

长期肥料定位试验条件下土壤中重金属的含量变化^①

陈芳 董元华 安琼 钦绳武

(中国科学院南京土壤研究所 南京 210008)

摘要 通过测定长期(1989、1995、1998、2001年)肥料试验土壤中重金属As、Hg、Cd、Pb的含量,结果表明:随耕作年限增长,试验区土壤中4种重金属的含量总体呈上升趋势,相对百分含量的增长大小为: Hg > Cd > Pb > As; 到2001年为止试验区所测重金属含量均未超过国家环境质量一级标准;重金属Hg或Cd在不同施肥处理的土壤中含量的存在差异;施肥(P肥)是重金属含量增加的主要原因;土壤中4种重金属含量间呈正相关性,表明它们的来源和环境行为有一定的相似性。

关键词 土壤; 重金属; 长期施肥

中图分类号 X592

土壤重金属污染具有隐蔽性、长期性与不可逆等特点,而重金属可以通过食物链进入人体,对人类的健康造成潜在的严重危害。目前,我国农业面临的挑战之一是食品安全问题,而重金属污染又是其中的重要限制因素之一^[1],这直接影响到国家经济的发展。施肥或多或少会向农田土壤带入少量重金属,长期施用同样会造成重金属的不断富集,给农业生产安全带来隐患。本文以中国科学院南京土壤研究所河南封丘长期肥料试验土壤为基础,研究了长期不同肥料处理的土壤中几种重金属含量的变化情况,以期能更准确地了解长期不同施肥情况下土壤重金属富集状况。

1 材料与方法

1.1 供试材料

供试土壤样品为封丘农业试验站长期肥料试验土壤,肥料处理分为对照(CK)、NPK、1/2 OM+NPK、NP、NK、PK 7个处理,4个重复,小区详细介绍见文献[2]。本实验选取1989年基础土样,1995、1998年7个处理样及2001年7个处理、4个重复样,测定其中的As、Hg、Pb、Cd含量。

1.2 测定方法

所采土样风干过100目筛,取适量样品,根据中华人民共和国地质矿产部规程DZG-93(岩石和矿石分析规程)方法处理,As和Hg用原子荧光光度计(AFS-820)测定,检测环境:温度20℃,湿度62%;Cd和Pb用原子吸收分光光度计(日立180-80)测定,检测环境:温度18℃,湿度60%。样品

测定工作在地质矿产部南京综合岩矿测试中心完成。数据采用SPSS和Excel软件分析。

2 结果与讨论

2.1 不同施肥条件下重金属在土壤中的积累

通过对长期肥料试验条件下土壤中重金属含量的检测,结果分析发现随着年限的增长,土壤中的As、Hg、Cd、Pb不论在何种施肥处理下都呈现出逐年富集的趋势,虽然由于采样误差和分析误差等非试验原因,某些年份含量有些非规律性波动,但整体上升的趋势还是比较明显(图1)。从表1可见,从1989~2001年,12年后土壤中所测定重金属相对百分含量增加大小顺序为: Hg > Cd > Pb > As,其增加的百分含量平均值分别是: 181%、123%、117%、107%。土壤中Hg的增长幅度较大,应引起重视。另外,不同施肥土壤中As和Pb的含量差异不明显,Hg和Cd的差异较大,Hg为: NP > PK > NPK > OM > 1/2 OM + NPK > NK > CK; Cd为: PK > NPK、NP、1/2 OM + NPK > NK、OM > CK。根据我国土壤环境质量标准(GB15618-1995),到2001年为止研究区土壤重金属含量尚未超过“国家环境质量一级标准(Cd ≤ 0.2, Hg ≤ 0.15, As ≤ 15, Pb ≤ 35, 单位 mg/kg)”。若按表1中的年增长量,以2001年土壤中重金属含量为基础值,金属Hg和Cd的含量在施P肥的土壤中分别为平均79年和34年后超过国家环境质量一级标准,而在未施P肥的土壤中为平均212年和92年后超过此标准。

^①国家自然科学基金项目(40271097)资助。

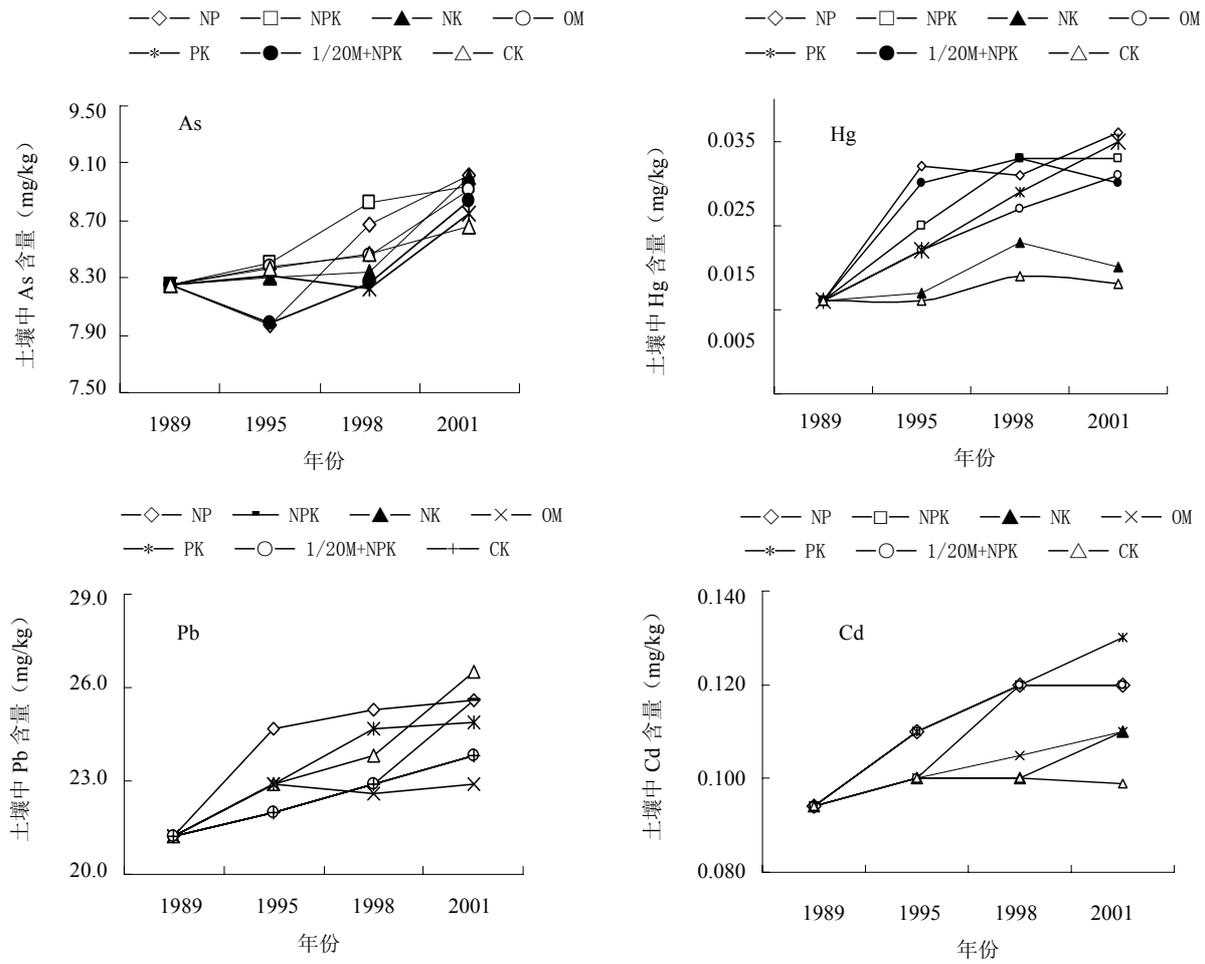


图 1 不同施肥条件下重金属随年限的增长趋势
Fig. 1 Variation of heavy metal contents with fertilization and age

表 1 不同施肥条件下土壤重金属元素的积累

Table 1 Accumulation of heavy metal elements under different fertilization patterns

处理	2001年平均含量 (mg/kg)				1989~2001年增加百分量(%) (以1989年为100%)				年增长量 (mg/kg)			
	As	Hg	Cd	Pb	As	Hg	Cd	Pb	As	Hg	Cd	Pb
NPK	8.94 (0.15)	0.033 (0.001)	0.120 (0.000)	24.03 (0.52)	108	206	128	113	0.058	0.0014	0.0022	0.37
NP	9.02 (0.10)	0.036 (0.002)	0.120 (0.000)	23.80 (0.52)	109	225	128	112	0.064	0.0017	0.0022	0.37
PK	8.75 (0.21)	0.035 (0.003)	0.117 (0.006)	22.93 (0.98)	106	219	138	108	0.042	0.0016	0.0030	0.29
1/2 OM +NPK	8.84 (0.14)	0.030 (0.006)	0.120 (0.000)	22.70 (0.52)	107	188	128	107	0.049	0.0012	0.0022	0.22
NK	9.33 (0.22)	0.020 (0.001)	0.110 (0.000)	24.48 (1.38)	109	125	117	115	0.063	0.0003	0.0013	0.44
OM	8.91 (0.16)	0.031 (0.003)	0.110 (0.000)	23.15 (0.90)	108	194	117	109	0.055	0.0013	0.0013	0.14
CK	8.66 (0.38)	0.018 (0.003)	0.103 (0.006)	23.80 (0.52)	105	113	105	112	0.034	0.0002	0.0004	0.22
平均					107	181	123	111	0.052	0.0011	0.0018	0.29

注：括号内为标准差。

对 2001 年不同施肥处理下的重复样重金属进行方差分析的结果也表明(表 2), As 和 Pb 在不同施肥小区中含量差异不显著; 重金属 Hg 含量在 NK 和 CK 两处理下与其他处理有显著差异; Cd 在 CK 处理下富集量低, 与其他各处理间差异显著, 在 OM 和 NK 处理下富集量中等, 与其他处理有显著差异。

表 2 2001 不同施肥方式下重金属积累的统计差异($\alpha=0.05$)

Table 2 Statistics of heavy metals accumulation under different fertilization patterns

处理	As	Hg	Cd	Pb
1/2 OM+NPK	a	b	c	a
OM	a	b	b	a
NPK	a	b	c	a
NP	a	b	c	a
NK	a	a	b	a
PK	a	b	c	a
CK	a	a	a	a

2.2 不同施肥条件下重金属富集差异分析

农业土壤重金属污染的主要原因是污泥的施用及污水灌溉。国外已有研究表明, 污泥的施用可造成土壤和作物中 Zn、Cu、Pb、Ni、Cd 等重金属元素的明显富集^[3,4]。而国内随着经济发展和城市化进

程, 农田和城郊重金属污染的情况也越为严重^[5-7]。而本研究区是长期肥料试验站, 因此工业废物及污水灌溉的可能性较小。研究区土壤重金属富集的主要原因可能是: ①肥料的带入; ②Pb 和 Hg 可以通过干湿沉降进入土壤; ③使用含有 Pb、Hg、As 等重金属的农药。

一般认为 N、K 肥料中重金属含量较低, P 肥中含有较多的有害重金属。P 肥中主要的重金属为 Cd, 其次为 Cr、As、Pb 等。由表 1 和表 2 可以看出施 P 肥的处理小区, Cd 的含量较不施 P 肥的处理高, P 肥带入重金属可能是造成这种差异的主要原因。本试验区重金属 Hg 在 P 肥处理的土壤中富集量也较其他处理要高很多, 据调查该试验区并未使用含 Hg 的农药, 而图 2 的相关分析表明土壤中 Hg 和 Cd 的含量达极显著相关($r=0.809$), 因此可推测 Hg 的来源可能也与 P 肥有关。因为虽然我国的磷矿中并不含有 Hg, 但我国生产 P 肥的磷矿很多是从国外进口的, 国外的磷矿中却含有 Hg^[8]。由图 2 还可以看出, As 和 Cd 之间呈显著相关, Cd 与 Pb、As 与 Pb 都呈极显著相关。重金属间的相关性可以对其来源和环境行为进行一些推测, 本结果说明不同施肥处理下的土壤重金属来源和它们的环境行为有一

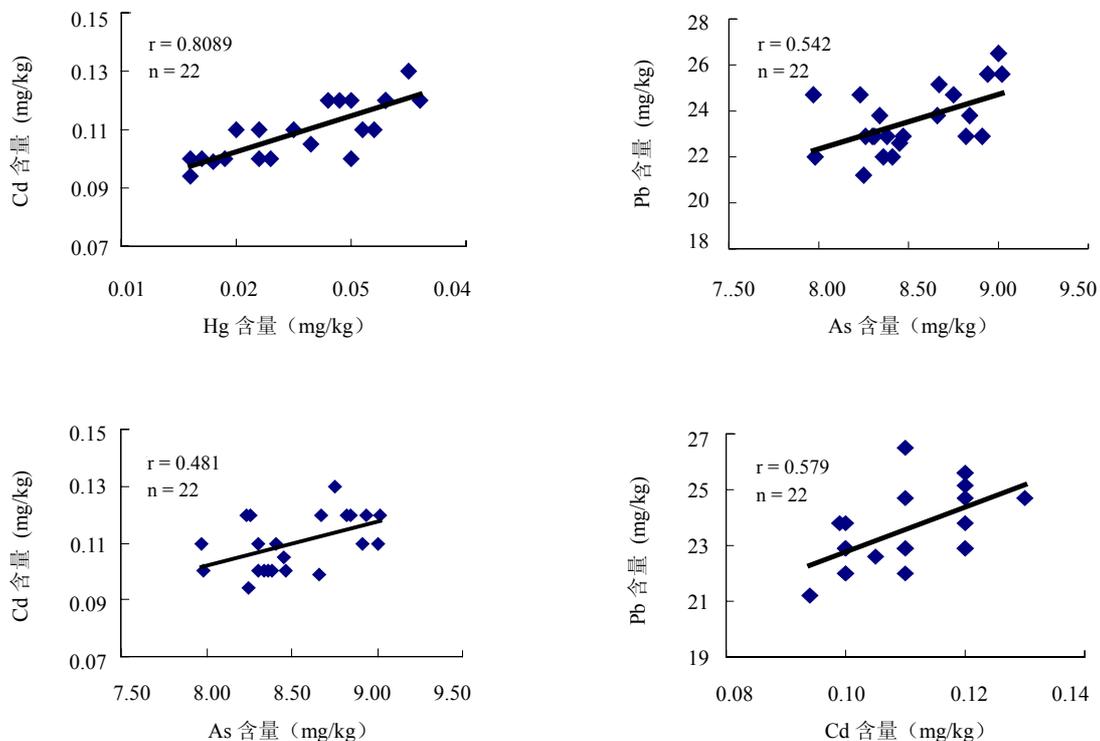


图 2 重金属元素间的相关性

Fig. 2 Correlation between heavy metal elements

定的相似性,可推测 As 和 Pb 的富集量可能也与肥料品种有关。另一方面,研究区地处河南封丘,该地的土壤 pH 值在 8.0 以上,属于碱性土壤,并且有机质含量也较长期肥料处理前高,有机质中腐殖质的羧基(-COOH)、羟基(-OH)、羰基(-C=O)和氨基(-NH₂)等能与重金属发生螯合和络合,使重金属在土壤溶液中失去活性^[9],这种情况下更有利于重金属在土壤中的积累而不易被作物所吸收,造成重金属的积累,而在经过长期的不同施肥处理后土壤中的有机质含量在各个处理间存在显著差异^[2]也是造成处理间重金属含量差异的可能原因。

3 结论

(1) 随年限的增长,不同施肥处理的土壤中重金属 As、Hg、Cd、Pb 的含量呈上升趋势,不同施肥小区中重金属含量存在差异,并且重金属间存在正相关性,表明 P 肥的施入是研究区土壤重金属富集的主要原因。

(2) 化肥(尤其是 P 肥)带入的重金属只有少量,就目前而言,不是该地区农田重金属污染的主要原因,但不容忽视其长期效应,应加强其生产和使用的管理。

参考文献

1 Pinamonti F, Stringari G, Gasperi F, Zorzi G. The use of compost: Its effects on heavy metal levels in soil and plants.

Resources, Conservation and Recycling, 1997, 21: 129 ~ 143

2 钦绳武, 顾益初, 朱兆良. 潮土肥力演变与施肥作用的长期定位试验初报. 土壤学报, 1998, 35 (3): 367 ~ 375

3 Williams DE, Vlamis J, Pukite AH, Corey JE. Trace element accumulation, movement, and distribution in the soil profile from massive applications of sewage sludge. Soil Sci., 1980, 129 (2): 119 ~ 132

4 Mulchi CL, Adamu CA, Bell PF, Chaney RL. Residual heavy metal concentrations in sludge-amended coastal plain soils. I. Comparison of extractants. Commun. Soil Sci. Plant Anal., 1991, 22 (9/10): 919 ~ 941

5 Zhang MK, Wang MQ, Liu XM, Jiang H, Xu JM. Characterization of soil quality under vegetable production along an urban-rural gradient. Pedosphere. 2003, 13 (2): 173 ~ 180

6 张乃明, 常晓滨. 太原污灌区土壤重金属污染研究. 农业环境保护, 1996, 15 (1): 21 ~ 23

7 蒋定安, 汤旭东. 宜兴市农田保护区重金属铅污染状况研究. 土壤, 2002, 34 (3): 156 ~ 159

8 林葆主编. 化肥与无公害农业. 北京: 中国农业出版社, 2003, 86 ~ 89

9 李波, 青长乐, 周正宾, 杨青敏. 肥料中氮磷和有机质对土壤重金属的影响及在治污中的应用, 重庆环境科学, 2000, 22 (6): 37 ~ 40

VARIATION OF SOIL HEAVY METAL CONTENTS IN A LONG-TERM FERTILIZATION EXPERIMENT

CHEN Fang DONG Yuan-hua AN Qiong QIN Sheng-wu
(Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008)

Abstract Contents of four heavy metal elements (As, Hg, Cd, Pb) in soil (year 1989, 1995, 1998, 2001) in a long-term fertilization experiment were investigated. The results showed that the contents of four heavy metal elements were increasing along with cultivation time as a whole and the increase varied in the order of Hg > Cd > Pb > As. All the four elements investigated, however, had not exceeded the first grade criteria of the national standard for environmental quality by 2001. Concentration of Hg or Cd differed between fertilization treatments. Fertilization was the main cause for increase of heavy metal elements in the soil, especially application of P fertilizer. Positive correlations between the four heavy metal elements contents in soil were found, which indicates similarity of the heavy metals in source and environmental behavior.

Key words Soil, Heavy metal, Long-term fertilization