

铬在水体、土壤和作物中的迁移转化规律

穆从如 李森照 王立军 王新元
袁硕焱 孟维奇 何瑞珍

(中国科学院地理研究所)

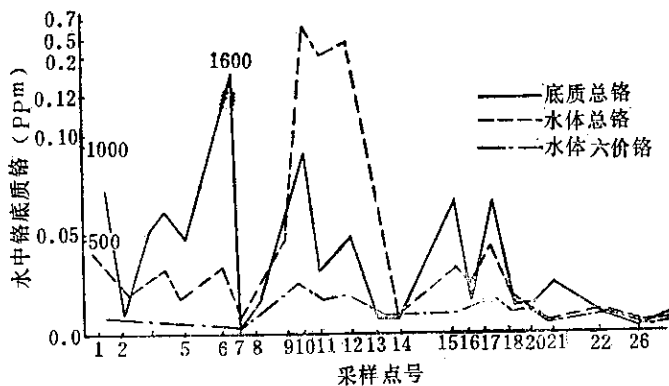
铬在水体、土壤和作物系统中的迁移和转化,国外进行过较多的研究〔1~3, 6~12〕,国内这方面工作的研究正在逐渐展开〔4,5〕。1973年以来,我们在参加北京地区环境质量的有关工作中,对地表水体、土壤和作物系统中铬的行为及其环境效应等作了一些较为系统的研究。本文仅就铬在水体、土壤和作物中的迁移和转化规律进行探讨。

一、水体中的铬及其迁移转化

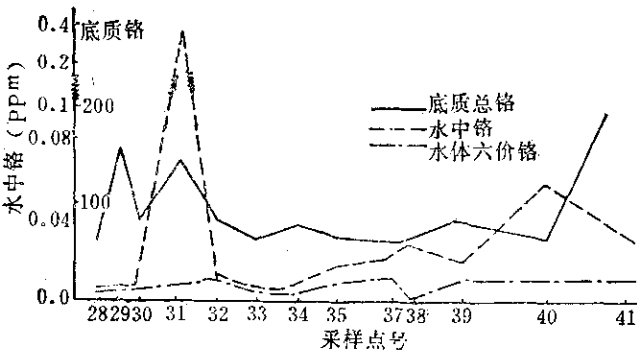
铬普遍存在于各类水体中,一般含量甚微,大多在本底值范围内。北方地区水体含铬量为0.001毫克/升(官厅水库,1975)至0.16毫克/升(无定河支流大理河,1974)。在被污染水体中,铬成了主要污染物之一,其含量可达0.7毫克/升(北京凉水河化工区排水口)。污染河段的含铬量主要取决于污染源的排放情况。制革、皮毛、制药和印染行业以排放三价铬为主;电镀、冶金、化工行业以排放六价铬为主。当这些污染物排入水体后,有时会因河水所具有的理化性状的影响,铬发生价态变化。因此,尽管排入铬的价态不相同,在水体中的铬离子却同以某一价态占优势。排入凉水河

的废水以三价铬为主,河水含铬量为0.005—0.7ppm,其中三价铬占55—96%,排入通惠河的废水以六价铬为主,河水含铬量为0.005—0.432ppm,其中六价铬的最高含量只有0.025ppm,三价铬含量最高则达0.424ppm占98%,出现了同是以三价铬为主的情况。

铬在水体中的存在主要有四种离子形态: Cr^{+3} 、 CrO_2^- 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$ 、 CrO_4^{-2} ,因此铬在水体中是以三价和六价为主。其中,三价铬容易被底泥吸附,转入固相之中,迁移能力弱;六价铬在碱性水体中较为稳定,迁移能力强,所以成为半湿润、半干旱地区地表水中的主要铬化合物。官厅水库及其入库河流就是这种状况。然而,在北京东南郊,凉水河所接纳的大量三价铬,不仅



图一 凉水河水体、底质铬含量变化



图二 通惠河水体、底质铬含量变化

有相当数量转移到底泥中，使底泥的含铬量变化趋势和水质含铬量的变化趋势相一致（图一）。

凉水河的悬浮物含量高达390ppm，悬浮物颗粒表面吸附着大量的三价铬离子，随水迁移，带向下游。据通过0.45M滤膜的水样分析结果，某含铬量占水质含铬量的17.1—81.4%，这样悬浮物所吸附的铬含量应是水质含铬量的82.9—18.6%。因此可见河水中的悬浮物对铬的迁移的影响是明显的。正因为悬浮物的吸附使得三价铬离子不能很快转入底泥并沉淀起来，以致出现了凉水河以三价铬污染为主，而六价铬含量低、变幅小的情况。通惠河虽然是以排入电镀，化工及印染行业的六价铬废水为主，但由于河流下游自高碑店污水处理厂溢流口到注入北运河河口这一段，水体中严重缺氧，测得的DO值接近

于零，又由于有机物污染严重，BOD值为40—50ppm，COD值达280ppm。这些都有利于六价铬转化为三价铬。水体中的 CrO_4^{2-} 离子，一部分转化为 CrO_2^{-1} 积累于底泥，或随着水中的悬浮物向下游迁移，使河道中的三价铬含量增高（图二）。因此，相对来说六价铬的含量变得少了。可见在地表水体呈碱性的情况下，其中 CrO_4^{2-} 离子迁移能力的强弱取决于水体的

DO、BOD和COD值。正是这些数值的不同，导致了前述的官厅水库及其入库河流以六价铬为主，而通惠河则以三价铬为主。

河水对三价铬的自净能力较强，流经一段距离后，水体中的铬浓度显著降低。之所以递减是因为底泥粘粒的吸附，并以不溶或难溶的铬化合物存在，以致难以再和水体发生交换作用。对于农田灌溉污水来说，在其入田以前大都经过相当大的输水道，经过了一定的自净作用，因此灌入田中的污水铬含量一般不会太高。

二、铬在土壤中的迁移转化

1. 土壤中铬的背景含量

土壤中铬的背景含量受成土母质制约，不同地区悬殊很大。我国23个各类土壤铬的

背景含量17—270ppm，平均值82ppm〔5〕。我们测得北京地区27个土样铬的背景含量为20.6—75ppm，平均值49.1ppm。

成土过程影响着母质背景含铬量的再分配。北京地区处于褐色土地带，铬在土壤剖面的粘化层中相对富集。表1是北京地

北京地区几种典型土壤的含铬量 (ppm)

表 1

土 壤 类 别	土壤剖面 (厘米)	0—14	14—24	24—65	
	淋溶褐土	40	39	51.5	
壤 土	土壤剖面 (厘米)	0—20		20—50	
	典型褐土	52.5		64.0	
亚 类	土壤剖面 (厘米)	0—20		20—55	
	草甸褐土	50		52.3	
类	土壤剖面 (厘米)	0—20	20—40	40—60	80—100
	褐土化草甸土	52	64	72	77

区几个地带性土壤亚类中铬的背景含量的纵向分布情况，由于铬仅仅是生物微量摄取的元素〔2〕，故表层土壤含铬量较低；下部粘化层含铬量明显高于其它层次，这是褐色土类的土壤粘化过程和粘粒聚集造成的。

2. 污染土壤的铬只在表层累积

铬污染破坏了土壤剖面的背景含铬量分布情况。土壤铬污染主要累积在0—20厘米的耕作层，很少向下层迁移，一般在40厘米的以下几乎不受铬污染的任何影响。根据北京东郊重点铬污染地区潮土（浅色草甸土）中铬的含量测定，可以看出，土壤表层累积高达106毫克/公斤，而40公分以下铬含

量为58毫克/公斤。

3. 三价铬多被土壤吸附固定

试验表明，三价铬化合物进入土壤后绝大部分迅速吸附固定在土壤固相中（表2），难以再迁移。与盆栽试验的水土比例和设计浓度相同的室内模拟试验结果表明：三价铬95.6%以上被土壤吸附固定，并且固定速度很快，振荡二小时与浸泡10天、30天相比，土壤对铬的固定率差别不大（图四）。

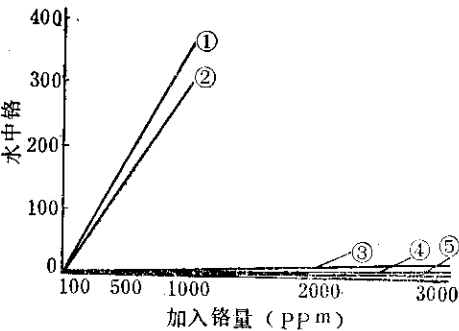
4. 六价铬易被还原为三价铬

六价铬化合物进入土壤后大部分游离于土壤溶液中，仅有8.5—36.2%被土壤吸附固定（表3）。室内试验也证实：六价铬仅有29.6—39.0%被土壤吸附固定，而大部分以离子形态溶解于土壤溶液中（图四），这与盆栽试验的结果一致。

六价铬在土壤中另一个重要的行为——很容易被还原为三价铬。腐殖质具有很强的还原能力，能迅速地把六价铬还原为三价铬。Bartlete和Kimble的试验研究证明土壤中的有机质也能很快地把六价铬还原为三价铬〔3〕。即使pH在中性以上也是如此。把牛粪悬液加入不含有机质的土壤中，pH降为3以下，加入的六价铬在24小时内几乎全部被牛粪还原为三价铬。

三者之中以腐殖质的还原能力最强。

因此，只要进入土壤的六价铬不超过土壤的还原和吸附能力，就不易迁移扩散。这也说明了进入土壤的外源铬只在土壤表层累积，最深只会下移到30—40厘米的原因。当然，工厂排放的大量高浓度六价铬废水，会通过渗坑和沟渠入渗地下，使六价铬含量远远超过土壤的



图三 土壤施铬后转入水相的铬量

①六价铬浸泡30天；②六价铬浸泡10天
③三价铬浸泡30天；④三价铬浸泡10天
⑤三价铬浸泡2天：

插秧前盆栽土壤三价铬含量 (ppm)

表 2

硫酸铬处理	0	50	100	500	1000	2000	3000
土壤含铬量	47.5	99.0	144.0	525.0	968.8	1875.0	2937.5
占设计浓度 (%)		103.0	96.5	95.5	92.1	91.4	97.9

插秧前盆栽土壤六价铬含量 (ppm)

表 3

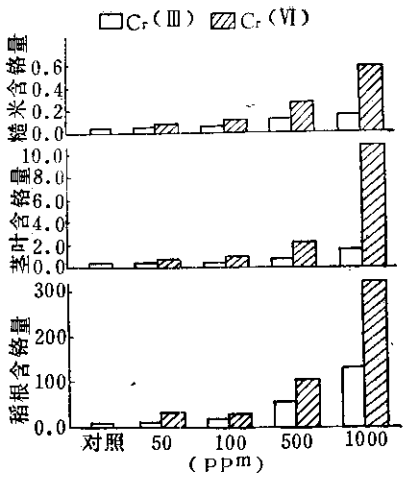
重铬酸钾处理	0	5	50	100	300	500	1000
土壤含铬量	46.2	47.8	61.5	59.4	71.1	108.4	188.0
占设计浓度 (%)		36.2	30.2	13.4	8.5	12.4	14.2

还原和吸附能力，造成地下水铬污染，必须严防发生这种情况。

土壤中通常有四种铬离子存在，其中有两种三价铬离子—— Cr^{+3} 、 Cr_2O_3 ，有两种六价铬离子—— $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_4^{-2}$ 〔10〕。土壤中的无机胶体和有机胶体，能吸附固定三价铬，使其难以移动。土壤有机质则使六价铬迅速还原为三价铬，继而土壤吸附固定，使铬以稳固形态存在于土壤之中，这正是土壤铬污染后很少造成危害的原因。而pH值和氧化还原电位等都是影响铬迁移转化的条件，适宜的条件会使土壤中的铬，特别是新进入土壤的外源铬向着一定的方向转化。

三、铬对农作物生长的影响及其迁移累积

植物体内都含有微量的铬。至今还没有基本的生理生化功能来充分说明它是植物的必需营养元素。但它对植物的生长发育具有一定的影响，并与周围的自然环境有密切的关系。当土壤铬含量低时，增施微量铬可刺激作物生长，提高产量。北京三河县高楼公社乔官屯大队，使用红矾，每亩30斤，作为杀虫剂，土壤耕层含铬量由33ppm增加到47ppm，种植小麦，两年内增产明显。1976年，利用皮革厂废水，作小麦、水稻发芽生长的对比试验。结果说明，废水稀释40倍以后，小麦、水稻发芽率、长势均比对照好。1978年铬的土培试验说明，三价铬50ppm处理组，水稻的株高、叶面积和植株总重量都



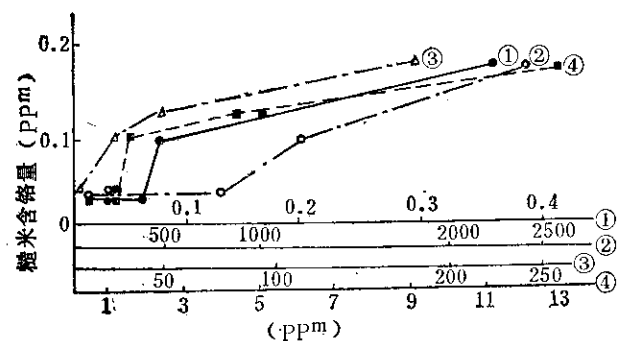
图四 铬(三价、六价)在水稻体内的累积

比对照大，与文献报导一致。德国的试验证明，施用醋酸铬，对胡萝卜、大麦、扁豆、黄瓜、小麦的生长都有益〔1〕。法国在低铬土壤中每公顷施明矾40克，使马铃薯增产42%〔1〕。苏联在土壤中增施5ppm铬，提高了葡萄产量〔9〕。美国用0.1ppm含铬溶液使莴苣增产〔10〕。这些均可说明，低浓度的铬对作物有一定的刺激生长的作用。但环境中的铬超过一定含量时，对作物产生危害。据水培试验，灌溉水中六价铬5ppm时，对水稻产生危害，10ppm时危害严重，200ppm时水稻死亡。在土培试验中，土壤中六价铬50ppm，三价铬100ppm时，水稻开始受影响，减产10%左右；六价铬500ppm，三价铬1000ppm时，危害严重，减产一半以上，土壤含铬量再增大则出现死亡现象。日本水稻试验证明，灌溉水六价铬5ppm产生危害，10ppm危害严重，六价铬50ppm作物枯死〔7〕。

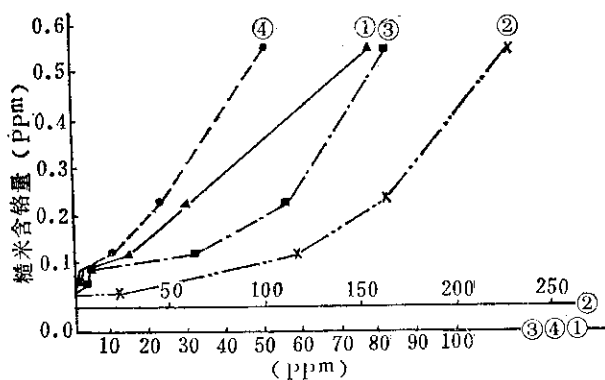
土壤中三价铬200ppm对水稻小麦产生影响，450ppm危害严重，六价铬30ppm则产生危害〔7〕。美国玉米试验。灌溉水含铬(三价)10ppm，生长缓慢，100ppm则停止生长，近于死亡〔1〕。六价铬含量50ppm

土壤中铬的不同形态含量(毫克/公斤) 表 4

类 型	三价铬处理土壤	六价铬处理土壤
水 溶 性 铬	0.03—0.07	0.05—1.52
0.5N醋酸提取	0.06—0.14	0.05—0.10
1 N 醋酸铵提取	0.71—3.88	0.65—3.40



图五 加三价铬后土壤中各种形态铬与糙米含量的关系
①水溶性铬 ②土壤总铬 ③醋酸提取铬 ④醋酸铵提取铬



图六 加六价铬后土壤中各种形态铬与糙米铬含量的关系
①水溶性铬 ②土壤总铬 ③醋酸提取铬 ④醋酸铵提取铬

对大麦产生毒害^[1]。综上所述，六价铬对农作物的影响大于三价铬，在铬含量相同时，水中铬毒性远大于土壤中铬。

铬在植物体内的迁移能力比汞、镉要弱得多，据资料报导，谷物铬含量0.01—0.2 ppm，叶菜0.06—0.18 ppm，根菜0.09—0.3 ppm，水果0.07 ppm^[8]。一般水体，土壤中铬含量增加时，植物体内的铬含量也相应增加，但并不成比例。并且铬在不同作物体内的迁移累积情况有很大差异。从图四可以看出，水稻对铬的吸收是稻根大于茎叶，茎叶大于糙米不同部位铬累积含量之比为：糙米：

茎叶：稻根=0.0n:n:10n。浙江农大在三种不同土壤中，使用不同含铬量的灌溉水作水稻试验，结果表明：水稻含铬量随灌溉水含铬量提高而增加，92%的铬累积于茎叶中，5%累积谷壳中，3%累积于糙米中^[5]。水稻从灌溉水中吸收的铬比从土壤中吸收的铬要高，从土壤中吸收的比率随灌溉水中铬浓度的增加而减少。水稻对铬的吸收随铬的价态而异，三价铬无论存在于水体中和土壤中，绝大多数以固态存在，植物难以吸收，六价铬常以可溶态存在于水相中，易为植物所吸收。植物体内铬的累积量总铬含量相关性不显著，需进一步探讨土壤中可供植物吸收的有效态铬的含量。我们把收获后的水稻土，分别用无离子水，0.5 N 醋酸，1 N 醋酸铵溶液浸提，测定含铬量，结果列于表4。从表4中可以看出水溶性铬含量较小，醋酸铵提取铬含量较高。与水稻糙米中的含铬量相比（图五、图六）糙米与醋酸铵提取铬、

醋酸提取铬相关性较好，与土壤总铬量和水溶性铬相关性不好。结合植物根际条件 pH=4 左右），醋酸铵提取铬，既包括水溶性铬，也包括代换性铬和部分有机束缚铬，又接近根表面酸度，所以我们认为土壤中铬的可给态用 1 N 醋酸铵提取较为合理。Crosmon, R. 等人^[11]提出用 1 N 醋酸铵提取铬，代表法兰西地区土壤中植物可利用的铬，和我们的看法一致。当然，由于这个问题相当复杂，还需要用进一步的试验来证实。

（下转29页）

(上接23页)

参 考 文 献

- [1] W. 默茨, 铬, 地理环境污染与保护译文集(第六集), 112—119页, 科学技术文献出版社, 1977年。
- [2] A. N. 彼列尔曼, 后生地球化学, 科学出版社, 1975年。
- [3] R. J. 巴特拉特等, 铬在土壤中的行为, I 三价形态的铬, II 六价形态的铬, 地理环境污染与保护译文集(第七集), 156—168页, 科学文献出版社, 1979年。
- [4] 李森照, 皮革废水中的铬对作物的影响, 区域环境科学讨论会文集, 90—94页, 科学出版社, 1980年。
- [5] 陈传群等, 应用中子活化技术研究含铬废水在农作物和土壤中的变化规律, 环境科学, 第一期, 13—17页, 1978年。
- [6] 吉川博, 铬和机体, 国外公害防治, 第三期, 1978年。
- [7] 环境水质保全局土壤农药课编, 土壤污染——公害と防止对策: 东京、白亚书房, 1973年。
- [8] 川口桂三郎著, 土壤学, 东京朝仓书店, 1972年。
- [9] Bowen, H. C. M., Trace elements in biochemistry. Academic, New York, NY, 1966.
- [10] Debevoise, R. K., The effect of cobalt trace fertilizer on the biochemical processes of the grape. Biochem. G, 24—577—532 (1959)
- [11] Chapman, D. H., Diagnostic Criteria for Elements and Soils, P136—141, 1973
- [12] Aubert, H. and pint Q. M., Trace elements in soils p13—17 Amsterdam, Elsevier Scientific Publ. Co, 1977.