

环境调查

重金属在土壤-作物中分布规律研究

丁 中 元

(黄石市环境保护局)

摘要 本文研究铜冶炼厂废气排出的 Cu、Pb、Cd 和 As 污染物在周围地区土壤-粮食-人体系统中的迁移和分布规律。研究表明金属污染物主要累积在土壤耕作层,而且其可给态含量较高,分别占全量的 60.1%、30%、38% 和 2.2%。本地区稻米和小麦中金属含量与土壤中含量间具有明显的相关性 ($r = 0.6500-0.8485$); 在粮食中的平均累积率分别达到 17.1-24.2%, 2.1%, 37.1-40.4% 和 1.8-2.9%。研究还表明当地居民的健康已受到重金属不同程度的影响,个体介质中四元素含量与粮食含量的相关系数达到 0.8809-0.9808, 分别是对照区人体介质金属负荷的 1.18-6.43 倍,尤以镉的影响最大。

金属(特别重金属)被视为一种非可逆性环境污染物质,而土壤-作物系统是区域环境的基本结构单元,又是联系该地区生态系统的纽带。位于本市西部与大冶县接壤的铜冶炼厂含有重金属污染物的废气和废水对周围约十三万亩的土壤和粮食作物造成不同程度的污染,并且通过食物链已危及人体健康。为了对该区重金属污染趋势进行预测并为治理决策提供科学依据,故对重金属在土壤及其边界环境中的迁移和分布规律进行研究。

一、布点原则及分析方法

在冶炼厂周围约 200km² 范围内,以排放源为圆心以间隔 10° 的射线和间隔 0.75km 的同心圆组成的网格确定采样点,同时同地采集粮食和土壤样品。人体血、发和尿样取于下风侧不同污染等级区的居民集中点。

各样品的 Cu、Pb 和 Cd 采用旋转玻碳电极阳极溶出伏安法测定; As 是采用 Ag-DDC 法测定。

本研究重点是污染源下风侧夹角 22.5° 的扇形范围内的网格样本。

二、区域土壤与作物污染状况

该冶炼厂自 1960 年投产后,由于其含有大量金属粉尘的废气排放,造成约 2.2 万亩耕地受重污染、2.3 万亩受到中污染、8.8 万亩受到轻污染,总污染面积达到 13.3 万亩,而且污染程度与排放源距离呈显著的负相关关系。表 1 与表 2 列出不同污染等级区中土壤和粮食的重金属含量。经显著性检验说明各污染区间均值有显著性差异。

三、土壤剖面中金属分布规律

为了研究外源输入的重金属在土壤中垂直分布规律,采集了不同污染区和对照区共七个土壤剖面,各土层中金属含量分布如表 3 和图 1 所示。结果表明,随尘粒降落于土壤中的金属污染物由于无机及有机胶体对阳离子的吸附、代换或络合、生物作用的结果大部分被固定在耕作层中,一般很少迁移至 40 厘米以下,但砷在土壤中的动态行为与铜、铅、镉有所不同,在含有大量铁、铝组分的酸性 (pH5.3-6.8) 红壤中,砷酸根可与之生成难溶盐类而富集于第三、四层中。

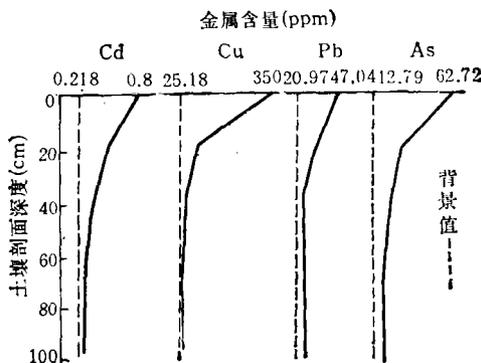


图 1 金属在土壤中的剖面分布

四、土壤中金属全量与可给态分布规律

土壤不仅具有使易溶化合物转变为难溶化合物而阻止污染作用的能力,也有使金属难溶化合物转化为易溶化合物的活化能力^[1]。为研究土壤给作物提供有效态金属的能力,重点研究金属全量与可给

表 1 各污染区土壤中金属含量 ($\mu\text{g/g}$)

污染区	距离 (km)	项 目	Cu	Pb	Cd	Pb
对照区		样品数	20	20	20	20
		均 值	22.17	22.65	0.214	8.52
		标 准 差	5.92	5.38	0.060	3.45
重污染区	0—3.5	样品数	10	11	11	11
		均 值	608.35	65.68	1.759	48.58
		标 准 差	272.29	16.55	1.390	11.17
中污染区	3.5—6.7	样品数	12	14	14	13
		均 值	199.44	43.62	0.720	24.17
		标 准 差	69.97	4.79	0.450	8.65
轻污染区	6.7—13	样品数	29	30	30	30
		均 值	97.39	37.46	0.369	19.75
		标 准 差	45.89	6.00	0.133	4.98
非污染区	>13	样品数	30	30	30	30
		均 值	32.58	30.37	0.206	11.93
		标 准 差	5.65	5.23	0.071	2.35
全区		样品数	85	85	85	85
		均 值	152.41	39.75	0.576	17.75
		标 准 差	244.79	14.05	0.412	13.02

表 2 各污染区稻米中金属含量 ($\mu\text{g/g}$)

污染区	项 目	Cu	Pb	Cd	As
重污染区	样品数	11	11	11	11
	均 值	18.91	1.46	0.489	0.845
	标 准 差	7.03	0.71	0.169	0.400
中污染区	样品数	9	9	9	9
	均 值	15.00	1.00	0.260	0.525
	标 准 差	4.72	0.56	0.175	0.200
轻污染区	样品数	37	37	37	37
	均 值	12.29	0.91	0.151	0.306
	标 准 差	3.30	0.38	0.062	0.150
非污染区	样品数	25	25	25	25
	均 值	6.58	0.499	0.084	0.137
	标 准 差	2.37	0.093	0.005	0.071
背景值	样品数	15	15	15	15
	均 值	6.35	0.585	0.032	0.110
	标 准 差	2.52	0.170	0.017	0.076

态 (0.1molHCl 提取量) 含量间的相关性和比率。表 4 结果可以看出本地区土壤中可给态含量是比较高的, 而且均与全量有明显的正相关性。四种元素可给态比率大小依次为 $\text{Cd} > \text{Pb} > \text{Cu} > \text{As}$; 其中

镉在水田土中平均可达 60.1%, 最高可达到 93.3%。

表 5 的相关分析结果说明两者的相关性在水田土中比旱田土好, 相关程度依次为 $\text{As} > \text{Cu} > \text{Cd} >$

表 3 土壤剖面中金属分布规律 (μg/g)

采样点		1	2	3	4	5	6	7	
污染程度成土母质土壤质地		重污染 大冶灰岩 壤粘土	重污染 大冶灰岩 壤粘土	重污染 细砂 岩土	中污染 粉砂质泥岩 壤粘土	轻污染 第四纪黄土 粘 土	非污染 浆岩 砂壤 土	对照点 岩浆 砂壤 土	
剖面 分层 及 金属 含量	0—20 (cm)	Cd	2.125	0.800	1.125	0.560	0.350	0.133	0.175
		Pb	144.83	47.04	107.53	61.95	36.29	21.16	15.91
		Cu	850.50	350.00	74.28	253.2	67.50	15.18	19.99
		As	70.60	62.74	60.72	34.03	17.79	4.73	8.00
	20—40 (cm)	Cd	0.225	0.500	0.450	0.360	0.113	0.113	0.150
		Pb	86.01	33.81	59.14	33.30	26.88	18.82	9.56
		Cu	81.25	47.60	37.80	61.13	27.00	22.45	20.75
		As	19.52	32.80	42.30	29.65	14.47	4.59	8.80
	40—70 (cm)	Cd	0.112	0.350	0.225	0.229	0.180	0.225	0.225
		Pb	21.50	23.01	25.54	40.00	25.20	21.50	25.71
		Cu	21.60	21.42	22.28	61.15	23.00	24.30	17.73
		As	28.00	27.20	24.57	25.98	12.85	3.74	8.00
	70(cm) 以下	Cd	0.112	0.200	0.225	0.247	0.180	0.225	0.180
		Pb	26.88	28.41	16.13	30.20	27.50	16.13	19.32
		Cu	28.35	19.91	11.14	46.25	19.00	17.55	15.75
		As	23.20	20.88	31.77	29.37	15.88	2.05	10.92

表 4 土壤中金属全量与可给态含量(μg/g)

金属状态 元素 项目		水 田 土			旱 田 土		
		全 量	可 给 态	可给态/全量 (%)	全 量	可 给 态	可给态/全量 (%)
Cd	范 围	0.125—1.28	0.043—0.599	34.4—93.3	0.188—0.890	0.102—0.268	28.1—75.4
	均 值	0.407	0.252	60.1	0.422	0.198	49.5
	标准差	0.310	0.154		0.184	0.072	16.0
Pb	范 围	25.0—66.05	6.56—24.28	26.2—51.1	23.56—60.37	7.81—38.44	26.0—67.3
	均 值	40.01	14.89	38.8	38.84	15.12	38.3
	标准差	10.01	4.05		12.89	8.16	11.0
Cu	范 围	24.96—350.0	6.62—155.00	21.15—48.90	14.98—436.80	5.00—82.03	21.0—50.0
	均 值	114.29	47.74	30.1	124.20	32.85	32.2
	标准差	113.76	45.37		141.65	27.50	10.7
As	范 围	10.12—44.0	0.21—1.89	1.1—3.5	10.18—35.0	0.108—1.447	0.8—8.8
	均 值	26.6	0.63	2.2	18.86	0.51	2.59
	标准差	18.29	0.56		7.58	0.39	0.69

Pb,其相关方程的斜率可视为金属可给率。

五、重金属在土壤-作物中迁移规律

金属积累在土壤表面后,尤其是转化为可给态后,在栽培条件下又发生了不同的生物迁移过程^[2],通过对同点土壤和农作物籽实调查表明,作物对土壤中金属的吸收和累积率不仅与可给态而且与全量

也有明显的相关性。表 6 所列的稻米和小麦中金属含量与同点土壤全量之比(即累积率)是以镉为最高,稻米和小麦分别达到 40.4% 和 37.0%;其次是铜为 17.1% 和 24.17%;铅和砷较低,均在 2.0% 左右。

表 7 和图 2(a—d) 的相关分析结果揭示了其相

表 5 金属全量 (x) 与可给态 (y) 相关分析 (金属含量 $\mu\text{g/g}$)

土壤	项目	Cd	Pb	Cu	As
水田土	方程	$\hat{y} = 0.42x + 0.055$	$\hat{y} = 0.281x + 3.90$	$\hat{y} = 0.30x + 0.324$	$\hat{y} = 0.031x - 0.19$
	n	13	13	13	15
	r	0.9300	0.7843	0.9329	0.9807
	p	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
旱田土	方程	$\hat{y} = 0.22x + 0.106$	$\hat{y} = 0.533x - 5.46$	$\hat{y} = 0.160x + 11.68$	$\hat{y} = 0.030x - 0.059$
	n	13	13	13	13
	r	0.5570	0.7493	0.8383	0.5830
	p	<0.05	<0.01	<0.01	<0.05

表 6 粮食中金属元素含量及与土壤含量之比 ($\mu\text{g/g}$)

元素与结果		Cd	Pb	Cu	As
稻	含量范围	0.058—0.544	0.36—1.13	3.83—17.94	0.042—0.750
	均值	0.188	0.876	10.41	0.257
	标准差	0.139	0.505	4.40	0.197
米	米/土(%)	40.4	2.1	17.1	1.8
	标准差	19.9	0.9	11.6	1.4
小	含量范围	0.052—0.340	0.471—1.590	5.67—21.84	0.014—1.081
	均值	0.145	1.001	11.71	0.351
	标准差	0.087	0.372	3.85	0.295
麦	小麦/土(%)	37.0	2.10	24.17	2.94
	标准差	16.0	1.06	20.28	3.60

表 7 土壤-粮食中金属含量相关分析 ($\mu\text{g/g}$)

x-y	统计项	Cd	Pb	Cu	As
旱田土(x)- 小麦(y)	n	17	17	17	17
	r	0.7370	0.7493	0.7545	0.8220
	p	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	方程	$\hat{y} = 0.3536x + 0.002$	$\hat{y} = 0.533x - 5.46$	$\hat{y} = 8.751gx - 3.93$	$\hat{y} = 0.029x - 0.102$
水田土(x)- 稻米(y)	n	20	19	19	19
	r	0.8485	0.6729	0.7474	0.6500
	p	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	方程	$\hat{y} = 0.336x + 0.016$	$\hat{y} = 0.031x - 0.373$	$\hat{y} = 4.081g(x - 23.96)$	$\hat{y} = 0.042x - 0.415$

关规律, 粮食中金属含量与土壤金属全量和可给态含量均有较好的相关性, 尤以镉最为显著, 这一规律与土壤中镉的可给态比率高、粮食对金属吸收和累积率高的规律是吻合的。因而该地区土壤、粮食中镉的污染最为突出。铅的相关程度相对比较差, 特别是小麦与旱田土全量间无相关性。但区域评价结果还指明铅污染区的分布状态与公路分布呈正相

关, 故该地区作物铅污染程度低但面积大可能是除根部吸收外, 叶面对汽车尾气中铅的吸收所致。砷在小麦与旱田的相关性比稻米与水田土的相关性好, 故当地小麦污染重于稻米。铜在粮食与土壤中呈对数相关, 即粮食中铜含量的增加速率是随土壤铜含量的升高而减少的。

六、作物植株中金属含量分布规律

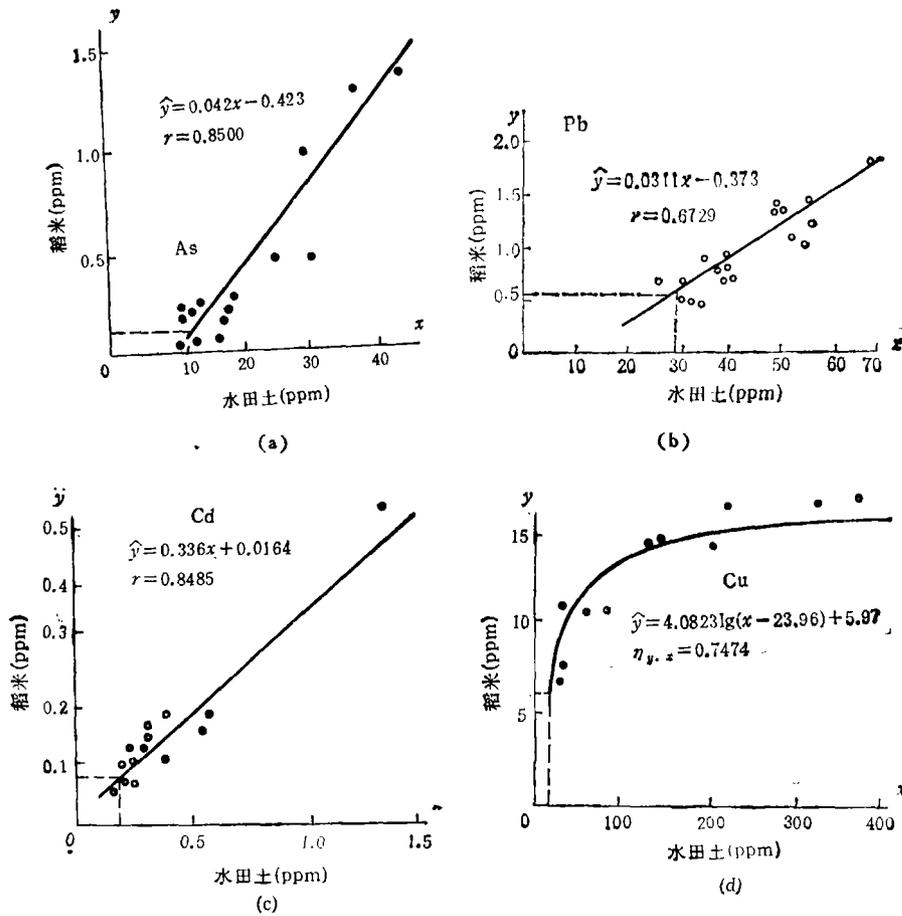


图 2 稻米-土壤金属含量相关性

金属物质经根部吸收后，输送并积累在植株的根、茎、叶、壳和籽实各部位中，为了研究金属在植株各部位的分布规律，采集了各污染区水稻全株及相应根部土壤样品，对全部样品进行测定，结果列于表 8，用各部位的金属含量与土壤全量比值(即累积率)来表示对金属的吸收和累积能力。表 9 结果说明铅的累积率以根部最高，均值为 28.7%，其次是叶，叶中铅含量仅次于铜达到 4.49ppm；铜的累积率以根部最大，平均达到 47.32ppm，是四元素最高者，其次为米>叶>茎>壳；镉的累积率除根部仅次于砷外，其他均高于各元素，特别是根、茎和叶均超过 100%，含量平均是土壤含量的 1.06、4.24、1.64 倍，稻米中镉含量亦达到土壤的 33.9%；砷的积累较小，各部位依次为根>茎>叶>米。若以全株平均累积率分析，四元素依次为 Cd>As>Cu>Pb。

表 10 中列出各部位与土壤含量相关分析结果，铅等四元素除稻米全部有显著的正相关外，其他部

表 8 稻谷植株各部位金属含量 (μg/g干重)

元素	项目	水田土	米	壳	根	茎	叶
Pb	样品数	25	25				
	均值	45.47	0.64	2.81	13.07	1.94	4.49
	标准差	27.68	0.47	1.87	10.06	0.78	2.65
Cu	样品数	21	21				
	均值	104.29	104.29	7.26	47.32	8.20	8.37
	标准差	28.55	28.55	2.75	39.70	6.12	9.21
Cd	样品数	25	25				
	均值	0.785	0.266	0.594	0.829	3.330	1.289
	标准差	0.690	0.346	0.654	0.597	5.090	1.690
As	样品数	24	24				
	均值	26.6	0.257	—	37.19	2.18	1.77
	标准差	18.29	0.197	—	20.32	1.75	1.12

位与土壤相关性依元素不同而有差异。

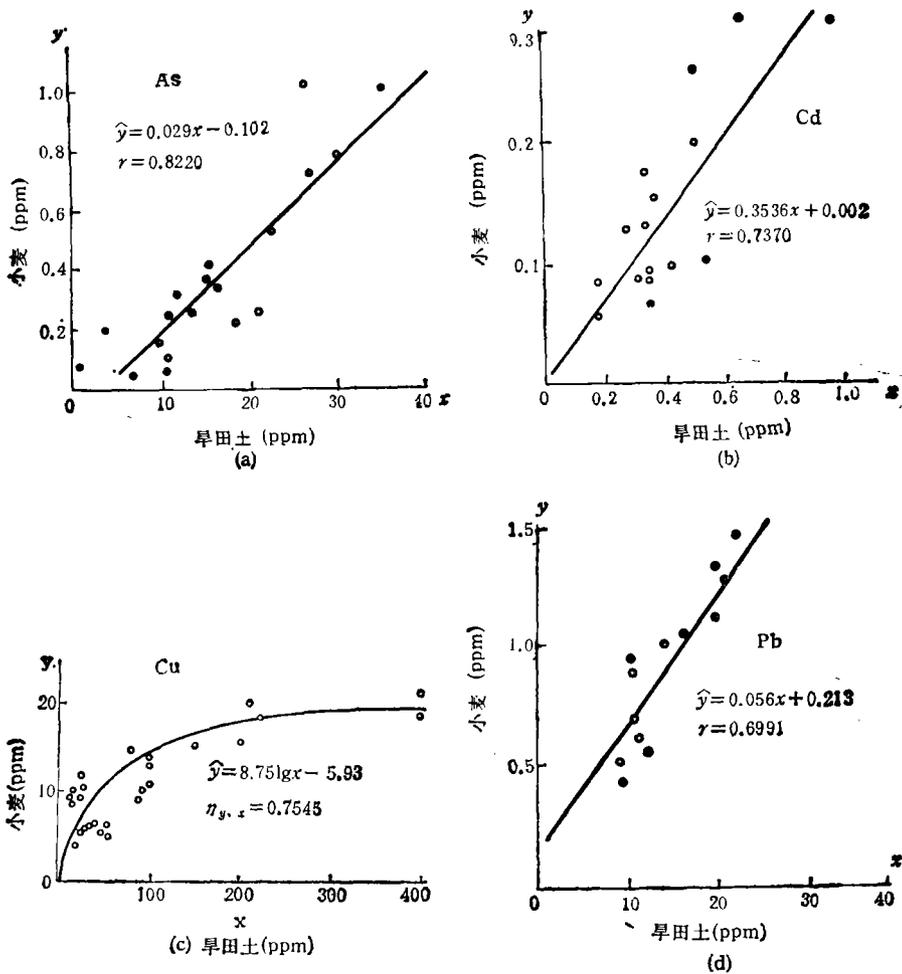


图3 小麦-旱田土金属含量相关性

表9 植株各部位对土壤中金属的累积率(%)

元素	水田土	米	壳	根	茎	叶
Pb	100	1.40	6.20	28.7	4.3	9.9
Cu	100	10.0	6.7	45.4	7.9	8.0
Cd	100	33.9	75.7	105.6	424.2	164.2
As	100	0.9	—	139.8	8.2	6.6

七、粮食金属含量与人群体内金属负荷相关性

为了阐明金属在土壤-粮食-人体系统中迁移规律的完整性,简要讨论该地区重金属对人体健康不同程度的影响。表11列出重、中、轻污染区居民体内血、尿和头发中金属含量与对照区人群含量比值

(危险指数 I_r)。调查表明由于粮食受重金属不同程度的污染,从而导致了当地居民体内金属负荷明显增高,均超过对照区人体负荷,而且其危害程度随离排放源的距离减小而加重。三种人体介质的 I_r 合并均值是以镉为最大,其次是 $As > Pb > Cu$ 。这说明与土壤和粮食的污染规律一样,人体健康的影响亦是镉最突出。

粮食金属含量与人体介质中金属负荷间的相关分析结果列于表12中,列举的镉和铅两元素均有显著的正相关性,相关系数均在0.9左右。这说明当地居民人体金属负荷的增高与粮食中金属含量有密切关系。

上述研究表明,铜冶炼厂含金属烟尘通过大气-土壤边界系统迁移至周围土壤后,又通过土壤-粮食-人体系统不断转化、迁移和累积,不仅污染了大

表 10 土壤含量(x)与各部位含量(y)相关分析

元素	项目	土-根	土-茎	土-叶	土-壳
Pb	n	14	24	21	11
	r	0.9234	0.1100	0.1068	0.4221
	方程	$\hat{y} = 0.2081x + 0.718$	无相关	无相关	$\hat{y} = 0.1156x - 1.78$
Cu	n	15	22	21	11
	r	0.7062	0.6783	0.7777	0.082
	方程	$\hat{y} = 0.1607x + 27.67$	$\hat{y} = 0.0236x + 5.11$	$\hat{y} = 0.026x + 3.48$	无相关
Cd	n	15	22	22	11
	r	0.1120	0.8440	0.6896	0.7126
	方程	无相关	$\hat{y} = 6.601x + 1.56$	$\hat{y} = 1.768x - 0.08$	$\hat{y} = 0.5661x + 0.10$

表 11 各污染区居民点人群体内金属负荷 L 值

居民点		1#	2#	3#	4#	5#
		重污染区	中污染区	中污染区	轻污染区	轻污染区
Pb	发	3.04	2.38	2.58	2.35	1.52
	血	5.08	1.61	1.29	1.45	1.30
	尿 (μg/L)	3.83	2.59	2.40	1.26	1.30
	合并均值	3.68	1.99	1.93	1.58	1.18
Cd	发	3.72	3.17	4.17	3.32	3.00
	血	7.74	1.88	1.46	1.37	0.98
	尿 (μg/L)	6.59	5.01	3.22	1.84	2.94
	合并均值	5.97	3.49	3.04	2.18	2.28
As	发	4.38	1.83	3.87	6.19	3.40
	尿 (μg/L)	3.39	6.94	7.95	4.54	4.44
	合并均值	3.76	4.46	6.43	5.52	3.72
Cu	发	2.16	2.62	2.84	1.82	1.92

表12 粮食(x)与人体介质(y)中金属含量相关分析

元素	x-y	相 关 方 程	r	p
Cd	粮-血	$\hat{y} = 0.8515e^{3.272x}$	0.8984	<0.05
	粮-发	$\hat{y} = 0.2724 + 0.05491\ln x$	0.8809	<0.05
	粮-尿(μg/L)	$\hat{y} = 0.2804 + 2.8945x$	0.9308	<0.05
Pb	粮-血	$\hat{y} = 13.9645e^{1.1433x}$	0.8979	<0.05
	粮-发	$\hat{y} = 6.4659 + 4.3899\ln x$	0.9272	<0.01
	粮-尿(μg/L)	$\hat{y} = 4.6655e^{1.0411x}$	0.9619	<0.01

这些相关模式和分布规律虽然具有一定的特殊性,但也为研究普遍规律提供了科学依据。

致谢 本文经中科院水生所王德铭同志审阅并提出宝贵意见,特致谢意。

参 考 文 献

- [1] 喻保能,丁中元等,《环境科学》4(1) 46 (1983).
- [2] Lun J. et al., *J. Environ. Qual.* 10(4) 551-560(1981).
- [3] 郝德文,《环境保护》(4)36-37(1980).

面积的农田作物,而且已危害着人群的身体健康。在迁移转化过程中均有良好的相关性和定量规律。

(收稿日期: 1988年6月10日)