

(7) 灌溉水(清水)污染物年输入
 $2250\text{mg}/\text{亩}\cdot\text{a}$

(8) 干湿沉降的污染物年输入 $745\text{mg}/\text{亩}\cdot\text{a}$ 。

将上列参数和函数式代入模型程序,若年限 t 选为50年,则土壤年容量为

$102.66\text{g}/\text{亩}\cdot\text{a}$ 。

上述数学模型,其函数分式部分,随输入和输出情况而定,灵活运用,以准确反映实际为原则。这一模型除应用于重金属外,还可用于土壤中的氮、磷平衡以及其他研究,有较广泛的应用性。

铬在农业生态环境中归宿的研究

郑泽群 冯武焕 边淑萍 郑建民 张丽珍* 邢胜利*

(西安市农业科学研究所)

在六十年代期间,距西安城南4km的野狐庄的井水变为淡黄色,用该水灌溉农田后,农作物叶片出现黄白色斑点、卷缩,须根腐朽,严重时植株萎蔫以至枯死。群众反映饮用“黄水”后,脱发、手脚脱皮、牙痛、脸色青黄,癌症的发生明显增多。该村的大牲畜也普遍脱毛。

据文献报道,铬在植物体中的含量为 $0.05\text{—}0.5\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (或 $0.2\text{—}1\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)。少量铬有利于多种植物的生长,但至今尚未证实铬是植物必不可少的微量营养元素^[1]。高浓度的铬则抑制植物的正常生长。环境中的Cr(III)是人体必需的微量元素,Cr(VI)对动植物都有害。电镀、制革等工业废水中含有较高浓度的铬,尤其在乡镇企业迅猛发展的今天,研究铬污染对农业生态环境的影响,并提出防治对策是有重要现实意义的。因此,我们对野狐庄地区进行了调查研究,结合盆栽试验,探讨进入地下水的铬在城郊型农业生态环境中的迁移、转化和归宿。

一、研究方法

以野狐庄一、二组为污染区,远离野狐庄但土类相同的八里村、山门口和蒋家村为对照区,共布点61个,同步采集地下水、土壤和

农作物样本(当地无地面水)。同时研究铬对土壤的垂直污染。为了探讨铬污染在水、土和农作物中的去向,进行了油菜盆栽试验,设置处理15个(表1),其中第1—11处理的供试土壤系发育于黄土母质的瘠土,有机质含量为2.44%,第⑤⑨⑩⑪处理的供试土壤是在上述土壤中加入有机质,使其含量达到3.07%。试验重复5次。油菜生长于直径和高均为20cm并具底盆的白瓷盆中。每盆栽通过3mm筛孔的土壤6kg。Cr(III)和Cr(VI)分别以 $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 的水溶液加入。为了抵销 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 中的K对油菜的有利影响,各处理均以 K_2SO_4 水溶液补至含K量相同。从播种到收获共225天。收获时分别采集油菜的茎叶(包括荚)、根系、籽实和土壤。所有植物样品均经 $75\pm 5^\circ\text{C}$ 烘干、磨碎、通过1mm筛孔备用;土壤样品风干后通过1mm筛孔备用;水样取回后立即进行分析。

分析方法: pH,电位法^[2];有机质,重铬酸钾法^[2];阳离子代换量,EDTA-铵盐快速法^[2];铬,二苯碳酰二肼(Diphenyl-Carbazide,

* 张丽珍、邢胜利现分别在化工部化肥所和陕西省农牧厅工作;土壤常规分析由李卫等同志完成。

表 1 油菜盆栽试验处理

处 理 (加铬量* $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	未 加 有 机 质											加 有 机 质			
	Cr(III)					Cr(VI)					对照 1	Cr(III)	Cr(VI)		对照 2
	200	400	600	1200	2000	200	400	600	1200	2000	0	2000	1200	2000	0
加铬后土 中含铬量 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	131.1	197.7	264.4	464.4	731.1	131.1	197.7	264.4	464.4	731.1	64.4	731.1	464.4	731.1	64.4
代 号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	⑧	⑨	⑩	⑪
土壤 pH	7.6											7.4			
土壤有机质 — (%)	2.44											3.07			
土壤阳离 子代换量 ($\text{m. e.} \cdot 100\text{g}^{-1}$)	14.4											15.1			

* 两次,共 2L.

表 2 浅层地下水中的铬

地 点	污 染 区										对 照 区					
	野 二 组					野 一 组					东 八 里		山 门 口		蒋 家 村	
井 号	2	3	5	17	12	1	7	13	14		10	11	18	19	21	22
井水面距地 面(m)	11	11	11	13	100	14	11	12	12	生活污水	12	15				
pH	8.8	8.7	8.9	8.5	8.7	8.8	8.7	8.8	8.6	8.8	8.2	8.8	8.3	8.4	8.5	
总 铬 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	0.51	0.20	0.87	0.12	*	0.67	0.08	0.06	0.06	0.01	0.02	*	*	*	*	
Cr(VI) ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	0.48	0.20	0.84	0.12	*	0.67	0.08	0.05	0.05	0.01	0.01	*	*	*	*	

* 未检出

简称 DPC) 比色法^[1]。土壤铬含量测定中,用标准样进行分析质量控制。以 $\bar{x} \pm 3S$ 作为控制的界限,经过 20 次(每次重复 3 次)测定,确定控制范围在 $43.7-93.2\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 之间 ($S = 8.26$)。回收率为 101%。植物铬含量测定系采用 KMnO_4 氧化-EDTA 掩蔽,但改方法中用 $1\text{mol H}_2\text{SO}_4$ 洗涤坩埚 2—3 次为用水洗涤。因为加 DPC 显色前向 50ml 容量瓶中加入 $1\text{mol H}_2\text{SO}_4$ 5ml,使溶液酸度为 0.1mol ,正是显色反应的合适酸度。如果再用 $1\text{mol H}_2\text{SO}_4$ 洗涤,即使所用 H_2SO_4 体积很小,也会使溶液酸度大大超过 0.1mol

(洗涤所用 $1\text{mol H}_2\text{SO}_4$ 按 5ml 计,溶液酸度便为 0.2mol),使紫红色络合物分解,影响比色结果。

二、结果与讨论

1. 铬对地下水的污染

西安地区地下水 Cr(VI) 背景值小于 $0.02\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。而从表 2 和图 1 可以看出,化学试剂厂以北浅层地下水约有 4225 亩含 Cr(VI) 量超过此值。其中铬污染严重的约有 474 亩 Cr(VI) 含量大于 $0.1\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ——国家灌溉水质标准);铬轻度污染的约有 250 亩

表 3 土壤中的铬 (单位: $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)

土 壤		地 点 深 度	污 染 区				对 照 区			
			野 二 组		野 一 组		东 八 里		山 门 口、蒋 家 村	
			0—20(cm)	20—40(cm)	0—20(cm)	20—40(cm)	0—20(cm)	20—40(cm)	0—20(cm)	20—40(cm)
菠 菜 土			83.8	80.0	78.0	74.5			78.4	78.4
芹 菜 土			82.3	79.3			71.3	70.8	73.9	77.7
大青菜土			91.1	83.7	64.8	67.8	69.8	62.9	71.6	70.9
葱 土			87.2	78.1	71.7	71.8			78.9	79.4
花椰菜土			91.0	92.2	79.7	74.9	72.0	70.0	79.7	79.6
茼 蒿 土			96.8	85.5	80.1	77.4	78.8	77.3	82.6	86.3
黑油菜土					69.0	71.2	68.3	65.7	71.1	70.1
小 麦 土			86.4	76.1					70.2	71.2
均 值	0—20(cm)	82.0					74.4			
	20—40(cm)	77.9					73.9			
t 检验	0—20(cm)	$t = 2.76^* > t_{0.05} = 2.06$								
	20—40(cm)	$t = 1.56 < t_{0.05} = 2.06$								

(Cr(VI) 含量大于 $0.05\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ——国家饮用水标准).对照区除八里村浅层地下水和生活污水 Cr(VI) 含量均为 $0.01\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 外,其它浅层地下水均未检出 Cr(VI).在浅层水铬严重污染的野二组的深井水中也未检出铬.

铬在酸性水中以橙色的 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 形态存在,在碱性水中以黄色的 CrO_4^{2-} 形态存在.污染区浅层地下水的 pH 值在 8.2—8.9 之间,因此群众反映井水变淡黄,正是 Cr(VI) 污染的外观表现.野狐庄位于化学试剂厂 N45° W400m 处,铬污染源系该厂将含铬废渣丢弃于渗井中,由于土壤粘土矿物主要带负电荷,因此大量 CrO_4^{2-} 会渗透过土层而进

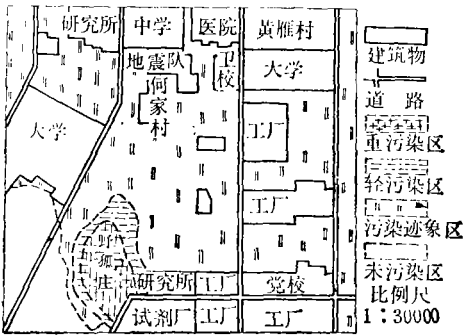


图 1 野狐庄铬污染范围

入浅层地下水中,顺地下水流向由南向北扩散,随着与污染源距离的增加水中铬含量明显减少.

表 4 土壤有机质对减轻油菜受铬危害的作用 (单位: $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 干重)

处 理** (加铬量, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	未 加 有 机 质										加有机质			
	Cr(III)					Cr(VI)					对照 1	Cr(III)		对照 2
	200	400	600	1200	2000	200	400	600	1200	2000		2000	1200	2000
器 官														
根 系	60.0	80.0	120	230	290	580	1390	1720	1860	2750	2.60	230	1450	2380
茎 叶	6.70	11.3	23.0	20.0	20.0	125	850	975	2650	4500	1.00	20.8	1860	3480
籽 实	0.38	0.50	0.60	0.74	0.90	2.80	31.0	*	*	*	未检出	0.50	*	*
植 株	6.39	9.96	18.5	25.5	28.4	169	915	1060	2560	4330	1.12	23.0	1810	3370

* 未结籽即死亡; ** 两次共 2L.

2. 铬污染对土壤的影响

污染区与对照区土壤均为壤土, pH 值分别为 8.0 和 8.1。由于长期利用含铬量较高 ($0.06\text{--}0.87\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 的浅层地下水灌溉, 使耕层土壤累积了较多的铬, 平均含量为 $82.0\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 最高检出值为 $96.8\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (表 3), 而对照区耕层土壤铬的平均含量为 $74.4\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。经 t 检验, 污染区与对照区土壤耕层铬的含量差异显著 ($t = 2.76^* > t_{0.05} = 2.06$), 但 20—40cm 土层铬的含量差异不显著 ($t = 1.56 < t_{0.05} = 2.06$), 说明铬在土壤耕层已有累积, 而下层土壤则尚无明显累积。这是因为土壤有机质对 Cr(VI) 的还原作用很明显^[3], 随灌溉水进入土壤的 Cr(VI) 可被有机质迅速还原为 Cr(III) ^[4], 而粘土矿物对 Cr(III) 有强烈的吸附和固定作用^[5]。

盆栽试验表明 (表 4), 当把土壤有机质由 2.44% 提高到 3.07% 时 (土壤阳离子代换量也相应由 $14.4\text{m.e.} \cdot 100\text{g}^{-1}$ 提高到 $15.1\text{m.e.} \cdot 100\text{g}^{-1}$), Cr(VI) 对油菜的危害明显减

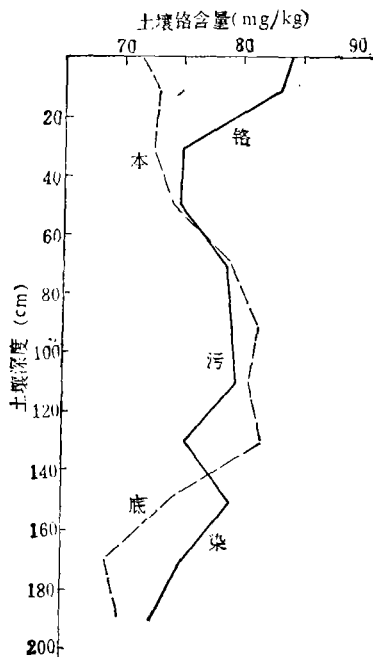


图 2 铬在土中的垂直分布

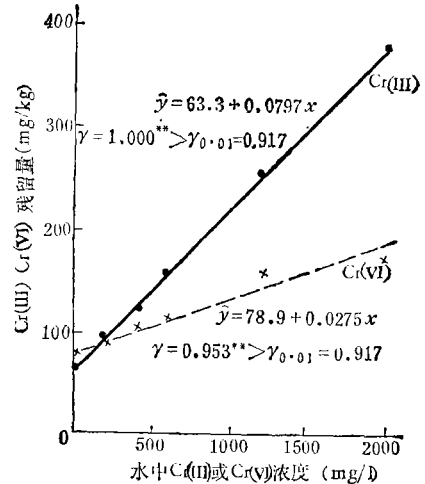


图 3 铬在土中的残留

轻, 根系和茎叶中的含铬量也分别降低 13—22% 和 23—30%^[6]。这一结果证明土壤有机质能显著减轻铬对作物的危害。其主要原因是土壤有机质含量越高, 对 Cr(VI) 的还原就越彻底。对植物毒害较大的 Cr(VI) , 一旦被有机质还原为 Cr(III) , 在土壤中就较易被固定, 而不易移动, 也较难被植物吸收。

土壤剖面观测结果表明, 污染区土壤铬的垂直分布是: 2m 土层中铬含量为 $72.5\text{--}84.0\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (图 2), 其中表层 (1cm 以上) 铬含量最高, 为 $84.0\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 耕层 (20cm 以上) 次之, 为 $83.1\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 均明显高于对照区相同土层的含铬量, 这与多点观测结果趋势一致。40cm 以下土层含铬量污染区和对照区无明显差异, 说明进入野狐庄耕层土壤的 Cr(VI) 被还原为 Cr(III) 后, 铬就不易迁移扩散, 这就是进入土壤的铬只在土壤表层和耕层累积的主要原因。

从图 3 可看出, 当灌溉水含铬量 (无论 Cr(III) 或 Cr(VI)) 在 $0\text{--}2000\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的条件下, 土壤中铬残留量与灌溉水中铬浓度呈显著正相关, 说明灌溉水中铬浓度愈大, 土壤污染愈严重。而 Cr(III) 在土壤中的累积远大于 Cr(VI) , 这可能与带负电荷的土壤胶体吸附 Cr(III) 能力强, 而绝大部分呈阴

表 5 农作物中的铬 (单位: $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 鲜重)

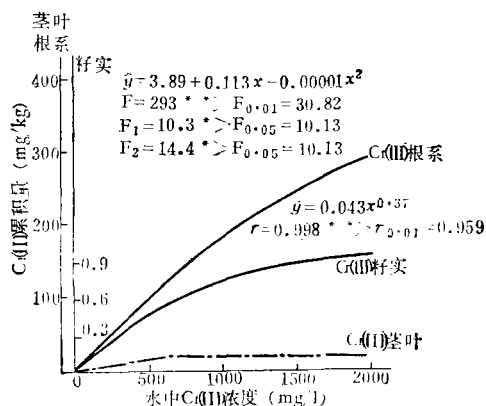
地 点 器 官 作 物		污 染 区				对 照 区			
		野 二 组		野 一 组		东 八 里		山 门 口、蒋 家 村	
		根 系	茎 叶	根 系	茎 叶	根 系	茎 叶	根 系	茎 叶
菠 菜		2.52	1.65	1.22	0.51			0.41	0.23
芹 菜		2.90	2.37			0.95	0.53	0.82	0.15
大 青 菜		3.34	0.83	1.05	0.72	0.61	0.50	0.68	0.53
葱		4.34	0.54	2.59	0.29			1.80	0.09
花 椰 菜		2.08	1.26	1.32	0.41	1.02	0.37	0.72	0.11
茼 蒿		1.12	0.56	0.88	0.39	0.70	0.35	0.68	0.36
黑 油 菜				1.04	0.58	0.89	0.43	0.47	0.22
小 麦		1.76	0.31					0.42	0.31
均 值	根 系	2.01				0.78			
	茎 叶	0.80				0.32			
t 检 验	根 系	t = 3.97** > t _{0.01} = 2.82							
	茎 叶	t = 2.67* > t _{0.05} = 2.06							

离子状态的 Cr(VI) 则游离于土壤溶液中^[4], 并被油菜根系吸收有关。

3. 铬在作物中的富集

对铬污染区和对照区 8 种作物的根系和茎叶的含铬量分别进行测定的结果 (表 5) 表明, 污染区作物茎叶和根系平均含铬量分别为 $0.80\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $2.01\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 而对照区分别为 $0.32\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $0.78\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。经 t 检验, 污染区与对照区作物茎叶铬的含量差异显著 ($t = 2.67^{*} > t_{0.05} = 2.06$); 根系铬的含量差异极显著 ($t = 3.97^{**} > t_{0.01} = 2.82$)。且污染区的作物根系含铬量比茎叶含铬量明显增多 ($t = 3.56^{**} > t_{0.01} = 2.82$), 而对照区的作物根系含铬量与茎叶含铬量没有明显差异 ($t = 0.11 < t_{0.05} = 2.06$), 说明铬污染区作物根系对铬的富集作用极强。这也是作物须根腐朽、脱落进而导致植株萎蔫、枯死的根本原因。

油菜盆栽结果表明 (图 4、图 5), 在灌溉水含铬量 $0-2000\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间, 随着铬浓度的增加, 油菜植株中铬的含量也相应增加, 其中以根部积累最多, 茎叶次之, 籽实最少。从油菜植株对 Cr(VI) 和 Cr(III) 的吸收积

图 4 Cr(III) 在油菜各器官中的积累

累来看,前者远大于后者,说明 Cr(VI) 对油菜的危害比 Cr(III) 严重得多,因而油菜的干物质与籽实产量显著下降,甚至绝收。再从油菜不同处理不同器官中铬的积累来看,油菜根系、籽实中铬的积累量随灌溉水中 Cr(III) 浓度的增大而增加,茎叶中铬的积累量在灌溉水中 Cr(III) 含量小于 $600\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时随 Cr(III) 的增加而增加,大于 $600\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时则不再增加;而油菜根系、茎叶和籽实中铬的积累量均随灌溉水中 Cr(VI) 浓度的增大而增加。尤其是在灌溉水中 Cr(VI) 含

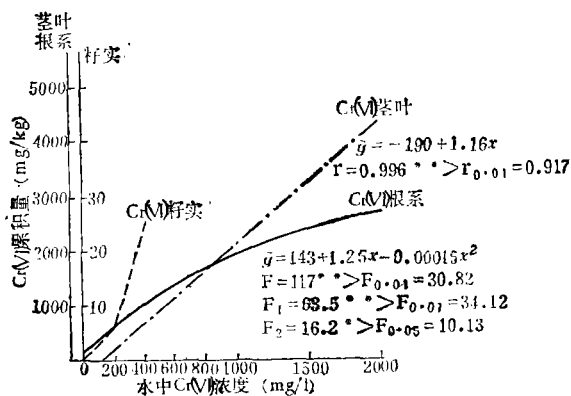


图 5 Cr(VI) 在油菜各器官中的积累

量接近 $900 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 茎叶中铬的积累量已大大超过根系中的含铬量, 这可能与在较高浓度的 Cr(VI) 环境中根系受到严重伤害, 因而其对 Cr(VI) 进入植物体内的保护性生理机制失去作用和 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 能在体内运输有关。值得注意的是, 受铬危害的油菜根系比籽实含铬量高 45—320 倍, 而对照处理不论其土壤有机质含量多少, 籽实中均未检出铬 (表 4)。

若从菠菜、芹菜、大青菜、黑油菜和葱 5 种叶菜类蔬菜的食用部分分析, 污染区蔬菜铬含量的平均值为 $0.93 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 是对照区这 5 种蔬菜含铬量平均值 $0.29 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的

3.2 倍。虽然因我国尚无蔬菜含铬标准, 无法判断野狐庄附近蔬菜受铬污染的程度, 但是经常食用含铬量是一般蔬菜 3 倍以上的蔬菜, 对人体健康的影响是值得进一步研究的。

综上所述, 野狐庄附近的浅层地下水、耕层土壤和农作物均已受铬的污染, 因此部分浅井水既不宜用于灌溉, 更不宜饮用; 另一部分浅井水虽尚可用于灌溉但也不宜饮用。开采利用该地区的深井水将是解决灌溉用水和饮水的最好措施。已被污染的耕层土壤则以增加有机质的措施, 诸如施农家肥、稻秆还田、绿肥翻耕等对减轻铬的危害效果较佳。种植茄子、辣椒、甘蓝等对铬污染抗性较强的作物也是可取的。当然, 化学试剂厂改变含铬废渣的排放方式则是消除野狐庄附近铬污染的治本措施。

参 考 文 献

- [1] 中国科学院南京土壤所, 土壤和植物中微量元素分析方法, 科学出版社, 1979 年。
- [2] 中国科学院南京土壤所, 土壤理化分析, 上海科技出版社, 1978 年。
- [3] Bartlett, R. J., and Kimble, J. M., *J. Environ. Qual.*, **5**(4), 384(1976).
- [4] 中国科学院地理所, 中国环境科学, (1)19, (1982).
- [5] 曹仁林等, 农业环境保护, (3), 15(1982).
- [6] 郑泽群等, 西北农学院学报, (4), 84(1984).

砷、镉、铅对土壤酶活性的影响

谢思琴 顾宗濂 吴留松

(中国科学院南京土壤研究所)

前 言

土壤酶活性是探讨生物对重金属污染影响有前途的研究方法, 它能详细地阐明重金属离子对物质分解过程的影响。国外关于重金属对土壤酶影响的报告时有所见。Tyler, G.^[1] 以铜、锌污染的云杉粗腐植土研究了铜

和锌对脲酶、酸性磷酸酶和 β -葡萄糖苷酶活性的影响。Cole, M. A.^[2] 报道在给土壤加富淀粉或麦芽糖的同时添加 Pb^{+2} , 可使淀粉酶和 β -葡萄糖苷酶的合成受到抑制。国内有关这方面的资料极少。本试验研究了砷、镉、铅对六种土壤水解酶的影响。这些酶为蛋白酶、磷酸-酯酶、脲酶、蔗糖酶、 β -葡萄糖苷酶和