

重金属在土壤-植物系统的迁移、 累积特征及其与土壤环境条件的关系*

杨居荣 车宇瑚 刘 坚

(北京师范大学环境科学研究所)

摘 要

现场调查及试验表明,调查区土壤对 Hg, Cd, Cu 等金属有较强的滞留能力。重金属的迁移能力较低,集中分布在土壤表层,水平扩散范围也较小。而易呈阴离子态 As 的迁移能力相对较强。

在一定条件下,土壤对重金属的蓄积量有一极限值,这一数值受灌溉水浓度、灌溉量、土壤理化性质所制约。试验表明,不同理化性质的土壤对重金属的滞留量不同。

调查区植物体内重金属含量与土壤中的含量、土壤 pH 值、有机质、阳离子代换量、物理性粘粒含量的多元回归分析结果表明,其间呈现显著的相关关系。根据其关系式可对本区土壤污染及对植物的危害进行预测。

重金属对土壤的污染,植物对重金属的吸收和累积,以及由此产生的对人体健康的威胁是近年来人们所关注的重要环境问题之一,对此已有不少报道(Lagerwerff, 1977; 洪谷政夫, 1979),但是不同类型土壤受风化与成土过程的影响,其组成、结构及特性具有明显差异,从而制约着重金属的存在形态与迁移特征,并带来显然不同的植物效应。因此研究不同土壤环境条件下重金属的迁移特征,对于因地制宜地防治土壤重金属污染具有重要意义。本文通过现场调查,农作物栽培试验及室内模拟试验,调查了北京污灌区土壤条件下重金属的累积与迁移特征。

一、调查、试验方法

1. 农田调查

于 1982—1983 年对分布在北京市永定河洪积、冲积扇和冲积平原的上部、中部和下部污灌农田土壤、农作物的重金属累积状况进行了同步调查,并测定了土壤的 pH 值、有机质、机械组成、阳离子代换量、可溶性盐含量等基本理化性质。采用多元回归分析方法,研究了植物吸收重金属与土壤重金属含量及土壤性质的关系。

2. 农作物栽培试验

采用池栽土培法¹⁾。为直径 1 米,高 2 米的水泥地。试验土壤为褐土, pH 8.05, 有机质 2.75%。将重金属分别以污水和污泥两种形式投加到土壤中。污泥取自东郊高碑店污水

* 参加本项工作的还有葛家满同志。

1) 池栽试验由中国科学院植物研究所为主完成。

厂,施用在0—40厘米土层,施用量合1万斤/亩。投加重金属总量按北京东南部协作组暂订的土壤重金属污染标准,如Hg为0.7ppm, As为36ppm。污泥本身重金属含量(Hg 0.2 ppm, As 9.3 ppm)不足部分,投加重金属化合物补足。种植小麦和水稻,在相同的栽培管理条件下,调查植物对重金属的吸收及重金属在土壤中的残留动态。

3. 重金属在土壤中累积的室内模拟试验

目的在于了解不同性质土壤对重金属的滞留能力。将试验土壤装入5×50厘米的玻璃柱内,容重控制在1.31克/厘米³。将含有不同浓度重金属的水溶液灌入柱中,其浓度Cu、Pb为0.5、1、10、50、100、150、200ppm。Cd为0.02、0.2、1、5、10、50、100ppm。As为0.05、0.1、0.5、1、5、10ppm。总灌水量相当于田间灌水量700米³/亩。调节土柱上部液层高度,以控制淋溶速度。收集淋溶液,以淋溶液中重金属的减少量计算土壤的滞留量。

4. 重金属元素的测定方法

土壤、植物中Cd、Cu、Pb采用王水、高氯酸消化,原子吸收分光光度法测定。As用硝酸、硫酸消化,Ag-DDC盐比色法测定。Hg用五氧化二钒作催化剂,硝酸、硫酸消化,测汞仪测定。

二、结果与讨论

1. 重金属在土壤中的蓄积与分布特征

调查区土壤为典型褐土、草甸褐土及褐化草甸土。pH值在7.8—8.5之间。全剖面或剖面中某些层次有石灰反应。碳酸盐含量较高。有机质含量一般在0.8—3.7%。阳离子代换量约6—35毫克当量/100克土。这些性质限制了以阳离子形态存在的金属的活动能力,它们可呈氢氧化物、碳酸盐或硫化物沉淀,同时还可能呈磷酸盐沉淀,因为pH值越高重金属难溶性磷酸盐溶解度越低。从土壤腐殖质的含量及成分看,本区土壤表层腐殖质中胡敏酸占较大比重。胡敏酸与重金属形成的螯合物迁移能力相对较弱。此外本区地带性土壤的亚表层由于矿物转化和机械淋溶而存在粘化层,粘粒含量较多,对重金属有较强的吸附能力。这些特征都有利于重金属在土壤中的滞留,使进入土壤的重金属多固定在表层。不易向下移动,而且水平扩散范围也不大。这是重金属在土壤中分布的一般特征,但在本区褐土条件下,这种特征更为显著,这可从现场调查结果得到证实。

根据北京东郊灌区现场调查结果,土壤重金属含量状况与灌溉水质密切相关。在靠近污水源头和河渠上游,污染相对较重。如高碑店污水河段是通惠河灌渠重金属污染较重河段,相应灌区土壤中重金属污染也较重。土壤最高值检测点均集中在这个地段,Hg最高可达4.45ppm,Cd为1.21ppm,Zn为350ppm,Cu为104.5ppm,Cr为137.5ppm,其平均值均高于污染起始值。而远离污水的土壤几乎没有受到污染,重金属含量低于污染起始值,与本底含量大致相同。从重金属的垂直分布看,大部分累积在土壤表层,如Hg、Cd、Zn、Cr在0—20厘米的含量约占100厘米厚土层内这些金属总量的一半以上。一般在40—60厘米以下重金属含量即与本底土壤相应层次的含量大体相同。污泥施肥引起的重金属污染则主要集中在施用历史长、施用量较大的高碑店地区,临近未施污泥的社、队污染相对较轻,以至无污染。

1) 重金属在土壤中的蓄积与污染物的来源 本区农田重金属主要来自污水灌溉和污泥施肥。它们在水体—土壤—植物各环境要素间的迁移、转化特征受环境条件的影响,可呈现不同的规律。图 1、2 为水稻、小麦池栽试验土壤中 Hg、As¹⁾ 的垂直分布状况。看出,土壤对 As、Hg 有明显的滞留能力。它们的活动范围较小。随污水进入的 Hg、As 主要集中在 0—20 厘米土层,其中 Hg 的含量可达 1.74—1.99ppm, As 可达 40.00—49.68ppm。随污泥进入的 Hg、As 则主要集中分布在 0—40 厘米的施用层。这种蓄积特征以阳离子形态存在的重金属更明显。例如 Hg 在小麦池栽试验土壤中,随污水进入的在 0—20 厘米土层的蓄积浓度高达 1.99ppm,而 20—40 厘米土层的含量已接近本底含量。污泥处理者在 40 厘米以下也接近本底含量。同样,这种集中分布的现象 Cu、Pb 等阳离子态金属也十分明显。而易呈阴离子态存在的 As 则不同,其活动性相对较强。随污水及污泥进入的 As 均不同程度的向下层移动,特

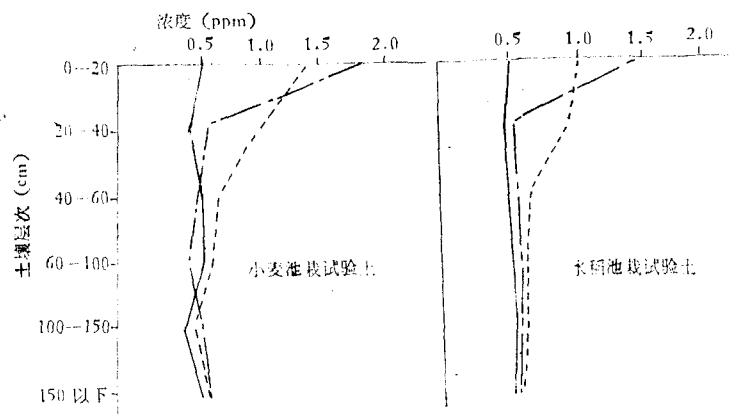


图 1 池栽试验土壤中 Hg 的垂直分布

污水 —— 污泥 - - - - 本底

fig.1 vertical distribution of Hg in experimental Soil in the pond

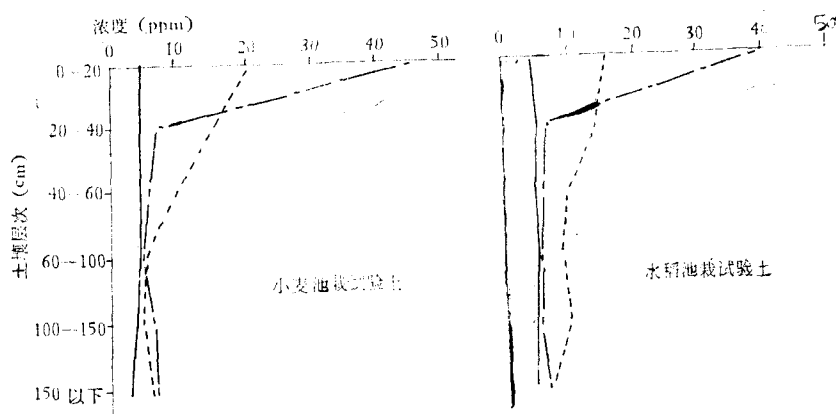


图 2 池栽试验土壤中 As 的垂直分布

污水 —— 污泥 - - - - 本底

fig.2 vertical distribution of As in experimental soil in the pond

1) As 属类金属元素,为讨论方便,本文与重金属一起讨论。

别是在水稻栽培试验土中更显著,各层次(150 厘米以内)土壤的含 As 量均高于本底值。说明其可随水分的下渗而迁移。随污泥进入的 As 也会由于灌溉及耕作活动向下层移动。As 的这种迁移特征与试验土壤的偏碱性条件有关。在碱性,以 2:1 型粘土矿物为主的土壤环境中,As 被滞留的数量较酸性土壤低。

2) 重金属在土壤中的蓄积与灌溉水浓度 土壤对重金属的滞留量受进入土壤的水量、水中浓度及土壤理化性质所制约。研究地区耕层土壤的模拟试验结果表明,土壤对重金属的滞留量与水中浓度密切相关。随灌水浓度的增高,累积滞留量增大。但其滞留量具有一定量值。从图 3、4 看出,土壤对 Cu、Cd 的累积滞留量在低浓度区($\text{Cu} < 150 \text{ ppm}$, $\text{Cd} < 50 \text{ ppm}$)成直线上升,水中 Cu、Cd 几乎全部被土壤滞留。当水中浓度升高($\text{Cu} \geq 150 \text{ ppm}$, $\text{Cd} \geq 50 \text{ ppm}$),土壤累积量达到一定值时,如果继续灌入含 Cu、Cd 浓度高的污水,土壤滞留量的增加变缓,甚至停止, Cd、Cu 将随水分迁出。这一数值可称为在该种条件下土壤的最大可能滞留量。限于试验所取浓度及灌水量,上述趋势在质地为轻壤土时不明显,而滞留能力相对较低的砂土较显著。若加大水中浓度和灌水量,轻壤土也将有同样趋势。

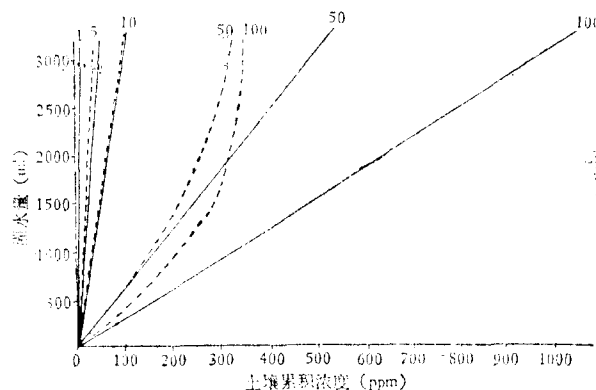


图 3 含 Cd 污水淋灌后, 土壤中的累积滞留浓度

轻壤土 ——— 砂壤土 - - - -

fig.3 the adsorption and accumulation of Cd in the Soil be dripped by water containing Cd
(线上数字为灌水中元素浓度(ppm))

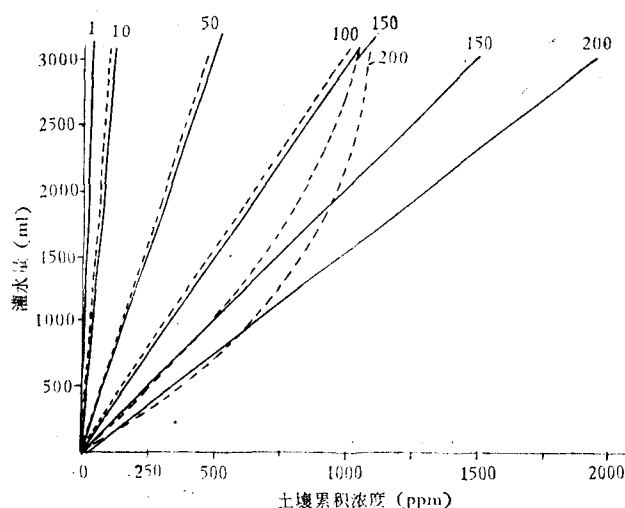


图 4 含 Cu 污水淋灌后, 土壤中的累积滞留浓度

轻壤土 ——— 砂壤土 - - - -

fig.4 the adsorption and accumulation of Cu in the soil be dripped by water containing Cu
(线上数字为灌水中 Cu 的浓度(ppm))

土壤对 As 的滞留情况 (见图 5) 与 Cu、Cd 的不同点是在所取浓度范围内, 均不能全部被土壤滞留, 部分 As 随水分流失, 但土壤的滞留趋势与 Cd、Cu 相似, 在低浓度区 ($As < 1 \text{ ppm}$), 单位土壤的滞留量较平稳, 在高浓度区 ($As \geq 1 \text{ ppm}$), 则随灌水量及水中浓度的增加, 滞留量增加逐渐变缓, 并趋向于停止。

3) 重金属在土壤中的蓄积与土壤性质 土壤理化性质 (如有机质、矿物质含量与组成、酸碱度、阳离子代换量等) 对重金属的蓄积与迁移有明显影响。不同性质土壤的最大可能滞留量明显不同, 这在上述试验中已初步看出。考虑到灌区内处于冲积平原不同部位的土壤, 由于其物质组成、景观标型元素、氧化还原状况等条件不同, 重金属的蓄积和迁移也有不同规律。为此我们取各部位代表性样点土壤进行了模拟试验, 初步探讨了不同性质土壤对重金属的滞留能力。土壤 A 取自冲积平原上部 (西郊), 褐土。土壤 B 取自中、下部 (师大校园), 草甸褐土。土壤 C 取自下部 (东郊), 草甸褐土。质地均为轻壤土。土壤 D 取自东郊, 砂土。E 取自东郊, 轻盐渍土, 砂壤。F 取自西郊, 粘壤土。主要理化性质见表 1。

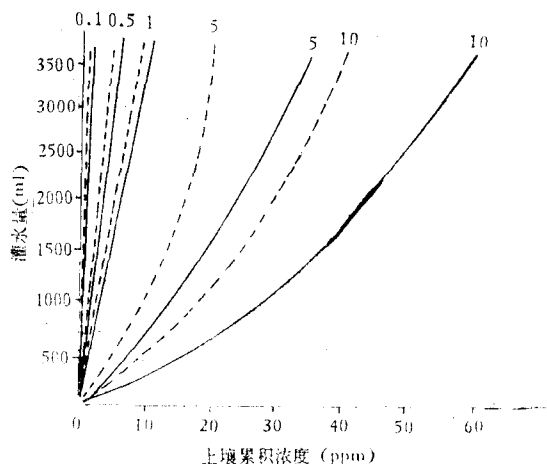


图 5 含 As 水淋灌后, 土壤中的累积滞留浓度
fig. 5 the adsorption and accumulation of As in the soil be dripped by water containing As

表 1 试验土壤的主要理化性质分析

tab 1 essential properties of the soil for experiment

项 目 土壤 编号	pH	有 机 质 (%)	阳 离 子 代 换 量 (毫克当量/100克土)	<0.01 mm 物理粘粒含量 (%)	全 盐 量 (%)
A	7.75	2.99	6.96	20	0.129
B	7.95	3.12	11.71	22	0.080
C	7.70	2.83	10.83	24	0.043
D	8.57	0.26	6.08	4	0.052
E	9.25	0.73	13.26	16	0.483
F	8.08	0.99	6.96	44	0.104

限于试验所取浓度范围, 未能全部得到最大滞留量, 故难以清晰地比较各土壤的滞留能力, 但从表 2 的趋势看, 砂土(D)对 Cd、Cu、Pb 的滞留量明显低于轻壤土(A、B、C)。粘壤土的滞留量更高。位于冲积平原不同部位的土壤(A、B、C)对 Cd、Cu、Pb 的滞留量均较高, 在所取浓度范围, 滞留比例均可达到 99—100%, 看不出其间的明显差别。

表 3 为土壤对 As 的滞留情况。虽然也未达到最大滞留量, 但由于 As 的迁移能力高于 Cd、Cu、Pb (如水中浓度均为 1、10ppm 时, 土壤 A、B、C 对 Cd、Cu、Pb 的滞留比例可达 99.8—100%, 而 As 为 70.4—92.8%), 部分砷可随水分迁出。而且, 在不同性质土壤中的迁出比例不同, 即土壤的滞留量不同。这种差别在水中浓度较低时不甚明显, 浓度高时显

表 2 试验土壤对 Cd、Cu、Pb 的最大滞留量 (毫克/公斤)

table 2 the maximum amount of Cd, Cu and Pb absorbed by the experimental soil (mg/kg)

土 壤 编 号	Cd	Cu	Pb
A	>999.85 ¹⁾	>1999.99	>1996.79
B	>999.85	>1999.98	>1998.79
C	>999.96	>1999.99	>1998.60
D	303.55	1020.58	>1998.98
F ²⁾	7950.00	24600.00	>69610

1) 土柱中土量为 5 克, 其他同试验方法 3。

2) 表中带 > 号者均由于试验条件限制, 未得到最大持留量。

表 3 试验土壤对 As 的滞留量 (毫克/公斤)

table 3 the adsorption of experimental soil for As (mg/kg)

土 壤 编 号	0.01	0.05	0.1	0.5	1.0	5.0	10.0
A	0.083	0.418	0.950	5.421	11.501	48.446	89.352
B	0.032	0.479	0.776	5.043	9.369	35.373	61.303
C	0.010	0.417	0.906	5.385	10.468	39.526	69.113
D	0.009	0.328	0.827	4.547	8.065	22.542	41.621
E ¹⁾	0.073	0.433	0.783	4.650	9.307	49.838	99.556

1) 土柱中土量 50 克, 其他处理同试验方法 3。

著。位于冲积平原上部土壤的滞留能力明显高于中下部。砂土的滞留量也较低。轻盐渍土的滞留量较高。这除与土壤的机械组成有关外, 与其他土壤性质, 如矿物元素组成, 盐渍化程度等有关, 其机制尚待进一步研究。

2. 植物对重金属的吸收及其与土壤性质的关系

植物吸收、累积重金属量取决于土壤中重金属的浓度、植物种类、土壤性质和耕作栽培条件等。通常情况下, 在重金属污染较重的土壤中, 植物体内的含量也较高。但有些报道 (渋谷政夫, 1979) 指出, 植物体内含量与土壤含量无明显相关关系, 在稻田土壤中 Cd 含量和糙米中 Cd 含量的关系不清晰, 在不同含量水平下, 均能生产出“镉米”。渡边 (1978) 在试验中投加相同形态的金属化合物, 由于耕作栽培条件 (水田、旱田) 的不同, 农作物中金属的累积量也有很大差别。渋谷政夫 (1979) 报道了土壤 pH、Eh 及有效态磷与糙米含 Cd 量的关系, 提出使土壤 pH 上升与补给水溶性磷可减轻糙米 Cd 的污染。可见由于土壤环境条件的不同, 植物对重金属的吸收和累积量也有差异。我们尝试采用多元回归分析的方法分析了本区土壤环境条件下, 植物吸收重金属量与土壤含量和土壤主要理化性质的关系。

以植物体内重金属含量作因变量, 土壤重金属含量及各理化性质指标为自变量, 所取自变量有:

- X_1 : 土壤中重金属总量 (ppm)
- X_2 : 土壤有机质含量 (%)
- X_3 : 土壤阳离子代换量 (毫克当量/100克土)
- X_4 : 土壤碱度 ($\text{CO}_3^{2-} + \text{HCO}_3^-$, ppm)
- X_5 : <0.01mm 物理性粘粒含量 (%)

在分析植物Cd与土壤Cd的关系中,自变量增加 X_6 : 土壤中Zn的含量。

将几种金属的分析结果列示如下:

植物体内(茄子,可食部分)含Cd量与土壤总Cd量及土壤性质的分析结果表明,植物含Cd量与土壤总Cd量、土壤有机质、碱度、阳离子代换量,物理性粘粒含量及土壤含Zn量之间有显著的相关关系,其关系式为:

$$Y = 3.193 + 0.492X_1 - 0.329X_2 + 3.454X_3 - 0.121X_4 + 0.020X_5 - 1.534X_6$$

$$FBI = 7.395, (0.01 \text{ 水平显著 } n = 32)$$

$$F_1 = 3.114, F_2 = 1.403, F_3 = 0.687, F_4 = 7.775, F_5 = 2.354, F_6 = 0.652$$

在影响因素中,碱度及物理性粘粒含量影响较大,其次是有机质及Zn的含量。

根据上式,对调查区土壤不同CEC及Zn含量水平下,使植物含Cd量达到食品卫生标准(0.4ppm)时的土壤总Cd浓度进行预测。根据本区土壤条件,分以下情况:

CEC及含Zn水平	达到食品卫生标准时的土壤浓度(ppm)
$\begin{cases} CEC \leq 20 \\ Zn \leq 50 \end{cases}$	6.87
$\begin{cases} CEC \leq 20 \\ Zn > 50 \text{ (按70, 100计)} \end{cases}$	69.67—163.21
$\begin{cases} CEC > 20 \text{ (按35计)} \\ Zn < 100 \text{ (按90计)} \end{cases}$	26.72
$\begin{cases} CEC > 20 \\ Zn \geq 100 \text{ (按100, 200计)} \end{cases}$	57.9—369.6

可见,由于土壤性质不同,植物吸收累积Cd量具有明显差异。

植物中Pb(茄子、可食部分)与土壤Pb及土壤性质的多元回归分析结果表明,其间呈现显著的相关关系,其关系式为:

$$Y = 41.072 + 0.146X_1 - 4.274X_2 - 0.199X_3 + 2.242X_4 - 0.725X_5$$

$$FBI = 13.785 (0.01 \text{ 水平显著 } n = 26)$$

在影响因素中以有机质含量及土壤碱度影响较显著。

植物中Cu(菠菜,可食部分)与土壤Cu及土壤性质的多元回归分析表明,其间的关系显著,关系式为:

$$Y = 12.893 + 0.102X_1 + 1.947X_2 - 0.031X_3 - 1.149X_4 + 6.593X_5$$

$$FBI = 8.721 (0.01 \text{ 水平显著 } n = 29)$$

在影响因素中以物理性粘粒含量及有机质含量的影响较大。

植物中含As量(笋,可食部分)与土壤As量及土壤性质的多元回归式如下:

$$Y = 1.211 + 0.041X_1 - 0.141X_2 - 1.010X_3 + 0.073X_4 - 0.029X_5$$

$$FBI = 5.777 (0.01 \text{ 水平显著 } n = 27)$$

表明它们之间的相关关系显著。在影响植物体内含砷量的因素中,土壤碱度及粘粒含量影响较大。根据本区土壤条件,按上式计算植物含As量达到食品卫生标准(0.7ppm)时土壤总As浓度约187.4—240.0ppm。这与盆栽试验所得结果基本相符。

除按上述自变量作回归分析外,还尝试采用EDTA浸提金属量与土壤性质为自变量进行

多元回归分析, Cd、Cu、Pb均得到较好的结果。其中植物含Cd量(茄子)与土壤EDTA浸提Cd及土壤性质的关系显著, 相关系数 $FBI = 4.224$ (0.05 水平显著, $n = 15$), Pb: $FBI = 27.71$ (0.01 水平显著, $n = 25$), Cu: $FBI = 56.20$ (0.01 水平显著, $n = 23$)。

综上所述表明, 植物体内重金属含量除与土壤重金属量有关外, 与土壤理化性质密切相关。限于调查作物种类及土壤性质测定项目, 上述分析结果仍很初步, 但由此看出, 在研究重金属污染危害, 拟定土壤污染标准时应根据本地区土壤环境特征进行综合分析, 才能更符合具体情况及具有实际意义。

三 结 语

1. 本区土壤对重金属有较强的滞留能力。易于以阳离子态存在的 Hg、Cd、Cu、Pb等在土壤中的迁移能力较低, 多集中分布在土壤表层, 水平扩散范围也较小。而在本区偏碱性的土壤条件下, As 的迁移能力相对较强, As 可随水分下移, 致使污染范围扩大。

2. 在特定条件下, 土壤对重金属的蓄积能力具有一定限度。当灌溉水浓度过高, 土壤累积量达到一定值后, 继续灌入高浓度污水, 土壤的累积滞留量的增加将变缓, 甚至停止。

3. 不同理化性质土壤对重金属的滞留能力不同。其中。土壤的机械组成是重要影响因素。质地较粗的砂性土壤的滞留能力低, 质地粘重的土壤易于重金属的滞留。位于冲积平原不同部位的土壤因土壤环境条件的差异, 重金属的蓄积与分布也有不同规律。在重金属污染防治中, 应因地制宜。

4. 本调查区条件下, 植物体内Cd、Cu、Pb、As的含量与土壤中的含量及土壤有机质、pH、物理性粘粒、阳离子代换量等理化性质之间呈显著相关关系, 根据其关系式可以对不同土壤条件下重金属的污染危害进行预测。

参 考 文 献

- Lagerwerff, J.V. *et al.* 1977 Uptake of cadmium, lead, and zinc by radish from soil and air. *J. Soil Sci.* 111: 129—133.
- Page, A.L. *et al.* 1972 Cadmium absorption and growth of various plant species at influence by solution cadmium concentration, *J. Environ. Qual.* 1: 288—291.
- 洪谷政夫 1979 土壤污染の機構と解析。38—90。产业図書株式会社。
- 渡边等 1978 重金属测定法。220—250。博友社。

TRANSPORT AND ACCUMULATION OF THE HEAVY METALS IN SOIL-PLANT SYSTEM AND THE RELATION BETWEEN HEAVY METALS AND THE CONDITION OF SOIL ENVIRONMENT

Yang Jurong Che Yuhu Lu Jian

(Institute of environmental science, Beijing normal university)

The on-the-spot investigations and experiments show that the soil in the investigated area is comparatively strong in maintaining the metals such as Hg, Cd, Cu etc. The transporting capability of the heavy metals is comparatively poor. The transport distributes mainly on the surface of the soil and has a horizontal diffusion in a small range. But, the As' transporting capability in the shape of an ion is comparatively strong.

On certain condition, the soil limits the accumulation of the heavy metals. The limitation depends on the concentration of the irrigated water, the quantity of the irrigation and the physical and chemical natures of the soil. The experiments indicate that the soils with different physical and chemical natures can keep different quantity of metals.

The correlation between the accumulation and the transport of the metals in soil is obviously given out by the heavy metal content in the investigated plant, Ph value in the soil, organic substance, supersession measurement of cation, the multivariate regression analysis in physical content of the stiky granule.

Based on the correlation, we can predict the pollution in soil and the harm on plants of the area.