

# 土壤中铬的有效性与其污染生态效应\*

陈英旭 朱祖祥/何增耀  
(浙江农业大学环保系, 杭州, 310029)

S154.1  
X171

A

**摘要** 本文研究了土壤中铬的有效性及其对水稻生长发育和吸收积累的影响, 结果表明, 0.05mol/L EDTA 是土壤中有有效态铬的较好提取剂, 添加无机态 Cr(III)、Cr(VI) 的盆栽土壤中有有效态铬随时间延长而降低, 在低添加浓度下, 水稻根系中铬浓度随生长时间延长而增高, 茎叶中铬含量则相反, 铬对水稻的毒性和吸收积累明显受土壤性质的影响。

**关键词** 铬, 有效态, 土壤, 水稻, 污染生态效应。

生态学

植物从土壤中吸收重金属的量和土壤中重金属的总量有一定的关系, 但是, 土壤重金属的总量并不是植物吸收程度的一个可靠指标。另外, 在制订土壤重金属标准时往往都只考虑土壤重金属的总量, 以致不同土壤由于其性质差别较大, 在相同的总量条件下, 对植物的危害和吸收性存在着明显的差别。从化学和毒理学观点来看, 如果不同介质中某一重金属的有效浓度(或称作用浓度, 化学上称活度)相同, 对同一种作物的毒性和吸收性应该是相同的。那么, 相同有效浓度对于不同的土壤所需的总量是不同的, 也就是说, 不同土壤如重金属总量相同, 但其有效浓度不同, 对植物影响也不同。这就提出了一个适合不同土壤的有效浓度提取剂问题, 使制订土壤重金属环境标准中以有效态为指标, 不必考虑土壤酸碱度、阳离子代换量和有机质含量等, 一种好的提取剂必须能科学综合地反映土壤各种因素对其有效浓度的影响。

长期以来, 许多科学工作者对土壤重金属特别是 Cu、Zn 的有效性进行了大量的研究<sup>[1-4]</sup>, 提出 0.1mol/L HCl 提取的重金属含量作为作物吸收重金属的有效指标, Street 等人也提出用 DTPA、NH<sub>4</sub>Ac 或 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 作为重金属有效性的提取剂<sup>[5]</sup>, 但对铬来讲, 迄今为止, 还没有一种较为满意的合适提取剂, 本文在前人研究基础上, 寻找一种合适的植物可利用态铬的提取剂, 探索盆栽土壤中有有效态铬的变化与水稻吸收性的关系。

## 1 材料与方方法

### 1.1 水稻盆栽

盆栽试验在塑料桶中进行, 供试土壤为黄筋泥和青紫泥, 加入 N 0.15g/kg, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0.1g/kg, K<sub>2</sub>O 0.15g/kg, 装土 5kg, 混匀装入桶内, 添加不同量 Cr(III) 和 Cr(VI), 添加土壤中 Cr(III) 和 Cr(VI) 浓度等级分别是 0、10、50、100、250、500mg Cr(III)/kg 和 1、5、10、25、50mg Cr(VI)/kg, 3组重复。

### 1.2 土壤有效态铬的提取

以 0.1mol/L HCl、0.05mol/L EDTA、0.005mol/L DTPA 和 1mol/L NH<sub>4</sub>Ac 为提取剂。

\* 国家自然科学基金和中国科学院土壤圈物质循环开放实验室资助项目。  
收稿日期 1993 03 25, 修改稿收到日期, 1994 08 01。

土:水比为1:5,振荡1h,离心过滤,用原子吸收测定溶液中总铬量。

### 1.3 植株中铬的分析

植株样品在105℃鼓风烘箱中烘30min,然后在60℃条件下鼓风烘8h,再经过植物粉碎机进行磨碎处理,称取粉碎样品1.0g左右,采用干灰化的方法,用石墨炉原子吸收测定铬含量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 土壤中有效态铬的提取剂选择

土壤中铬大部分是以残渣态和闭蓄态形式存在,很难被植物吸收利用,植物体内铬的累积量与土壤总铬量往往并不具有明显正相关。穆从如、Crosmon等人<sup>[6]</sup>研究了去离子水,0.5mol/L HAc,1mol/L NH<sub>4</sub>Ac提取的铬与植物吸收量的相关性,发现以NH<sub>4</sub>Ac作为有效态铬提取剂比较合适。作者在试验中发现,由于1mol/L NH<sub>4</sub>Ac提取液为了严格控制条件,一般调至中性,而Cr(OH)<sub>3</sub>的K<sub>sp</sub>值为6.3×10<sup>-31</sup>,那么用1mol/L NH<sub>4</sub>Ac提取时,难以把铬从土壤取代出来和溶解出来,并和植物根系吸收条件也存在一定差别。

表1 Cr(VI)处理土壤中有效态铬含量(mg/kg)

Table 1 Cr availability in Cr(VI)-treated soils

土壤 Soil	提取剂 Extractant	Cr(VI)处理 Cr(VI) treatment					
		0	1	5	10	25	50
青紫泥 Stagnogleyed paddy soil	0.05mol/L EDTA	0.20	0.30	0.43	0.74	1.05	1.27
	0.1mol/L HCl	0.14	0.32	0.52	0.94	1.67	1.91
	1mol/L NH <sub>4</sub> Ac	0.05	0.03	0.04	0.09	0.13	0.12
	0.005mol/L DTPA	0.05	0.05	0.02	0.07	0.02	0.07
黄筋泥 Old paddy red soil	0.05mol/L EDTA	0.10	0.19	0.48	0.73	0.98	1.58
	0.1mol/L HCl	0.24	0.42	1.17	1.56	2.27	3.18
	1mol/L NH <sub>4</sub> Ac	0.02	0.01	0.03	0.03	0.05	0.07
	0.005mol/L DTPA	0.01	0.01	0.03	0.02	0.03	0.04

表2 Cr(III)处理土壤中有效态铬含量(mg/kg)

Table 1 Cr availability in Cr(III)-treated soils

土壤 Soil	提取剂 Extractant	Cr(III)处理 Cr(III) treatment					
		0	10	50	100	250	500
青紫泥 Stagnogleyed paddy soil	0.05mol/L EDTA	0.20	0.66	1.23	2.30	3.79	5.51
	0.1mol/L HCl	0.14	0.51	1.94	3.69	11.29	16.05
	1mol/L NH <sub>4</sub> Ac	0.05	0.10	0.10	0.84	1.25	1.48
	0.005mol/L DTPA	0.05	0.07	0.09	0.14	0.21	0.48
黄筋泥 Old paddy red soil	0.05mol/L EDTA	0.10	0.39	1.23	1.83	3.36	4.79
	0.1mol/L HCl	0.24	0.51	1.94	2.37	2.91	4.67
	1mol/L NH <sub>4</sub> Ac	0.02	0.01	0.25	1.23	1.74	2.30
	0.005mol/L DTPA	0.01	0.24	0.32	0.38	0.48	0.54

根据前人对微量元素提取剂研究,取常用0.05mol/L EDTA,1mol/L NH<sub>4</sub>Ac,0.1mol/L HCl和0.005mol/L DTPA,研究有效态铬提取剂与植物吸收的相关性。从水稻收获后4种提取剂提取土壤中铬量(表1,2)看出,提取铬的能力基本上是0.1mol/L HCl>0.05mol/L EDTA>0.05mol/L DTPA,1mol/L NH<sub>4</sub>Ac,但青紫泥的对照、黄筋泥500mol/L Cr(III)处理的0.05mol/L EDTA提取铬量超过0.1mol/L HCl提取量,0.005mol/L DTPA和1mol/L

$\text{NH}_4\text{Ac}$  提取铬的能力相近,提取出来的铬量甚微,在低浓度处理中,提取量且比较接近,它远远低于  $0.05\text{mol/L}$  EDTA 和  $0.1\text{mol/L}$  HCl 提取量。用这 4 种提取剂提取的土壤铬浓度与收获时水稻茎叶、糙米中铬浓度进行相关分析,结果表明,只有  $0.05\text{mol/L}$  EDTA 提取铬量与茎叶、糙米中铬含量相关性比较好,而  $0.1\text{mol/L}$  HCl、 $0.005\text{mol/L}$  DTPA 和  $1\text{mol/L}$   $\text{NH}_4\text{Ac}$  提取量与糙米、茎叶中铬含量相关性不明显。从试验中看出,以  $0.05\text{mol/L}$  EDTA 提取的铬作为土壤中铬的可给态比较合理,反映出土壤中铬的有效性和移动能力。

用简单的回归分析表明糙米中铬的浓度和收获时土壤中  $0.05\text{mol/L}$  EDTA 可提取性铬的含量相关方程为:

$$\text{青紫泥 } y=0.1596+0.0166x \quad r=0.601$$

$$\text{黄筋泥 } y=0.18+0.0328x \quad r=0.7178$$

$y$  是糙米中铬的浓度( $\text{mg/kg}$ ), $x$  是土壤中  $0.05\text{mol/L}$  EDTA 可提取性铬浓度( $\text{mg/kg}$ )。T 检验表明方程在  $0.01$  水平显著。用上述两个相关方程来估算糙米中铬含量与土壤中  $0.05\text{mol/L}$  EDTA 提取性铬的关系,根据国外食品卫生标准<sup>[7]</sup>,粮食铬残留量达  $0.4\text{mg/kg}$  时,土壤中  $0.05\text{mol/L}$  EDTA 提取的铬含量,黄筋泥为  $6.71\text{mg/kg}$ ,青紫泥为  $14.48\text{mg/kg}$ ,此值可作为土壤临界含量,超过此值,糙米铬含量超过食品卫生标准。

关于土壤中重金属环境标准以对植物有效性为标准,目前国内外这方面研究刚刚开始,尚无统一指标。就土壤重金属的生物效应和环境效应而言,其有效性与之关系最为密切。土壤中有有效态提取剂的研究对于重金属的土壤环境标准、粮食和蔬菜的食品卫生标准都有重要的意义。

## 2.2 水稻各生长期的土壤有效态铬动态变化与植物吸收量的关系

作物吸收铬的累积系数与作物的生长发育及生长天数有关,土壤中有有效态铬含量的变化也和铬处理土壤后的时间有关,以  $0.05\text{mol/L}$  EDTA 提取的铬作为植物可利用态铬的指标,从各个处理来看(图 1,2),随着铬处理后时间延长, $0.05\text{mol/L}$  EDTA 提取的有效态铬显著地减少,处理的浓度越高,有效态铬浓度降低越快。

表 3 水稻不同时期茎叶中铬含量

Table 1 Cr content of rice stems and leaves in different stages

土壤 Soil	生长期 Development stage		处理 Treatment				
			CK	Cr(VI)		Cr(III)	
			0	5	50	50	500
青紫泥 Stagnogleyed paddy soil	分蘖期	Tillering stage	0.89	1.45	2.11	1.35	3.61
	抽穗期	Heading stage	0.85	0.61	1.61	0.85	3.45
	成熟期	Ripening stage	0.59	0.64	1.39	0.54	0.65
黄筋泥 Old paddy red soil	分蘖期	Tillering stage	1.95	1.40	3.90	1.53	2.20
	抽穗期	Heading stage	1.22	1.20	1.94	1.78	2.67
	成熟期	Ripening stage	0.67	0.78	1.32	0.71	1.04

表 3 是茎叶中铬含量在不同生长季节的差别,可以看出,添加无机的 Cr(VI)、Cr(III) 处理的土壤中,随着水稻成熟即随着水稻生长时间的延长,从分蘖初期后,茎叶中铬含量是减少,黄筋泥 Cr(III) 处理在抽穗期中茎叶含量为最高,成熟期时为最低,作者认为,在添加无机的 Cr(VI) 和 Cr(III) 条件下,土壤中有有效态浓度变化比较大,土壤中有有效态的浓度大小控制着水稻

吸收运转铬的量。

表 4 水稻不同时期根中铬含量

Table 1 Cr content of rice roots in different stages

土壤 Soil	生长期 Development stage	处理 Treatment				
		CK	Cr(VI)		Cr(III)	
		0	5	50	50	500
青紫泥 Stagnogleyed Paddy soil	分蘖期 Tillering stage	9.32	9.88	78.22	15.99	14.56
	抽穗期 Heading stage	8.81	13.87	54.72	36.50	320.50
	成熟期 Ripening stage	10.39	21.00	61.23	58.95	167.38
黄筋泥 Old paddy red soil	分蘖期 Tillering stage	10.10	16.13	126.67	29.69	115.97
	抽穗期 Heading stage	8.58	10.10	54.40	29.40	98.00
	成熟期 Ripening stage	8.22	18.99	56.24	30.45	123.00

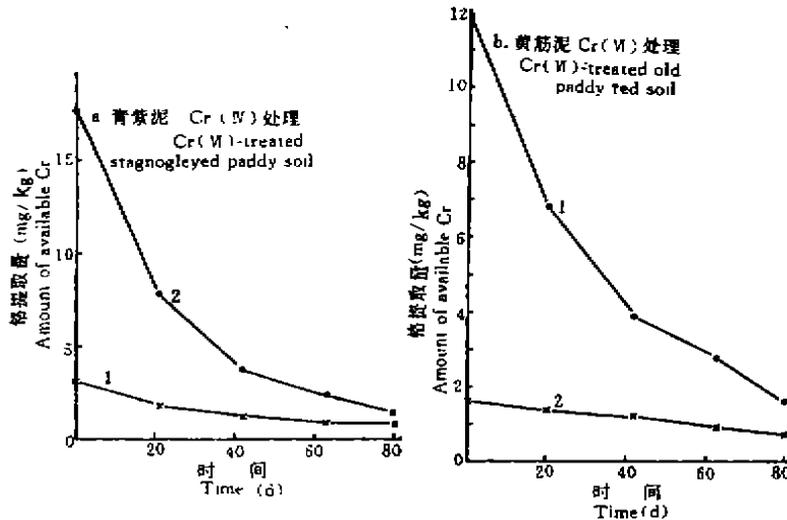


图 1 Cr(VI)处理土壤中有有效态铬含量随时间的变化

Fig. 1 Cr availability in Cr(VI)-treated soils as a function of time

1. 5 mg/kg Cr(VI) 2. 50mg/kg Cr(VI)

表 4 是不同的生长季节根中的铬含量,可以看出,在水稻生长期间,随着时间延长,添加低浓度的 Cr(VI)和 Cr(III),水稻根中铬浓度是增加的,这是由于铬在植物体内转移能力比较差,根系吸收的铬大部分都积累在根中,只有很少量往上输送,所以根中铬含量在成熟期为最高,但添加高浓度处理 Cr(VI) 50mg/kg, Cr(III) 500mg/kg 时,水稻根中铬含量以分蘖初期为最

高,成熟收获期根的铬含量为次之,抽穗期时为最低。其中黄筋泥中水稻分蘖初期根中铬含量要比后 2 次测定的结果高出 1 倍多。可能是因为水稻苗期对铬的危害抗性较弱,这时土壤中有有效态铬含量为最高,高浓度铬处理的盆栽水稻植株外观出现明显中毒症状,生长不好,根中铬的积累大幅度上升,在其它作物上也有同样趋势<sup>(6)</sup>,根吸收转移的铬是受体内生理机制所制约的,在土壤中铬含量较低时,由于根的保护性反应,根中铬积累增加不多,但在土壤较高浓度下,根受到伤害,这时保护性机制遭到破坏,根中铬含量就会打破常规骤然增加,而过一段时间后,随着植株的适应,并由于前期危害较重,吸收性能下降,土壤中有有效态铬含量也逐渐降低,植株逐渐恢复正常,根中铬含量显著减少,然后和低浓度处理一样,根中积累浓度才逐渐增高。

### 2.3 不同土壤性质对铬的毒性和积累的影响

土壤中 Cr(IV)还原为 Cr(III),土壤对 Cr(VI)的吸附,Cr(III)在土壤中沉淀和吸附等都受土壤 pH 的影响。从理论上讲,Cr(VI)在中性和碱性土壤中的有效性和毒性要比酸性土壤中高<sup>(6)</sup>,Cr(VI)盆栽试验中也证实了这一点,青紫泥中 Cr(VI)对水稻毒害要比黄筋泥中严重,青

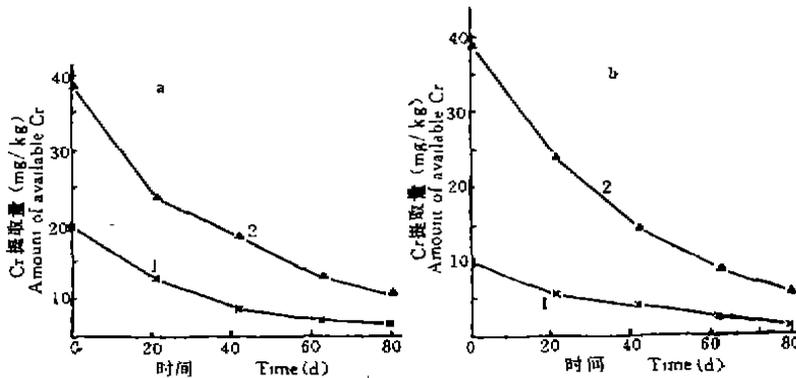


图 2 Cr(VI)处理土壤中有有效态铬含量随时间的变化

Fig. 2 Cr availability in Cr(VI)-treated soils as a function of time

a. 青紫泥 Cr(VI)处理 Cr(VI)-treated stagnoleysed paddy soil

b. 黄筋泥 Cr(VI)处理 Cr(VI)-treated old paddy red soil

1. 50mg/kg Cr(VI) 2. 250mg/kg Cr(VI)

紫泥中添加 Cr(VI)浓度 25mg/kg 时,相对产量只有对照的 79.9%,50mg/kg Cr(VI)处理的只有对照的 73.5%,而黄筋泥中添加 Cr(VI)浓度 25mg/kg 时,相对产量是 94.4%,50mg/kg Cr(VI)处理的是 83.3%。虽然青紫泥中有机质含量比较高(3.34%),Cr(VI)容易被还原,但可能由于黄筋泥 pH(pH5.4)比青紫泥(pH6.1)低,低 pH 有利于 Cr(VI)更快被土壤中

还原物质还原成 Cr(III)而降低其毒性,黄筋泥开始时 Cr(VI)还原速率要快,同时,低 pH 时吸附 Cr(VI)的量要大,土壤溶液中 Cr(VI)浓度降低要快,导致在添加相同高浓度 Cr(VI)(25,50mg/kg)处理,黄筋泥中 Cr(VI)对水稻分蘖和生长危害比在青紫泥中相对要轻一点,盆栽试验初期植株症状也是如此。因此,Cr(VI)对植物的毒性在低 pH 的黄筋泥中比青紫泥中要轻。

土壤中 Cr(III)处理的情况与 Cr(VI)刚好相反,Cr(III)对植物的毒性在酸性土壤中比碱性土壤上高,土壤 pH 低,Cr(III)不容易被土壤所吸附和沉淀,从 500mg/kg Cr(III)处理的青紫泥和黄筋泥水稻生长情况看,Cr(III)对水稻初期生长和分蘖的影响在黄筋泥中比在青紫泥中要大,收获时黄筋泥中水稻相对产量是 84.6%,青紫泥中是 88.5%,因此,高浓度 Cr(III)在低 pH 黄筋泥中对水稻毒性要比青紫泥中大。

不同土壤因其矿物种类,有机质含量差别,pH 的高低,以致对 Cr(VI)的还原和吸附,Cr(III)的固定能力差别比较大。青紫泥有机质含量较高,容易把 Cr(VI)还原为 Cr(III)而降低其浓度,而黄筋泥由于有机质含量相对较低,但铁、铝氧化物含量比较高,它对 Cr(VI)吸附能力较大,部分吸附态 Cr(VI)在水稻生长后期释放出来重新被利用,使高浓度 Cr(VI)(25,50mg/kg)处理黄筋泥中水稻糙米铬含量比青紫泥中的要高得多。Cr(III)处理也是如此,由于黄筋泥 pH 较低,溶液中铬的浓度较高,使 Cr(III)处理的黄筋泥中水稻糙米中铬含量明显高于青紫泥中的,成对  $t$  检验表明  $t=2.594 > t_{0.05}=2.015$ ,差别是显著的。

总之,植物对铬的吸收量是比较小的,添加到土壤中大部分铬残留在土壤中,Cr(VI)添加到土壤中,经过一个生长季节,基本上都已被还原为 Cr(III)而被土壤强烈吸附沉淀所固定,无机 Cr(III)添加到土壤中,很快变成固定形态,植物的利用率都是非常低的,一般植物吸收的添加铬约占添加量的 0.1%—5%左右。

### 3 小结

3.1 4 种提取剂提取土壤中铬的能力是 0.1mol/L HCl > 0.05mol/L EDTA > 0.05mol/L DTPA、1mol/L NH<sub>4</sub>Ac。0.05mol/L EDTA 提取的铬作为水稻可利用态铬的指标。

3.2 水稻茎叶中铬含量随生长时间延长而减少,而低浓度铬处理土壤中,水稻根系铬含量随生长时间延长而增高,添加高浓度铬处理,以分蘖初期为最高。

3.3 水稻在较高 pH 的土壤中容易受 Cr(VI) 危害,在低 pH 土壤中容易受到 Cr(III) 危害,水稻对 Cr(VI) 吸收量要大于 Cr(III)。

### 参 考 文 献

- 1 Haghiri F. Plant uptake of cadmium as influenced by C. E. C., O. M., zinc and soil temperature. *J. Environ. Qual.*, 1974, 3, 180—186
- 2 Melaren R G. Studies on soil copper, 1. The fractionation of copper in soils. *J. Soil Sci.* 1973, 24, 172—181
- 3 Symeonides C *et al.* The assessment of plant available cadmium in soils. *J. Environ. Qual.* 1977, 6, 120—123
- 4 Cary E E *et al.* Control of chromium concentrations in food plants II. Chemistry of Cr in soils and its availability to plants *J. Agri. Food Chem.* 1977, 25, 305—309
- 5 Street J J *et al.* Extractability of copper, zinc, cadmium, and lead in soil incubated with sewage sludge. *J. Environ. Qual.* 1977, 6, 47—51
- 6 穆从如, 李森照等. 铬在水体、土壤和作物中的迁移转化规律. *中国环境科学*, 1982, 2(1), 19—23
- 7 夏增禄主编. 土壤环境容量研究. 北京: 气象出版社, 1986, 206
- 8 曹仁林等. 土壤中铬与植物生长. *农业环境保护*, 1982, (3) 15—19
- 9 陈英旭等. pH、温度对 Cr(VI) 减少动力学的影响. *环境科学*, 1992, 13(3), 7—10

## Cr AVAILABILITY IN SOILS AND ITS EFFECTS ON POLLUTION ECOLOGY

Chen Yingxu Zhu Zuxiang He Zengyao

(Dept. of Environment Sci., Zhejiang Agricultural University, Hangzhou, 310029)

Cr availability in soils and Cr uptake and accumulation by rice were studied. The amounts of Cr extracted with various extractants followed the order: 0.1mol/L HCl > 0.05mol/L EDTA > 0.005mol/L DTPA, 1mol/L NH<sub>4</sub> Ac. Under the condition of simulated pot culture, Cr content in rice grain was positively correlated to be the amount of Cr extracted with 0.05mol/L EDTA, but was not correlated to the amounts of Cr extracted with other three extractants. 0.05mol/L EDTA was proposed to the best extractant for available Cr.

The amount of available Cr was small as compared with total Cr content in soils. The amount of available Cr in high Cr concentration treated soils decreased very fast. In general, with time of rice growth in Cr treated soils, Cr content in root increased and that in stems and leaves decreased. Cr(VI) in high pH soils was more harmful to rice than that in low pH soils. Cr(III) in low pH soils was more harmful to rice than that in high pH soils. The uptake of Cr(VI) by rice was larger than that of Cr(III).

**Key words:** Cr, available state, soil, rice, pollution ecological effect.