

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学 号: 200227007

UDC_____

厦 门 大 学
硕 士 学 位 论 文

泉州走马埭农田土壤-农作物
重金属现状评价

Heavy Metals Contamination Assessment in Soil and
Products of Zoumadai Quanzhou

陈 丽 丹

指导教师姓名: 王 宪 教授

专 业 名 称: 海 洋 化 学

论文提交日期: 2 0 0 5 年 月

论文答辩日期: 2 0 0 5 年 月

学位授予日期: 2 0 0 5 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2005年8月

厦门大学学位论文原创性声明

兹提交的学位论文,是本人在导师指导下独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考的其他个人或集体的研究成果,均在文中以明确方式标明。本人依法享有和承担由此论文而产生的权利和责任。

声明人(签名):

年 月 日

摘要

泉州走马埭农田保护区，是福建省一个重要的粮食蔬菜生产基地。本研究验证了微波消解在重金属分析上的可靠性，通过 ICP-MS 及 AFS 测定走马埭地区土壤中重金属（Cr, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb, As 和 Hg）的含量，结合土壤的基础性质与地理环境分析了含量特征与空间分布情况。重金属总体含量水平符合福建闽南地区（厦门-漳州）背景值，主要受到成土母质等地球化学特征的深刻影响。但 Cd、Pb 与 Zn 受道路交通以及农业耕作的综合影响，含量较背景值有增加趋势。

走马埭主要的农产品大多数符合我国粮食与无公害蔬菜的要求。重金属在土壤-植物体系中的迁移能力： $Cd > Zn > Cu > Ni > Cr > Hg > As > Pb$ 。根系发达的作物，如水稻等，植株吸收的重金属大约有 80% 以上都被积累在作物的根部组织，重金属含量一般为，根部 \gg 茎叶 $>$ 籽实。而叶面宽大的作物，其叶面对重金属尤其是对 Zn、Cd 的吸收不容忽视。大气沉降有可能是 Hg、Zn、Cd 的另一主要来源。

采用改进的 Tessier 连续萃取方法，分析实际土壤样品中的 Cr, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb 的赋存形态，探讨重金属生物可利用性，实验筛选合适的单一萃取剂。除 Cd 以可交换态和碳酸盐结合态为主外，各目标元素在土壤中的赋存形态均以残渣态为主；其次是 Fe-Mn 氧化物结合态；有机结合态也占有一定的比例，其余各形态含量均较低。Cd、Zn 的生物可利用态含量较高，应该是导致它们在作物中富集的主要原因。

通过对走马埭地区重金属现状的分析及评价，为农田保护提供了基础的科学依据，并提供切实可行的防治方案，保护有限的土壤资源。

关键词：土壤；农作物；重金属；评价

厦门大学博硕士学位论文摘要库

Abstract

Zoumadai dependency farmland in Quanzhou is one of the important rice and vegetable procreative bases. Our study validates the reliability of microwave-digest applied to analysis of heavy metal, by ICP-MS and AFS we determine the content of heavy metal (Cr, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb, As and Hg) in the soil around the Zoumadai area and figure out the concentration and distribution characteristics combining with the basic property of soil and geographical environment. The collectivity level of heavy metal content is according with the background of Fujian Minnan area (Amoy-Zhangzhou), and it is deeply effect by the geochemistry processes. While Cd, Pb and Zn are affected by traffic and farming, and they have a rising trend comparing with the background content.

The farm products in Zoumadai area mostly measure up with the standard of Chinese food and none-social effects of pollution. The mobility of the heavy metal in the system of soil-plants shows as following: Cd>Zn>Cu>Ni>Cr>Hg>As>Pb. In vigor roots crops, such as rice, about 80% heavy metal is accumulated in the root tissue, and the accumulation of heavy metal commonly behave as, root>>culm, leaft>seed. And we can not ignore the leaf absorbability to the heavy metal of Zn and Cd, when we take the broad-leaved vegetable as consideration. The deposition of atmosphere may be another main source of Hg, Zn and Cd.

Improved Tessier sequential extraction was adopted to analyse the fractionation of Cr, Ni, Cu, Zn, Cd and Pb in the soil, and we discuss the biologic utilizing of heavy metal, experiments help us to screen out suitable reagent for single extraction. Except for Cd mainly existing as exchangeable and carbonates forms, the modality of all aim elements mainly perform in the residual; second is in the Fe-Mn oxide fractionation, and partly in the organic; while content of other states are low. High content of Cd, Zn in bioavailable state should be the primary reason which lead to accumulation in the vegetable.

By analysis and assessment to the heavy metal in the area of Zoumadai, we provide so basic scientific thereunder to safeguard the farm, and provide doable prevention and cure project to protect our precious arable soils.

Key words: soil; crops; heavy metals; assessment

厦门大学博硕士学位论文摘要库

目录

第一章 绪论	1
1.1 重金属与土壤生态环境	1
1.2 土壤重金属现状评价研究	8
1.3 重金属的测定	11
1.4 土壤中的重金属形态与生物有效性	14
1.5 土壤重金属污染的修复技术研究进展	17
参考文献	20
第二章 泉州走马埭农田土壤重金属含量及空间分布特征	29
2.1 材料与方法	29
2.2 结果与讨论	34
2.3 结论	60
参考文献	61
第三章 泉州走马埭农作物与环境样品重金属分析	63
3.1 材料与方法	63
3.2 结果与讨论	66
3.3 结论	76
参考文献	77
第四章 土壤中重金属的赋存形态与生物可利用性	79
4.1 材料与方法	80
4.2 结果与讨论	83
4.3 结论	93
参考文献	94

第五章 泉州走马埭重金属现状评价及污染防治	96
5.1 走马埭重金属现状评价	96
5.2 重金属污染的防治措施	101
参考文献	104
第六章 结语	105
6.1 主要研究结果和创新点	105
6.2 研究的不足	107
6.3 前景展望	107
课题来源	107
硕士研究生期间主要工作总结	108
致谢	110

厦门大学博硕士论文摘要

Contents

Chapter 1 Introduction.....	1
1.1 Heavy metals and soil environment	1
1.2 Studies on the assessment of heavy metals contamination in soil	8
1.3 Heavy metal analysis methods.....	11
1.4 Speciation and bioavailability of heavy metal in soil.....	14
1.5 Advances in the remediation technique of heavy metals contamination in soil.....	17
References.....	20
Chapter 2 Heavy metals concentration and distribution characteristics in the infield of Zoumadai.....	29
2.1 Materials and methods.....	29
2.2 Results and discussion.....	34
2.3 Conclusions	60
References.....	61
Chapter 3 The heavy metals analysis of products and environmental samples	63
3.1 Materials and methods.....	63
3.2 Results and discussion.....	66
3.3 Conclusions	76
References.....	77
Chapter 4 Speciation and bioavailability of heavy metal in the soil of Zoumadai.....	79
4.1 Materials and methods.....	80
4.2 Results and discussion.....	83

4.3 Conclusions	93
References.....	94
Chapter 5 Heavy metals assessment and contamination prevention in the Zoumadai area	96
5.1 Heavy metals contamination assessment in the Zoumadai area	96
5.2 Prevention and remediation of soil heavy metals contamination in Zoumadai Quanzhou.....	101
References.....	104
Chapter 6 Conclusion	105
6.1 Innovation.....	105
6.2 Deficiency.....	107
6.3 Outlook.....	107
Working summarization	108
Thanks.....	110

第一章 绪论

土壤是人类赖以生存的最重要的生产资料之一，一旦进入土壤的污染物的数量，超出土壤生态系统的弹性限度和恢复能力，则会导致土壤质量的恶化，造成严重的后果。长期以来人们将土壤作为纳污的场所，地球的垃圾处理场，过高估计了它的自净能力，滥用堆肥、污灌等，导致污染物质特别是重金属在土壤中的过度积累。据 1998 年统计资料表明，全国受三废污染的农田面积为 2000 万 hm^2 ，约占耕地总面积的 1/5，造成经济损失 2000 亿元，由于重金属污染而引起的粮食减产达 1000 万 t /年。

土壤重金属的污染具有隐蔽性、长期性和不可逆性，早期不易察觉，但一旦其毒害作用表现出来，就难以消除。它不仅可能直接造成农作物的减产，还可通过食物链传递间接地危害到人类的健康，如世界闻名的日本水俣病（Hg 中毒），骨痛病（Cd 中毒）就是典型的例证。当务之急，掌握耕地土壤重金属含量现状，预计未来的变更趋势，对土壤的重金属环境容量和适宜度给予合理评价，并提供切实可行的防治方案，保护有限的土壤资源。

1.1 重金属与土壤生态环境

重金属是指比重大于或等于5的金属元素。在农业生态环境中，按生物化学特征可分为两类，一类是常量下对作物、人体有益，而过量时产生危害如锌、铜等元素。另一类是对作物、人类，只害无益(或尚未发现益处)的元素，如汞、镉等。重金属元素对环境的污染已经给人类健康造成了危害，其中尤以汞、镉、铅、铬等毒性为最大，这些重金属及其化合物多数有致畸、致癌作用，并且都是蓄积性毒物，具有生物不可降解性，根据《中华人民共和国土壤环境质量标准GB15618-1995》，将以下八种重金属列为重点监控元素：镉、汞、砷、铜、

铅、铬、锌、镍。

1.1.1 镉: 是元素周期表IIB族中一个危险的环境污染元素, 原子量为112.41, 电子层结构为 $[\text{kr}]4\text{d}^{10}5\text{s}^2$, 因而镉只有两种价态, 即0价和+2价, 而0价Cd不可能在土壤中稳定存在, 故土壤中镉的化学形态仅涉及两价镉及其化合物。

镉是一种稀有分散元素, 岩石圈中镉的含量平均在0.1~0.2mg/kg之间。常见岩石中镉的丰度变幅为0.001~11mg/kg。未污染土壤中的镉主要来源于成土母质。世界土壤镉的含量范围一般为0.01~2mg/kg, 中值为0.35mg/kg, 我国土壤的背景值为0.097 (0.017~0.33) mg/kg, 低于日本 (0.413mg/kg) 和英国 (0.62mg/kg) ^[1, 2]。

作为植物非必需元素, Cd进入植物并积累到一定程度, 就会表现出毒害症状。研究显示Cd对植物生长、细胞分裂、细胞结构、生理生化等都会产生不利影响。抑制小麦、玉米、西葫芦、黄瓜、番茄等植物的生长, 通常会出现生长迟缓、植株矮小、褪绿、产量下降等症状^[2, 3]。Cd对植物生长的影响, 还与植物生长发育的时期有关。例如, 在水稻幼穗分化之前, Cd主要降低光合生产力, 影响植株生长, 在幼穗分化至抽穗期, 主要抑制生殖器官分化, 造成颖花败育, 抽穗期后, Cd则主要干扰体内营养物质的迁移和再分配^[4]。

土壤环境中, 一般植物中的镉浓度为0.2~0.8mg/kg。蕨类是吸收土壤中镉最强的植物之一, 其叶部镉最高可达1200mg/kg, 水稻等大田农作物也易吸收土壤中的Cd^[2]。作物对镉的吸收和积累的一个显著特点是有时生长并未受到影响, 但农产品却已大大超过卫生标准的几倍甚至几十倍以上。

1.1.2 汞: 位于元素周期表IIB族, 原子量为200.6, 外层电子构型为 $5\text{d}^{10}6\text{s}^2$, 故特征氧化数为+2, 此外也可以0价、+1价存在。汞在自然界的分布极不均匀。汞的宇宙丰度为0.284mg/kg, 在地球各圈层中汞的丰度依次为: 地壳 (0.08mg/kg)、

地幔 (0.01mg/kg)、地核 (0.008mg/kg)。此外,不同类型的岩石中,以粘土岩石中汞的丰度最高 (0.09mg/kg), 然后依次为基性岩 (0.09mg/kg)、酸性岩 (0.08mg/kg)、碳酸岩 (0.04mg/kg), 而以超基性岩中汞的丰度为最低 (0.01mg/kg)^[5]。

土壤中的汞主要来源于其成土母质, 由火成岩发育的土壤中汞的含量相对较低, 而由沉积岩发育的土壤中汞的含量则相对较高, 尤其是粘土页岩和富有机质页岩起源的土壤, 其汞的自然含量更高。世界未污染土壤环境中汞的含量为 0.03 (0.01~0.3)mg/kg。中国土壤中汞的背景含量为0.04 (0.06~0.272) mg/kg, 总体上北方土壤含汞量低, 变幅较小; 南方土壤含汞量高, 变幅较大。

汞是毒性极高的全球性环境污染物。土壤环境中, 汞的存在也就意味着可能产生不利于生物生长、发育、繁殖和进化的效应, 促使生态系统产生结构和功能上的变化, 对植物、动物、微生物和人体有很重要的毒害作用。土壤中汞的存在形态各种各样, 主要分为三类: 金属汞、无机化合态汞和有机化合态汞, 其中, 有机汞 (尤其是甲基汞) 由于其易挥发、毒性大, 对农业生态环境的影响最为严重。土壤中汞的滞留时间很长, 聚积在土壤中的汞能够长时间向表层水和其他介质中缓慢释放, 这个过程甚至可以持续数百年^[6]。

1.1.3 砷: 周期表VA族元素, 原子量为74.92。砷是变价元素, 自然界中可以0、-3、+3和+5价存在, 但在一般土壤环境中往往以+3和+5两种价态存在。地壳岩石圈上部全砷的平均含量为1.5~2mg/kg, 也有报道为5mg/kg, 数据差异的主要原因与取样的代表性和广泛性有关^[7]。火成岩平均含砷量变化幅度不大, 1~3mg/kg, 而沉积岩的含砷量变化较大 (1.0~16.6 mg/kg), 平均为10.0mg/kg。

环境中砷的来源可以分为自然来源和人为来源两大类, 人类活动是影响砷在环境中迁移的主要因素。小山雄生(1976)统计计算的世界自然土壤中砷的平均含量为9.36mg/kg^[8]。而Bowen(1979)测定世界土壤中砷的含量为6.0 (0.1~

58.0)mg/kg^[9]。中国土壤中砷的背景含量为10mg/kg。从总趋势看,石灰岩、浅海沉积物、冲积物发育的质地较细、有机质较多的土壤含砷量较高,而发育于花岗岩、凝灰岩等火成岩母质之上的砂性土壤含砷量较低。

尽管最近已证明砷是动物新陈代谢所必需的,但需要量较少,而砷的生化本质是原生质毒,因此是否应将其视为必须微量元素尚无定论。实验证明低浓度下,砷对小麦发芽率、芽长的影响不大;还对植物生长具有有刺激^[10]。过量砷会抑制水稻、小麦等植物的营养生长,通过取代DNA中磷酸基团中的磷,妨碍水分特别是养分的吸收,造成植株低矮、功能叶片生长受阻凋萎以至枯死^[11]。

1.1.4 铜: 既是生物的微量营养元素,又是环境污染元素,位于元素周期表IB族,原子量为63.55,外层电子层结构 $3d^{10}4s^1$ 。岩石圈平均含铜量为70mg/kg,世界土壤含铜量为2~100mg/kg,平均为20~30mg/kg。我国土壤铜的背景值为24(15~60)mg/kg。自然界中,铜以 Cu^0 、 Cu^+ 、 Cu^{2+} 三种氧化态形式互相转化;但在土壤中,一般以+2价及其化合物形式存在,化学性质较稳定,不易发生价态变化。进入土壤中的铜,易被土壤吸附,可与铁锰氧化物形成的共沉淀,并入粘土矿物晶格,或与有机质生成稳定的络合物^[12]。

铜是动植物生长的必需元素,但超过一定浓度就会产生毒性。过量的铜可损害植物的细胞膜、酶系统,抑制叶绿素的合成或引起叶绿素破坏,使光合作用减弱,叶色褪绿,引起缺铁,从而抑制生长,导致减产^[13, 14]。铜在地壳中的含量相对来讲是较丰富的,而且具有一定的可溶性,但它的生物有效性取决于一些环境因子,如pH、氧化还原电位、土壤沉积类型、水硬度、有机物含量等,这些因子的任何变化都将会引起铜的亏缺或毒性。其中pH是最为显著的影响因子,铜的毒害作用随pH值降低而增加,铜中毒界限也随土壤中pH值降低而异。如四川紫色土上,施加铜量临界值,在酸性、中性、石灰性土中,分别为50、200、300mg/kg^[15]。

1.1.5 铅: 是元素周期表IVA族中的一个污染元素, 原子量为207.2, 外层电子层结构为 $4f^{14}5d^{10}6s^26p^2$ 。铅作为离子可以+2和+4价存在, 由于+4价铅有强氧化性, 在土壤环境中不能稳定存在, 故土壤中铅的化学仅涉及+2价铅及其化合物。地壳岩石中铅的平均丰度为16mg/kg, 常见岩石中铅的丰度变幅为1~150mg/kg, 土壤含铅量通常在2~200mg/kg之间, 平均含铅变化幅度为13~42mg/kg^[16], 我国土壤中铅的背景值为23 mg/kg。

铅对植物的影响主要是抑制或不正常地促进某些酶的活性, 从而影响到光合作用来和呼吸作用等生理过程, 不利于植物对养分的吸收。植物的正常含铅量为0.05~3mg/kg。植物通过叶子和根系能吸收土壤和空气气溶胶中的铅。当土壤和空气等受铅污染时, 植物会对铅超积累吸收, 含铅量有时可高达几千mg/kg。在植物体内, 铅主要以 $Pb_3(PO_4)_2$ 和 $PbCO_3$ 等沉淀形式存在, 在植物汁液中也有离子态和络合态铅。由于吸持、钝化或沉淀作用, 植物根系所吸收的铅向地上部输送困难, 90%以上仍留在根系。植物对铅的吸收取决于本身遗传特性外, 与土壤中铅含量及其有效性有关。土壤中铅的移动迁移和生物有效性主要由土壤中铅的沉淀溶解平衡、络合解离平衡和吸附解吸平衡等所控制。

1.1.6 铬: 属d区元素, 外层电子构型为 $3d^54s^1$, 最外层的1个s电子极易失去。和所有d区元素一样, 它的d电子可以部分地参加成键, 从而显示出多种氧化态的特性, 所以, 铬在环境中通常有四种氧化态: 0、+2、+3和+6, 最主要是以+3和+6两种价态存在。环境中稳定存在的两种价态Cr(III)和Cr(VI)有着几乎相反的性质, 适量的Cr(III)可以降低人体血浆中的血糖浓度, 提高人体胰岛素活性, 促进糖和脂肪代谢, 提高人体的应激反应能力等; 而Cr(VI)则是一种强氧化剂, 具有强致癌变、致畸变、致突变作用, 对生物体伤害较大^[17, 18]。

铬在地壳中浓度为125 (80~200) mg/kg。土壤中的铬含量主要来源于成土

母岩，并因成土母质不同，含量差异很大。发育于蛇纹岩的土壤含铬量可高达3000mg/kg，而花岗岩发育的土壤含铬仅5 mg/kg^[19]。世界范围内土壤铬的背景值为70（5~1500）mg/kg。我国土壤铬的元素背景值为65（2~1209）mg/kg，处于世界正常含量变化范围内。同时，由于我国自然地理和气候条件复杂，土壤中铬的含量也呈现一定的规律，如西南区>青藏高原区>华北区>蒙新区>东北区>华南区。这除了形成土壤母质不同的原因以外，当地的生物、气候、pH、土壤有机质含量及区域工业化程度等条件都是土壤中铬含量分布的重要影响因素^[20~22]。

铬是动物和人生长发育所必需的元素，但是否为植物生长所必需的元素，尚无定论。铬在植物体内含量约为0.05~0.50mg/kg，微量铬可刺激植物生长，提高产量，如对胡萝卜、大麦、扁豆、马铃薯、莴苣等。当土壤中含铬过量时，无论是三价铬或六价铬，对植物都能产生毒害作用，如抑制水稻、玉米、棉花、油菜、萝卜等作物的生长，这些作物由于铬的毒害而发生不同程度的减产，其具体表现为：降低作物的发芽率，引起作物叶片失绿，阻碍作物根的延伸，减少作物根的数量^[23]。Chatterjee(2000)研究表明，过量的 $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ 对花椰菜叶的生物数量、Fe的浓度、叶绿素a、叶绿素b、蛋白质和过氧化氢酶有抑制作用，同时也会降低花椰菜中其它大分子和小分子的浓度，影响P、S、Cu、Zn的输送^[24]。

1.1.7 锌：既是重要的营养元素，也是污染元素。位于元素周期表IIB族，原子量为65.38，电子层结构 $[\text{Ar}]3d^{10}4s^2$ 。岩石圈平均含锌80mg/kg，土壤中锌的一般含量为50（10~300）mg/kg，我国土壤的全锌含量在3~709mg/kg之间，平均值为100mg/kg，比世界土壤的平均含锌量高出一倍。土壤中的锌含量与成土母质含锌量的高低关系密切，我国土壤中的全锌含量以南方的石灰(岩)土最高，平均在200mg/kg以上；其次是华南的砖红壤、褐红壤，红壤和黄壤、东北的棕色针叶林土，平均在150mg/kg以上；再次是南方的赤草甸土、水稻土、黄棕壤，东

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库