 81% 的样品受到污染,上段小区污染较重,尤以(3)号田块污染最重,其含镉量达 3.866ppm,超过西德的容许量标准(3ppm),此田块曾施用含镉量高达 45ppm 的沟渠污泥。

从表 1 还可见污灌区土壤镉的累积量以表层高于下层,又将污灌区与清洁区土壤剖面中镉的垂直分布示于图 1,污灌土壤的表层累积了大量镉,而至剖面下层,累积量趋于减少。清洁区土壤剖面镉的垂直分布基本反映了自然本底状态。污灌土壤镉的垂直分布反映了来自污灌的地表污染特点。

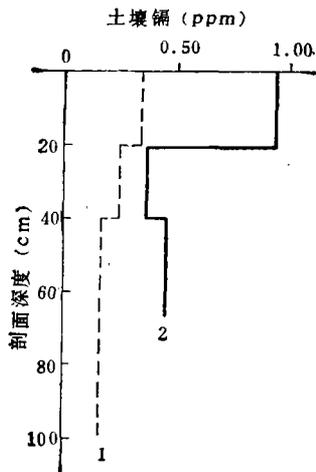


图 1 镉在土壤剖面的垂直分布
1. 清洁区 2. 污灌区

(2) 蔬菜中镉的蓄积量。土壤的镉污染将影响蔬菜中镉的蓄积量,污灌区蔬菜食用部分镉含量测定结果列于表 2。根据本地区蔬菜中镉的背景值^[5],以平均值加二倍标准差作为异常界限值,污灌区的黄瓜镉含量正常,其它三种蔬菜不同程度地出现异常值,这可以视为一种污染征兆。由于不同蔬菜镉的背景值存在差异,需要提出统一的蔬菜污染评价标准,我们参考世界卫生组织提出的人

体镉摄入量限量标准,扣除从粮食、饮水中的摄入量,推算出从蔬菜的摄入量,并参照国内一些地区及我们取得的背景值资料(本调查中以番茄镉背景值最高,其 $\bar{x}+2S=0.047\text{ppm}$),现提出以 0.05ppm 为蔬菜镉的轻污染标准,0.10ppm 为重污染标准,据此,污灌区的黄瓜与萝卜未出现污染,番茄有 15% 为轻污染,白菜有 50% 为重污染,仍以上段小区的镉含量较高,与土壤镉污染情况一致。

(3) 蔬菜对镉的蓄积能力。蔬菜体内镉的蓄积量一般低于它赖以生长的土壤镉含量,蔬菜对土壤镉的蓄积能力可用蓄积系数表示:

$$\text{蓄积系数} = \frac{\text{蔬菜(食用部分)镉含量}}{\text{土壤镉含量}} \times 100\%$$

表 3 列出了蔬菜对镉(土壤总镉)的蓄积系数,清洁区的蓄积系数反映了镉在蔬菜与土壤中的正常比例关系,在污灌区,土壤镉的平均含量高于清洁区 4.4 倍,但黄瓜镉含量与清洁区基本相同,番茄与萝卜的镉含量较清洁区有所增加,但并不与土壤镉含量呈正相关,因此,黄瓜、番茄、萝卜在污灌区的蓄积

表 3 蔬菜对镉的平均蓄积系数(%)

分区	黄 瓜	番 茄	白 菜	萝 卜
污灌区	3.0	5.4	8.1	1.0
清洁区	8.4	13.3	10.0	2.4

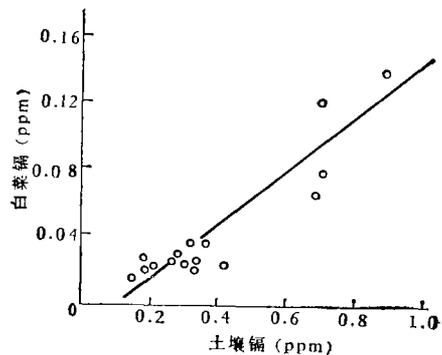


图 2 土壤含镉量与白菜含镉量的回归线

表 4 白菜投镉盆栽试验结果

镉 投 加 量 (ppm)	地 上 部 收 获 量		地上部镉含量 (ppm, 鲜重)	土壤可给态镉含量 (ppm, 干重)
	重量(克/盆,鲜重)	产量率(%)		
0	128.2	100.0	0.030	0.0501
0.5	136.0	106.1	0.038	0.0695
1	132.9	103.7	0.033	0.0858
2	120.6	94.1	0.031	0.232
4	130.6	101.9	0.099	0.553
8	129.4	100.9	0.164	0.688
16	123.4	96.3	0.200	1.181

系数明显低于清洁区的，即它们对镉的蓄积能力较弱；但白菜对镉的蓄积能力较强，其镉含量随土壤镉含量的增加成比例地增高，因而它在污灌区与清洁区的蓄积系数是很接近的。土壤总镉与白菜镉含量之间、土壤可给态镉与白菜镉含量之间的相关系数分别为 0.930 与 0.922，均具有极显著意义。土壤总镉与白菜镉含量的直线回归方程为：

$$\hat{y} = 0.16x - 0.0164$$

回归线绘于图 2。

重金属在植物各器官的分配是不同的，经测定四种蔬菜各器官中的镉含量，在黄瓜与番茄中是叶>茎>根>果；白菜是根>地上部；萝卜是地上部>直根。番茄与黄瓜的食用部分为果实，其镉含量较其它营养器官要低，萝卜的贮藏器官直根（是主要食用部分）的镉含量也较低，因此，这些类蔬菜较少受到污染影响。而白菜的食用部分主要是叶片，一些研究也证明^[2]，重金属污染土壤上的作物，叶片中重金属含量明显高于果实中的含量。

2. 盆栽试验

白菜投加镉盆栽试验结果列于表 4，兹讨论于下：

(1) 镉(CdS 形态)的投加量直至 16ppm (土壤可给态镉 1.181ppm)，对白菜生长及产量未见不良影响。易家墩污灌土壤镉含量低于此水平，目前镉污染尚不致危害大田白菜产量。

(2) 镉投加量与白菜镉含量、土壤可给态

镉与白菜镉含量之间均呈正相关，相关系数分别为 0.959 与 0.966，都具有极显著意义。土壤镉含量与白菜镉含量之间的正相关性，与大田调研结果互为验证。

(3) 易家墩污灌区土壤镉的环境容量与质量预测

土壤重金属的极限容量为土壤环境标准与土壤含量之差。我们根据污灌区土壤多年来镉的实际累积速率，试提出土壤镉的质量预测模式如下：

$$n = \frac{1}{k} (S - c)$$

$$k = \frac{c - B}{T}$$

式中 n 是土壤镉容量达到饱和的年限 (年)， s 是土壤环境标准 = 3ppm (参照西德标准)， c 是土壤镉含量 (ppm)， k 是土壤镉累积速率 (ppm/年)， B 是土壤镉背景值 = 0.229ppm， T 是土壤镉污染经历时间 = 19 年。

按此模式对污灌区(1)号田块作了预测，其 $C = 0.885\text{ppm}$ ， $k = 0.039\text{ppm/年}$ ， $n = 55$ 年。

又按文献提出之预测模式^[6]：

$$W_i = B_i + \frac{Q}{M} C_i K_i \frac{1 - K_i^n}{1 - K_i}$$

K 取 0.99，对 1 号田块预测结果， $n = 73$ (年)。两个模式的预测结果颇为一致。

(下转第 5 页)

放量, 距离污染区愈远即“二松”下游释放量逐渐减小, 并趋近一定值。1980 年和 1983 年电活性态铜的释放量在九站断面附近明显下降, 说明八十年代铜的污染明显减轻。

总之, 从“二松”中游至下游, 电活性态铜的释放量逐渐降低。五棵树立至扶余断面, 历年来释放量变化不大。可见电活性铜, 在“二松”江水体中通过迁移运动, 可以达到自净效应, 其正常平衡释放量为 $2.5 \mu\text{g Cu/g}$ 沉积物左右。

但是不同年代, 不同断面的稳定有机结合态铜的释放量差异不明显, 一般为 $0.5 \mu\text{g Cu/g}$ 沉积物。说明稳定有机结合态铜在水体中是稳定的。稳定有机结合态铜的释放量仅是电活性态铜的释放量的 $1/10-1/5$ 。

8. 释放量与沉积物中全量铜的关系

由表 2 可见, 沉积物含铜量愈高者, 电活

性态铜的释放量就愈大, 说明主要来自于污染区(肥料厂、九站)。但是稳定有机结合态铜与沉积物含铜量没有明显的关系。

小 结

影响沉积物向“二松”水体中释放电活性态和稳定有机结合态的铜的因素有: 浸泡时间、断面(左、右岸)、沉积物类型及粒级、温度、pH 值, 沉积物的含铜量等。

温度升高, 在酸性或碱性条件下, 粒级愈小等情况, 电活性态铜的释放量会明显增大。

“二松”中游污染区肥料厂至九站江段, 电活性态铜的释放量较高, 愈向下游呈减小趋势达一定值。从 1974 年至 1983 年实验结果表明, 金属铜在“二松”水体中有良好的自净效应。

参 考 文 献

- [1] 许后效, 环境化学浅学, 186 页, 科学出版社, 1983 年。
- [2] Pagenkopf, G. K., *J. Fish. Res.*, **31** 426(1974).
- [3] Steemann, N. E., *Marine Bid*, **6**, 93(1970).
- [4] Batley, G. E. et al., *Marine Chemistry*, **4**, 347 (1976).
- [5] Florence, T. M. et al., *Talanta*, **24**, 151(1977).
- [6] 吴敦虎等, 环境科学学报, **3**(2) 101 (1983).
- [7] 张寿松等, 理化检验, 化学分册, **3**, (1981).

表 2 释放量与全量铜的关系

采样断面	沉积物 粒度 (mm)	沉积物 类型	沉积物含 Cu 量 (ppm)	释放量 ($\mu\text{gCu/g}$ 沉积物)	
				稳定有机 结合态	电活性态
哈达湾桥下 (左)	<0.1	软泥	27.8	0.82	0.54
哈达湾桥下 (右)	<0.1	粉煤灰	47.7	0.27	2.34
肥料厂	<0.1	粉煤灰	170.7	0.84	5.26
九站(右)	<0.1	粉煤灰	57.7	0.70	8.57
五棵树	<0.1	粉沙质	33.0	0.92	2.13
扶余桥下	<0.1	软泥	30.7	0.57	2.08
三岔河口	<0.1	软泥	28.3	0.54	2.20

(上接第 24 页)

三、小 结

武汉市易家墩蔬菜区的土壤与蔬菜已受到镉的明显污染, 其中以白菜污染最严重, 土壤镉含量与白菜镉的蓄积量呈显著正相关。该地区镉污染亟待治理。

参 考 文 献

- [1] Garcia William J., *Environmental Science and Technology*, **15**, 793—798(1981).
- [2] Hyde Henry C. et al., *J. Wat. Poll. Cont. Fed.*, **51**, 2475—2485(1979)
- [3] 陈涛等, 环境科学, **1**(5)7—11(1980).
- [4] 董克虞等, 环境科学, **4**(4)15—19(1983).
- [5] 李国侗等, 环境科学与技术, (2), 7—11(1985).
- [6] 刘培桐、陈益秋, 环境科学概论 196 页, 水利电力出版社, 1983 年。