

ZHONGJINSHU WURAN
DUI NONGCHANPIN DE WEIHAI
YU FENGXIAN PINGGU

重金属污染 对农产品的危害 与风险评估

滕葳 柳琪 李倩 柳亦博 编著



化学工业出版社



重金属污染 对农产品的危害 与风险评估

滕葳 柳琪 李倩 柳亦博 编著



化学工业出版社

· 北京 ·

本书详细介绍了重金属污染对人体和农作物的危害,农产品中重金属污染物的来源、迁移、转化及富集,土壤环境重金属背景值和重金属容量等内容,并通过实例介绍了重金属污染危害及其重金属污染元素对农业生态系统和人类健康的危害与风险评估方法。使读者比较系统地了解重金属污染对人体、环境和农作物污染的规律、污染的现状和危害症状,了解和掌握在环境与农产品生长过程中如何避免重金属污染危害的方法。

本书可供从事农产品与食品安全生产、管理、检测、环境监测与管理等工作的人员阅读,也可供高等院校食品、土壤环境、植保、食品安全等相关专业师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

重金属污染对农产品的危害与风险评估/滕葳等编
著. —北京:化学工业出版社,2010.9
ISBN 978-7-122-09275-5

I. 重… II. 滕… III. 重金属污染-影响-农产品-风险管理 IV. X503.231

中国版本图书馆CIP数据核字(2010)第148136号

责任编辑:刘 军
责任校对:王素芹

文字编辑:孙凤英
装帧设计:关 飞

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印 刷:北京永鑫印刷有限责任公司

装 订:三河市万龙印装有限公司

720mm×1000mm 1/16 印张26¼ 字数546千字 2010年9月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:78.00元

版权所有 违者必究

前

言



人类在创造出高度物质文明的同时,也给自己的生存环境带来了巨大危害。工业革命极大地改变了人类社会文明发展的进程,使人们在享受工业文明创造的丰硕果实的同时,也遭受了随之而来的环境污染和生态破坏的危害。20世纪60年代以来,日本查明“骨痛病”、“水俣病”的成因,引起了世界各国的注意。重金属污染对食品和人类健康的危害逐渐为人们所重视,农产品的安全问题日益暴露出来,许多有毒有害的重金属污染物质,通过农业生产在食物链吸收浓缩,达到了令人忧心的地步。据不完全统计,目前全国城市工业废水排放总量约400亿吨/年,其中工业废水排出镉、汞等重金属2700t左右。我国20%以上的耕地、90%以上的城市河流、75%以上的湖泊、50%以上的地下水都受到了不同程度的污染。重金属污染元素以其特殊的化学特性,对环境、农产品等的污染具有持久性和强烈的生物毒性。多年来,预防和避免重金属污染,一直是环境保护、农业生产、食品安全等科学工作者研究的重点方向之一。近几十年来,由于农药和化肥的大量使用、污水灌溉、工业废渣与垃圾填埋渗漏和大气沉降等污染的加重,造成了重金属污染的日趋严重。重金属污染,可改变土壤化学组成,直接或间接地破坏土壤的生态结构,并通过土壤-作物系统迁移累积,进而影响农产品安全乃至人体健康。每年因重金属污染的粮食高达数百万吨。重金属污染导致的农产品安全问题,已对我国的环境安全和农业可持续发展构成了严重威胁。

作为难以降解的污染物质,农产品重金属污染始终是科学界关注的一个热点问题。研究者们历经数十年工作,获得了关于重金属污染来源、分布、行为和归趋的大量知识。近年来许多学者更加关注重金属污染元素对农产品和人类健康的危害方面的研究和风险评估。

本书主要作者滕葭、柳琪是山东省农业科学院中心实验室、山东省食品质量与安全检测技术重点实验室、农业部食品质量监督检验测试中心(济南)的专职研究人员,长期从事食品、农产品质量安全检测与管理,农产品、食品生产标准化研究工作,负责本书提纲的拟定、协调以及书稿撰写与统稿工作;李倩、柳亦博分别负责本书相关章节的资料整理与撰写工作。

本书通过对重金属污染研究概况,对人体的和农作物的危害,农产品中重金属污染物的来源、迁移、转化及富集,土壤环境重金属背景值和重金属容量研究与应用,重金属元素含量分析,重金属污染危害风险评估的介绍,希望读者掌握重金属

污染知识，以提高读者的重金属污染防范意识，初步了解和掌握重金属污染在环境和农产品生长过程的分布、迁移、归趋、富集的过程，并且结合实例介绍了农田环境和农产品中重金属污染的预测评价和食品、农产品中重金属污染危害风险评估的程序方法。

本书可供从事农产品与食品安全生产、管理、监测、环境检测与管理等工作的人员阅读，也可供高等院校食品、土壤环境、植保、食品安全等相关专业师生参考。

由于作者水平有限，书中疏漏之处在所难免，恳请广大读者批评指正。

编著者

2010年5月

目 录

第1章 绪论

1

1.1 土壤污染与农产品质量安全	1
1.1.1 我国土壤重金属污染概况	2
1.1.2 重金属污染的途径	3
1.1.3 重金属污染物在土壤中的分布	6
1.1.4 重金属对植物和人体的危害	7
1.2 土壤-植物系统重金属的污染研究	10
1.2.1 土壤对重金属的吸附	11
1.2.2 植物对重金属的吸收	11
1.3 蔬菜吸收重金属存有差异的机理	12
1.4 重金属在土壤-植物系统中迁移、转化和生态效应的研究方法	13
1.5 土壤元素背景及污染控制研究	13
1.6 重金属元素的化学形态	15
1.7 农产品中重金属安全限量标准制定	16
1.8 暴露评估、毒理学要求和风险评估	17
1.8.1 人体暴露评估	18
1.8.2 毒性试验的必要条件	19
1.8.3 遗传性毒性	20
1.8.4 急性经口毒性	21
1.8.5 短期毒性	22
1.8.6 亚长期毒性	22
1.8.7 长期或慢性毒性和致癌性	23
1.8.8 生殖毒性	23
1.8.9 新陈代谢和毒性动力学	24
1.8.10 主要的排出途径	24
1.9 对人类的研究	24
1.10 在风险评估中对暴露量和毒性数据的使用	27

第2章 重金属污染对人体的危害

29

2.1 重金属对人类健康的影响	29
2.2 重金属元素在生物体内的生化特点	31
2.3 几种主要的重金属元素的毒性及危害作用	33
2.3.1 汞	33
2.3.2 镉	38
2.3.3 铅	44
2.3.4 砷	49
2.3.5 铬	56
2.3.6 铜	61
2.3.7 锌	66

第3章 重金属污染对农作物的危害

71

3.1 重金属对农作物的危害	71
3.2 几种典型重金属对农作物的毒害及其生态效应	72
3.2.1 汞	73
3.2.2 镉	76
3.2.3 铅	92
3.2.4 砷	98
3.2.5 铬	104
3.2.6 铜	110
3.2.7 锌	116
3.3 重金属对农产品毒害影响的研究示例	120
3.3.1 重金属对水花生毒害影响的研究	120
3.3.2 镉、铬、铅对油菜、苘蒿、生菜生长状况及品质的影响	121
3.3.3 镉、铅污染对青菜、白菜、菠菜生长的影响及其毒害症状	124
3.3.4 蔬菜对土壤中重金属的富集能力	127
3.3.5 土壤重金属与烟叶品质的关系	128

第4章 农产品中重金属污染物的来源、迁移、转化及富集

130

4.1 重金属在土壤中的迁移	132
4.2 土壤中重金属有效态的模型预测	140
4.3 重金属在土壤-植物体系中的迁移	141
4.4 农作物对土壤中重金属的吸收和累积率	146

4.5	重金属之间的联合作用	149
4.6	不同作物对重金属复合污染物的吸收和积累特性	152
4.7	重金属复合污染的表征	154
4.8	土壤中重金属的植物积累预测	155
4.9	土壤重金属污染及向植物体系中迁移富集研究示例	156
4.9.1	蔬菜大棚土壤重金属含量	156
4.9.2	蔬菜质量与土壤本底之间的关系	161
4.9.3	农产品对土壤中重金属的富集能力	163
4.9.4	蔬菜品种和蔬菜不同部位吸收重金属的差异性	168
4.9.5	不同种植方式下土壤中重金属分布	170
4.9.6	蔬菜中重金属安全品质受种植条件的影响	172
4.9.7	大气污染对土壤-农产品的污染	176
4.9.8	工厂废气对土壤-农产品的污染	180
4.9.9	污水灌溉对农产品的影响	185
4.9.10	污染河流域的污染土壤与正常土壤重金属对蔬菜的影响	190
4.9.11	重金属对农产品的复合污染富集特征	191
4.9.12	不同年代蔬菜中重金属元素的富集特征与比较	194
4.9.13	食用菌对重金属的富集	197

第5章 土壤环境重金属背景值和重金属容量 199

5.1	土壤环境背景值的概念及应用	200
5.1.1	土地利用对土壤环境背景值的影响	201
5.1.2	土壤元素背景值的研究方法	202
5.2	土壤元素背景值的应用	203
5.2.1	土壤环境背景值图的编制	204
5.2.2	制定土壤环境质量标准	204
5.2.3	利用土壤背景值预测土壤有效态元素的含量	204
5.2.4	人体健康研究中的应用	205
5.2.5	利用土壤背景值确定土壤环境基准值的方法	205
5.3	土壤环境容量及其影响因素	206
5.4	土壤污染评价应用实例	215
5.4.1	耕地土壤重金属污染监测与评价技术	216
5.4.2	酸雨地区蔬菜对复合重金属污染的吸收	219
5.4.3	露地菜田、大棚菜田、粮田土壤重金属污染特征评价	225
5.4.4	地积累指数法及生态危害指数评价法在土壤重金属污染中的应用	234
5.4.5	污水灌溉土壤重金属的积累及其变化	237

5.5 我国土壤背景值及限量标准	242
5.5.1 按土类划分统计单元,各元素背景值基本统计量	242
5.5.2 按行政区划统计单元,各元素背景值基本统计量	246
5.6 我国土壤环境质量标准 (GB 15618—1995) 标准值	249

第6章 重金属元素含量分析 250

6.1 样品的采集与制备	250
6.2 重金属分析样品的前处理方法	256
6.3 重金属形态分析样品的采集、分离、富集技术	260
6.4 土壤金属元素总量和形态分析	261
6.4.1 土壤中汞的测定——原子荧光光谱法	261
6.4.2 土壤中镉的测定——氢化物-原子荧光光谱法	263
6.4.3 土壤中铅、镉的测定——石墨炉原子吸收光谱法	265
6.4.4 土壤中铅、镉的测定——火焰原子吸收光谱法	268
6.4.5 土壤中铅的测定——氢化物-原子荧光光谱法	270
6.4.6 土壤中砷的测定——氢化物-非色散原子荧光光谱法	272
6.4.7 土壤中总铬的测定——火焰原子吸收光谱法	273
6.4.8 土壤中铜、锌的测定——火焰原子吸收光谱法	275
6.4.9 农产品中总汞的测定——原子荧光光谱法	278
6.4.10 农产品中镉的测定——火焰原子吸收光谱法	281
6.4.11 农产品中镉的测定——石墨炉原子吸收光谱法	284
6.4.12 农产品中铅的测定——石墨炉原子吸收光谱法	286
6.4.13 农产品中铅的测定——氢化物-原子荧光光谱法	288
6.4.14 农产品中总砷的测定——氢化物-原子荧光光谱法	290
6.4.15 农产品中铬的测定——石墨炉原子吸收光谱法	293
6.4.16 农产品中铬的测定——恒温平台石墨炉原子吸收光谱法	294
6.4.17 农产品中铜的测定——原子吸收光谱法	297
6.4.18 农产品中锌的测定——火焰原子吸收光谱法	299
6.5 重金属元素形态分析非标准方法介绍	300
6.5.1 HPLC 与 ICP-MS 联机分析 Hg 形态	300
6.5.2 HPLC-ICP-MS 联用技术分析 As 的形态	301
6.5.3 原子荧光光谱及其联用技术在元素形态测定中的应用	302
6.5.4 离子对色谱法	305
6.5.5 电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS)	306
6.5.6 氢化物发生原子光谱法	307
6.5.7 质谱法	308

6.6 污灌土壤中 Pb、Cd 形态的研究示例	310
-------------------------------	-----

第 7 章 重金属污染危害风险评估	317
--------------------------	------------

7.1 菜地土壤和蔬菜镉含量及其健康风险分析	317
7.1.1 蔬菜镉含量特征	321
7.1.2 不同来源的蔬菜镉含量差异	323
7.1.3 北京市居民蔬菜镉摄入量的健康风险分析	325
7.2 北京市蔬菜和菜地土壤砷含量及其健康风险分析	326
7.2.1 菜地土壤砷含量特征	331
7.2.2 不同来源蔬菜砷含量的差异	332
7.2.3 北京市与国内外其他地区的蔬菜砷含量的比较	334
7.2.4 北京市居民蔬菜砷摄入量的健康风险分析	336
7.3 国际农产品中镉的风险评估示例	337
7.4 英国食品中镉的风险评估	356
7.5 JECFA 对食品中甲基汞的风险评估	365
7.6 目前农产品中重金属风险评估	401
7.7 风险评估结果的报告	404

参考文献	406
-------------	------------

重金属是农产品中四大化学污染之一，重金属容易通过食物链的生物放大作用在生物体内积累，且毒性随形态而异。重金属不能通过生物降解而被消除。农产品重金属污染是消费者普遍关注和农产品生产过程中急待解决的质量安全问题之一。由于植物生长特性及遗传特性的不同，不同的农作物对重金属的吸收、富集过程和特点具有显著的差异性。植物对重金属的吸收与土壤中重金属的含量、理化性质、重金属在土壤内的赋存形态、植物的类型、生长周期、大气环境质量、灌溉水、化肥等因素密切相关。土壤、污水灌溉、肥料、空气降尘是影响农产品中重金属含量的主要因素。农产品中的重金属污染程度与上述农田环境重金属的污染程度有着密切的关系。重金属通常是指密度等于或大于 5g/cm^3 的金属。在环境污染和农产品生产中，一般是指汞 (Hg)、镉 (Cd)、铅 (Pb)、铬 (Cr) 及类金属砷 (As) 等生物毒性显著的元素，也包括一些具有一定毒性的其他重金属元素，如锌 (Zn)、铜 (Cu)、钴 (Co)、镍 (Ni)、锡 (Sn) 等。虽然有些元素如铜、锌、钴等是人体和其他生物体所必需的微量元素，但这些元素在人体和农产品生长过程中的适宜阈值范围很窄。通常，小于最低阈值就会出现缺素症，影响机体的某些生理功能；但如果大于最高阈值，就会对生物体产生某些毒性。而重金属元素在环境和生物体中迁移转化的最大特点，是不能或不易被生物体分解转化后排出体外，只能沿食物链逐级传递，在生物体内浓缩放大，当累积到较高含量时，就会对生物体产生毒性效应。重金属元素的这一特性，使人们认识到，要有效地减轻重金属对人体健康的危害，就必须避免或尽量地减少有毒重金属进入食物链的机会。

1.1 土壤污染与农产品质量安全

“万物土中生、食从土中来”，“民以食为天，食以安为先”。只有洁净的土壤，

配合以生产、加工和流通过程的严格质量控制,才能够生产出品质优良、质量安全的农产品。研究表明,农产品的质量安全与土壤污染程度关系密切,土壤遭受污染的程度,直接影响到农产品的产量与质量安全。一般说来,土壤污染越严重,农产品的产量与品质就越差。由于农作物是食物链的第一营养级,土壤中重金属污染物首先是通过农作物根部吸收产生富集和放大作用。当重金属污染物含量超过农作物的最大允许浓度时,农产品的质量安全就难以得到保障,污染物可通过食物链危及人和其他动物的安全。目前,我国农产品中重金属残留超标,主要以蔬菜中重金属污染问题最为突出。其中 Cd、Hg、Pb 的污染尤为明显。有些地区使用污水灌溉已经使得蔬菜易烂,味道变差,甚至出现难闻的异味。

1.1.1 我国土壤重金属污染概况

目前我国农产品中重金属污染问题日趋严重。土壤重金属污染在城郊、工矿区附近和污灌区比较严重,由于人类活动频繁等原因,大中城市郊区和一些大中型工矿企业周围的土壤中,重金属污染大于其他土壤,对农产品的质量安全水平影响的程度也远高于其他土壤。全国大约 10% 的粮食、24% 的农畜产品和 48% 的蔬菜存在质量安全问题。许多低浓度重金属有毒污染物,在食物链中具有逐级浓缩累积的特点,其毒害影响是缓慢的和长期的,重金属污染危害的时间可达数十年乃至数百年。2001 年,赵丽芳等对生长于污染土壤上的蔬菜进行调查。结果表明,农产品中重金属残留超标主要集中在大中城市的郊区、污灌区和矿区,以城郊重金属污染问题最为突出。上海市郊区土壤受到 Cd 和 Hg 的污染,广州市郊约 9.5% 的土壤遭受 Cd、Pb、As 的污染,天津农田土壤以 Cd 和 Hg 污染最为严重,分别为背景值的 5 倍和 60 倍,沈阳张士灌区是污染面积最大、污染最严重的镉污染区,面积约 2500hm²。1975 年测定糙米中平均镉含量是 1.06mg/kg,此后测定沈阳某污灌区生产的稻米镉含量仍达到 0.4~1.0mg/kg (我国 GB 2762—2005 中规定大米中镉限量标准 0.2mg/kg)。沈阳市菜地土壤受多种重金属的复合污染,Cd、Pb、Zn 分别为背景值的 7.06 倍、3.96 倍、3.87 倍。研究表明,我国某些城市如西安、重庆、荆州等城市郊区蔬菜的 Pb 污染严重,其中西安市郊蔬菜中 Pb 超标率为 48.0%,最高超过卫生标准的 6.9 倍。南宁市郊区蔬菜中 Cd 超标率达 91%,最高为卫生标准的 6.2 倍。据崔玉亭等报道,土壤含 Pb 量大于 200mg/kg 时,植物地上部 Pb 含量明显增加,根和茎中 Pb 含量增幅分别达 21.2% 和 1.2%,但籽粒中 Pb 含量增加甚微。土壤中的重金属还会使农产品品质下降。由于我国大多数城市近郊土壤都受到不同程度的重金属污染,许多地方的粮食、蔬菜、水果等产品中 Cd、Cr、As、Pb 等重金属元素超过食品卫生标准或接近警界值。一些地区甚至发展到生产“镉米”、“铅米”及“铜米”的程度,每年生产的“镉米”多达数亿公斤 [1 公斤=1 千克 (kg),下同]。据陈同斌报道,江西省某县多达 44% 的耕地遭到污染,并形成 670hm² 的“镉米”区。另据薛惠尹报道,广西贵港叶菜类蔬菜铜元素污染超标高达 11.81 倍,广东珠海叶菜类蔬菜镉污染超标高达 20.10 倍,天津北

排污河灌区芹菜汞污染超标 9.9 倍, 河南郑州大枣镉污染超标 8.67 倍。

影响农产品质量安全的因素涉及产地环境、生产过程、加工与流通等环节。产地环境包括水、土、气等因子。在影响农产品质量安全的诸多因素中, 土壤污染及其导致的环境质量恶化, 是产生农产品质量安全问题的重要源头因素。与大气和水的污染不同, 土壤污染具有隐蔽性、潜伏性和长期性, 其严重后果通常只能通过对水环境质量、农产品质量, 甚至是通过食物链对人体健康造成危害后, 才能够被人们所察觉。由于自然地质和高强度的人为活动, 我国陆地近四分之一的表层土壤, 不同程度地受到了重金属元素的污染。尤其是近 30 年来, 随着工业化、城市化、农业集约化的快速发展, 大量未经妥善处理的工业“三废”和生活污水任意排放, 不合理的化肥、农药的施用, 导致我国目前大面积水体和农田土壤环境状况不断恶化, 最终影响到我国农产品的质量水平。解决农产品重金属污染问题需要引起高度重视, 不然, 将会发展成为制约我国社会经济可持续发展的重大问题。

1.1.2 重金属污染的途径

土壤中重金属污染的途径, 主要来自于使用含重金属的污水灌溉, 城市污泥的农业利用, 农用化学物质的使用, 采矿和冶炼, 有机肥料、磷肥等的大量施用以及大气污染颗粒的沉降等。

(1) 污水灌溉污染 我国“三废”处理率不到 30%。据国家环境保护部门统计, 被“三废”污染的农田由此引起的粮食减产量, 每年在 100 亿公斤以上。第二次全国污灌普查表明, 全国 57 个典型污灌区中, 受重金属污染的土壤面积占调查总面积的 14.6%, 其中镉污染面积达重金属污染超标土壤面积的 56.9%, 相对第一次污灌普查(1977~1982 年)的超标农田面积来说, 污染面积增加 1 倍多, 超标农田比例提高 6.2%。目前, 我国污灌的土地面积约 330 万公顷, 有 64.8% 的面积遭受重金属污染, 其中轻度污染面积约为 46.7%、中度污染面积为 9.7%、重度污染面积为 8.4%。

东南沿海污灌区土壤中 Hg、As、Cd、Cu、Zn 等重金属含量, 超过土壤二级标准的面积占污灌总面积的 45.5%。我国某些省份由于淡水资源匮乏, 不得不采用污水灌溉。以辽宁省为例, 人均水资源只有 900m³, 作为该省主要灌溉水水源的辽河, 主要河段水质已超 V 类水质。整个辽宁省城市和工业污水农灌面积约 10.67 万公顷, 大部分污灌水质都达不到灌溉水的标准。其中, 张士、沈抚、细河、柳壕、条子河、宋三等污灌区水质污染更为严重, 污灌水中主要污染物有 Cd、Hg、Cu、石油类、凯氏氮、悬浮物等, 最高超标率达 85.7%, 最高超标倍数为 6.3 倍。2003 年程奕等研究表明, 长期污水灌溉给我国天津市的土壤、地下水及农产品质量安全带来了相当大的负面影响, 菜田耕层土壤中除蓟县、宝坻、武清外, 其他区县的 Cd、Pb、Cr、Hg、As、Ni 和 Zn 七种重金属的含量均超过土壤背景值, 其中 Cd、Hg 的污染已到了十分严重的程度。

(2) 肥料污染 某些肥料如磷肥在生产中的大量施用, 也会明显地增加土壤中

Cd、Cu 等元素的含量。某些磷肥中重金属含量较高，结果见表 1-1。当磷肥被施用于农田时，磷肥中的重金属也随肥料进入到农田并逐步产生累积。据 Bricden 等研究，过磷酸钙类肥料含 Cd、Cr、V（钒）和 Zn 等金属，其中镉含量明显高于典型农田土壤镉的背景值 1mg/kg。

表 1-1 部分国内外磷矿粉中镉的含量 单位：mg/kg

磷矿产地	含镉(Cd)量	磷矿产地	含镉(Cd)量
前苏联科拉	<2	美国北卡罗来纳州	294
南非伐拉波瓦	<2	美国佛罗里达州	66
摩洛哥博克拉	246	摩洛哥西松非亚	215
摩洛哥可如边伽	106	突尼斯	310
塞内加尔	516	多哥	365
以色列	228	约旦	38
叙利亚	22	中国曲靖	5.0
中国昆明	1.2	中国开阳	1.3
波兰	<10	大洋洲岛屿	110
中国云南	0.83±0.90	中国湖南	0.79±0.62
中国贵州	1.24±1.35	中国广西	174±2.31
中国四川	1.84±1.26	中国浙江	8.79±10.3
中国湖北	0.52±0.70		

Mortvetlt 等的研究表明，磷肥中 Cd 的植物有效性，与磷酸氢镉或其混合物的植物有效性相似。Cd 通过施用磷肥向农田土壤输入的速率具有地区性差异，而这种差异性取决于区域的地理位置、磷肥产品的生产工艺，以及磷肥施用量。磷肥 Cd 主要来源于生产磷肥所用的磷灰石。磷灰石中镉浓度因世界各地的差异而有很大的不同。在岩石中，大部分 Cd 是以水不溶态的形式存在的，在磷肥生产过程中，镉可由水不溶态转变成水溶态，从而增加了植物吸收的有效性。

湿法工艺生产磷肥或磷酸的加工过程，可使磷矿石中 60%~90% 的镉和其他重金属残留在磷肥或磷酸产品中，其余的镉进入废水或磷石膏中。由于我国磷矿含 Cd 量及其他重金属的含量均较低，所以我国磷肥（普钙和磷铵）的含 Cd 量也较低。经分析计算其平均值为 0.61mg/kg，大约是磷矿石含镉量的 60% 左右，我国与其他国家磷肥中含镉量情况见表 1-2。

表 1-2 我国与其他国家磷肥含镉量情况比较

国 家	含量/(mg/kg)	国 家	含量/(mg/kg)
中国	0.1~2.9	澳大利亚	18~91
美国	7.4~15.6	瑞典	2~3
加拿大	2.1~9.3		

在其他农业生产活动中,如施用石灰、有机废物和污泥等也会增加农田土壤 Cd 等重金属的输入量。大量施用含 Cu、Zn、Cd 等重金属含量高的有机肥,是造成农田土壤污染的另一个重要原因。欧洲的相关报道指出,有机肥、化肥和农药的大量使用,是农田土壤中 Cu、Zn 污染的主要途径。厩肥、牲畜粪便等经过发酵处理后施到农田中去,实现了废弃物的资源化利用,但是如果不对其中的重金属等污染物进行严格的控制,势必会造成农田土壤中重金属污染物的累积。现在社会生产产生的厩肥、牲畜粪便,已远非过去概念下的有机农家肥的概念了。相关报道指出,由于 Cu、Zn 常被用作猪和鸡饲料中的添加剂,因此厩肥中 Cu、Zn 的含量高达 1500mg/kg 和 2500mg/kg。牲畜粪便等有机肥也成为农田重金属污染源之一。在饲料中作为促生长的含砷制剂主要有对氨基苯胂酸和 3-硝基-4-羟基苯胂酸,如果长期持续不断地将砷或砷制剂通过饲料添加剂形式加入饲料,经由畜禽排泄物或清洁用水冲入猪场或动物饲养场周边的土壤或水体,或作为肥料施用于农田,然后再通过饮用水或食物链最终将会给人类的健康造成危害。有专家计算,通常万头猪场,大约全年向周边排放 10kg 的砷。砷制剂作为畜禽生长促进剂,短期内对饲养的畜禽动物可能有一定效果,但如从长期使用的后果看,必将对人类的生存环境构成威胁。当前我国的农业土地资源状况不断恶化,假如为了一时生产畜禽产品的需要,大量使用有机砷制剂,最终会以牺牲生态效益为代价。

(3) 大气沉降污染 大气沉降污染主要是指经空气、排放气体或水蒸气中携带的气载重金属污染物质,以及随烟囱或管道排放出的灰尘。

气载来源的重金属一般以微粒形式释放到环境中。有些元素如 As、Cd 和 Pb 在高温加工过程中可产生气化现象,转化成氧化物并以微粒的形式冷凝。

此外,工业生产中的不定期释放物,也是气载污染的重要来源。因为不定期释放物更靠近地表,通常分布的范围相对较小。一般与烟囱释放物相比,不定期释放物的特点通常较烟囱释放物的浓度更低一些。上述两种来源的金属类型及其浓度与场地特征密切相关。大气中有毒金属的阈值见表 1-3。

表 1-3 大气中有毒金属的阈值

单位: mg/m³

金 属	阈 值	金 属	阈 值
Be	0.002	Ni	0.007~1.0
Hg	0.01~0.05	Cu	1.0
Cd	0.1	Fe	1.0
Pb	0.1~0.2	Zn	1.0
As	0.2~0.5	V	0.5

(4) 农药中重金属的污染 在我国,农事活动对农田土壤中重金属的含量起着相当重要的影响。随着耕种历史的延长,表层农田土壤的 Zn、Cu 甚至 Pb 含量呈增加趋势。其主要原因在于,历史上曾大量使用含 As、Zn、Pb 等重金属的农药或其他农业化学物质。20 世纪 70 年代以前,砷酸铅曾在世界各地的许多农田(尤其是果园)土壤中使用。从许多地方土壤污染的情况看,农田土壤中 As 含量与 Pb

含量呈显著正相关。

(5) 交通污染 交通工具对农田土壤污染的影响,主要是汽车运行产生的各种有毒有害物质,通过大气沉降造成对农田土壤的污染。陈维新等于1993年对沈阳东郊沈抚公路两侧农田土壤的铅含量进行了研究,汪新生等以西安-咸阳公路为对象,建立了公路两侧铅污染的预测模型,汉杰尔等于1999年9月对乌鲁木齐市市区主要交通要道两侧农田土壤进行调查分析后发现,由于受到汽车运行的污染,农田土壤中的铅、镉等元素含量已经高于当地背景值4~5倍。

目前,随着无铅汽油的推广使用,交通工具尾气中的重金属等污染物明显减少,但是由于交通工具数量的急剧增加,汽车等交通工具尾气排放的污染物总量也随之明显增多。

1.1.3 重金属污染物在土壤中的分布

重金属作为构成地壳的元素,多赋存于各种矿物与岩石中,其含量大都低于0.1%,属微量元素。经过岩石风化、火山喷发、大气降尘、水流冲刷及生物摄取等过程,构成其在自然环境中的迁移循环,并在土壤环境中积累。此外,成土母岩、母质、成土过程等因素的空间特征的分布,重金属在土壤环境中的背景值也存在着空间分异的特征。重金属中Hg、As、Pb、Cr等元素具有显著的生物毒性作用。当大量的有毒重金属进入土壤后,在物质循环和能量交换过程中,很难从土壤中迁出。重金属污染具有长期累积效应和交互作用,尽管土壤对重金属污染有重要的缓冲作用,但因重金属具有可迁移性差、不能降解等特点,随着重金属累积量的增加,重金属最终将影响土壤生态结构和功能的稳定性。土壤质量是土壤在生态系统范围内,维持生物的生产力、保护环境质量以及促进动植物和人类健康的能力,土壤重金属污染会对土壤质量产生不良的影响。

土壤中的重金属污染物,由于受到土壤中的无机及有机胶体对重金属的吸附、代换、配合和生物作用,大部分被固定在耕作层中,通常很少迁移至46cm以下的土层。研究表明,重金属污染物(Hg、As、Pb、Cr等)主要累积在土壤耕作层,而且Hg、Pb等元素的可给态含量较高,其分别占全量的60.1%、30%、38%和2.2%。如灌溉污水中的汞呈溶解态和络合态,而当进入土壤后,95%被土壤矿质胶体等迅速吸附或固定。一般累积在土壤表层,在剖面分布上呈自上而下递减的趋势。而砷在土壤中的动态行为与铜、铅、镉有所不同,在含有大量Fe、Al组分的酸性(pH 5.3~6.8)红壤中,砷酸根可与之生成难溶盐类,集中富集于30~40cm耕作层中。

重金属多属于过渡元素,具有独特的电子层结构,使其在土壤环境中的化学行为具有如下特点。

① 过渡元素有可变价态 过渡元素有可变价态,能在一定幅度内发生氧化还原反应。同时,同一种重金属的价态不同,呈现的活性和毒性差异也很大。土壤组成的复杂性和土壤物理化学性质(pH等)的可变性,造成了重金属在土壤环境中的赋存形态的复杂和多样性。用不同的浸提剂连续抽提,可以将土壤环境中重金属赋存形态分为:水溶态(以去离子水浸提)、交换态(如以MgCl₂溶液为浸提剂)、

碳酸盐结合态（如以 NaAc-HAc 为浸提剂）、铁锰氧化物结合态（如以 ClH_4NO 为浸提剂）、有机结合态（如以 H_2O_2 为浸提剂）、残留态 [如以 $\text{HClO}_4\text{-HF}$ 消化，浓 HCl +水（1+1）浸提]。

由于水溶态一般含量较低，又不易与交换态区分，常将水溶态合并到交换态之中。不同赋存形态的重金属，其生理活性和毒性均有差异。其中以水溶态、交换态的活性和毒性最大；残留态的活性、毒性最小；而其他结合态的活性、毒性居中。研究表明，在不同的土壤环境条件下，包括土壤类型、土地利用方式（水田、旱地、果园、牧场、林地等），以及土壤的 pH 值、 E_h （氧化还原电位）、土壤无机和有机胶体的含量等因素的差异，都可以引起土壤中重金属元素赋存形态的变化，从而影响到作物对重金属的吸收，使受害程度产生差别。

② 重金属在土壤环境中易发生水解反应 重金属在土壤环境中易发生水解反应生成氢氧化物，也可与土壤中的 H_2S 、 H_2CO_3 、 H_3PO_4 等反应生成硫化物、碳酸盐、磷酸盐等，这类化合物多属于难溶物质，在土壤中不易发生迁移，使重金属的污染危害范围变小，但使其在污染区域内危害周期变长，危害程度加大。例如，堆放城市工业和生活固体废物的城郊垃圾场、利用工业污水进行农业灌溉的农场等都呈现这种重金属的污染特征。

③ 易生成络合物 重金属作为中心离子能接受多种阴离子和简单分子的孤对电子，生成络合物；并且还可以与部分大分子有机物如腐植酸、蛋白质等生成螯合物。难溶性的重金属盐形成络合物、螯合物后，其在水中的溶解度可能变大，在土壤中易发生迁移，增大其污染危害范围。

④ 与重金属盐的溶解度有关 如将含相同镉量的 CdSO_4 、 $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 CdS 加入无镉污染的土壤中进行水稻生长试验，结果证明，对水稻生长的抑制与镉盐的溶解度有关，土壤 pH 、 E_h 的改变或有机物的分解都会引起难溶化合物溶解度发生变化，而改变重金属向植物体内转移的能力。

⑤ 迁移转化形式多 重金属在环境中的迁移转化，几乎包括已知的所有物理化学过程。参与的化学反应有水合、水解、溶解、中和、沉淀、络合、解离、氧化、还原等；胶体化学过程有离子交换、表面络合、吸附、解吸、吸收、聚合、凝聚、絮凝等；生物过程有生物摄取、生物富集、生物甲基化等；物理过程有分子扩散、湍流扩散、混合、稀释、沉积、底部推移、再悬浮等。

⑥ 重金属的物理化学行为多具有可逆性 重金属的物理化学行为多具有可逆性，属于缓冲型污染物。无论是形态转化或物相转化，原则上都是可逆反应，能随环境条件变化而转化。因此沉积的也可再溶解，氧化的也可再还原，吸附的也可再解吸。不过在特定环境条件下，它们又具有相对的稳定性。

1.1.4 重金属对植物和人体的危害

（1）重金属对植物的危害

① 重金属是土壤污染中最重要污染物质之一，大多数重金属具有可迁移性