

河北省设施蔬菜土壤微量金属元素 状况评价及来源分析

王丽英¹, 陈丽莉¹, 张彦才¹, 翟彩霞¹, 张丽英²

(1. 河北省农林科学院 农业资源环境研究所, 河北 石家庄 050051; 2 石家庄市赞皇县农业局, 河北 赞皇 051230)

摘要: 对河北省设施蔬菜土壤微量金属元素调查与评价表明, 土壤出现不同程度的重金属污染和微量元素积累。以无公害蔬菜产地环境为评价标准, 采用指数法评价, 土壤重金属综合污染指数为 1.25 属 3 级, 轻污染水平。单项污染指数评价是镉(Cd) > 铬(Cr) > 砷(As) > 铅(Pb), Cd 和 Cr 单项污染指数分别为 1.59 和 1.14 均属 3 级轻污染水平, As 和 Pb 的单项污染指数分别为 0.35 和 0.05 属 1 级安全水平; 土壤 Cd 的超标率为 73.7%, Cr 超标率为 68.4%。与河北省土壤自然背景值比较, 土壤 Pb 和 As 含量在背景值以下, Cd 和 Cr 含量分别是背景值的 12 倍和 4 倍。土壤微量元素呈现不同程度的积累趋势。土壤微量元素有效 Fe 有效 Mn 有效 Cu 和有效 Zn 含量分别是对照农田的 5.7 2.9 4.0 和 15 倍。以菜地土壤微量元素分级标准, 4 种金属元素处于高含量比例分别为 65.8%, 25.1%, 100%, 83.6%。在评价基础上, 分析指出化肥尤其是进口磷肥是河北省设施蔬菜土壤 Cd 污染的主要来源, 没有重金属限量标准的畜禽粪便和有机肥是 Fe Cu Zn 和 Cr 的主要来源。

关键词: 设施蔬菜; 土壤污染; 重金属; 微量元素

中图分类号: X503 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-7091(2009)增刊-0268-05

The Evaluation and Sources Analysis of Heavy Metal and Micro element in Soil for Protected Vegetable in Hebei Province

WANG Liying, CHEN Lili, ZHANG Yancai, ZHAI Caixia, ZHANG Liying

(1. Institute of Resources and Environment Hebei Academy of Agriculture and Forestry Sciences, Shijiazhuang 050051, China; 2. Agricultural Bureau of Zanhuang County Zanhuang 051230, China)

Abstract: The investigation and evaluation of heavy metal and micro element in soil indicated that the soil appeared heavy metal pollution and micro element accumulation for protected vegetable in Hebei Province. Compared to the standard of environment in base for no pollution vegetable, the synthetic pollution index for heavy metal was 1.25 and it was polluted lightly. The individual pollution index was Cd > Cr > As > Pb. The index for Cd and Cr were 1.59 and 1.14 respectively and both belonged to the third class. The index for Pb and As were 0.35 and 0.05 and belonged to the first class and no pollution respectively. The ratio of exceeded standard for Cd and Cr were 73.7% and 68.4%. Compared to the background of Cd and Cr of soil in Hebei, the content of Pb and As were low. And the content of Cd and Cr were respectively twelve times and four times. The result showed that the soil micro element took on accumulation in according to assessment standard of protected vegetable. The content of DTPA-Fe, DTPA-Mn, DTPA-Cu, DTPA-Zn were respectively 5.7 times, 2.9 times, 4.0 times and 15 times compared to farmland. In according to assessment standard, the ratio of high level for micro element were individually 65.8%, 25.1%, 100% and 83.6%. On the base of appraisal, it was analysed the source of heavy metal Cd was chemical fertilizer especially Phosphorus fertilizer, the sources of micro element Fe, Cu, Zn and Cr were dejecta and organism fertilizer made of livestock and birds' litter and contamination without standard of limit for heavy metal content.

Key words: Protected vegetable; Soil pollution; Heavy metal; Micro element

收稿日期: 2009-10-23

基金项目: 国家重点基础研究发展计划资助(2007CB109305); 河北省科技支撑计划课题(08220901D); 河北自然科学基金资助(C2009001331)

作者简介: 王丽英(1977-)女, 河北邱县人, 副研究员, 主要从事植物营养与施肥方面研究。

通讯作者: 张彦才(1956-)男, 河北武邑人, 硕士生导师, 研究员, 主要从事植物营养与施肥方面研究。

©1994-2014 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

河北省蔬菜产值在全国占第二位,占农民收入的20%。目前,2006年河北省设施蔬菜面积720万亩,产值占蔬菜总产值的60%以上。由于设施蔬菜具有固定性、高复种指数的特点,菜农为追求产量,超量施肥、喷施农药给菜地土壤带来严重的环境威胁:土壤盐渍化、重金属污染、土壤磷素积累现象突出。国内关于蔬菜大棚土壤酸化、养分积累、盐渍化以及酶活性等方面的研究报道很多^[1-3],有关菜地土壤重金属状况的研究一般偏重于露地蔬菜土壤,对设施蔬菜土壤中的微量金属元素的研究甚少^[4-5]。重金属污染具有隐蔽性、长期性和不可逆性的特点,毒害土壤—植物系统,降低蔬菜品质,还危及人体健康。本课题组对河北省设施蔬菜施肥和土壤养分调查研究^[1]的同时,对河北省设施蔬菜土壤微量金属元素积累状况进行调查与评价,分析重金属污染和微量元素积累的主要来源,为设施蔬菜土壤重金属污染防治和施肥技术研究提供依据。

1 材料和方法

在调查河北省设施蔬菜产区施肥和土壤养分状况的基础上,根据施肥和养分状况,选择7个地市75件样品分析微量元素,其中8件为邻近对照农田,对照农田作物为玉米、小麦;其中19个温室土壤和7个农田土壤分析重金属元素。土壤样品采集用不锈钢土钻取0~20 cm耕层土壤,每个采样点采集5~10个样品,组成1个土壤混合样,经自然风干,粗磨,过2 mm尼绒筛,去

除砂石及生物残留,取均匀土样300 g研磨,过0.149 mm尼绒筛,测定重金属和微量元素。设施蔬菜种植年限分别为3~15年,种植蔬菜种类为果菜类黄瓜、番茄、甜椒和茄子等。

土壤重金属 Pb Cd 全量采用原子吸收光谱法测定 GB/T 17140-1997, Cr 采用 GB/T 17137-1997, As 采用王水消解 原子荧光法测定;有机肥重金属 Pb Cd Cr As 含量采用 GB 18877-2002 土壤微量元素有效 Fe Mn Cu Zn 测定采用 DTPA 浸提—原子吸收法。土壤 pH 用酸度计法。

2 结果与分析

2.1 河北省设施蔬菜土壤重金属含量状况

河北省设施蔬菜土壤重金属含量状况见表1。河北省设施蔬菜土壤 Pb 含量为 6.89 mg/kg, Cd 含量为 0.95 mg/kg, Cr 含量为 285.06 mg/kg, As 含量为 8.69 mg/kg。可以看出,除土壤中 Cr 含量低于对照田外, Cd Pb 和 As 含量均高于对照田。不同地区间土壤重金属含量存在较大的差异。乐亭县、滦县、武强和张家口的土壤 Pb 平均含量高于对照农田;武强、永年和张家口三个地区的土壤 Cd 和 As 平均含量高于对照;定州、藁城、乐亭和栾城四个地区土壤 Cr 的平均含量均高于对照。而武强的 Pb Cd 和 As 含量均明显高于对照, Cr 含量低于对照。这与各地的施肥量和肥料种类、种植方式及管理措施的差异有关。

表 1 河北省设施蔬菜土壤重金属含量状况

Tab 1 The content of soil heavy metal for protected vegetable in Hebei Province					mg/kg
地区 Regions	样本数 Samples	Pb	Cd	Cr	As
涿鹿县 Zhoulu	3	7.91±1.93	1.21±0.54	239.21±86.38	11.35±2.81
乐亭县 Leting	2	8.37±0.86	0.72±0.10	303.21±30.07	6.54±0.86
滦县 Luanxian	1	7.43	0.65	287.90	6.87
定州市 Dingzhou	4	6.43±1.03	0.61±0.10	330.66±5.20	6.85±0.99
武强县 Wuqiang	2	10.11±1.69	1.69±0.61	189.56±74.92	12.15±3.66
藁城市 Gaocheng	2	4.82±0.35	0.64±0.01	343.20±80.10	6.55±1.04
栾城 Luancheng	1	5.22	0.61	309.80	6.79
永年 Yongnian	4	5.55±2.59	1.17±1.12	276.57±96.48	9.89±2.02
全省 Total Province	19	6.89±2.10	0.95±0.62	285.06±71.32	8.69±2.61
对照农田 Contrast field	7	6.45±1.77	0.78±0.43	302.01±74.11	8.34±2.18
有机肥 Organic fertilizer	4	1.41±0.62	0.96±0.20	133.89±75.45	1.51±0.25

注:设施蔬菜土壤 pH 平均为 7.6 对照田平均为 7.99
Note: The average of soil pH in protected vegetable is 7.6 and contrast field is 7.99

2.2 河北省设施蔬菜土壤重金属污染状况评价

2.2.1 评价标准 见表 2.3

2.2.2 评价方法 采用单项污染指数、综合污染指数、超标率法评价。土壤单项污染指数 P_i = 土壤污染物 的实测值 C_i / 污染物 的评价标准 S_i 土壤综合污染指数 $P_{综} = \{ [(\text{平均单项污染指数 } P_{ave})^2 + (\text{最大单项污染指数 } P_{max})^2] / 2 \}^{1/2}$; 超标率 = 超标

样本总数 $\times 100\%$ 监测样本总数。

2.2.3 评价结果 以无公害蔬菜产地环境标准为评价标准,河北省设施蔬菜土壤重金属的综合污染指数为 1.25 属 3 级,轻污染水平,土壤污染物含量超标,蔬菜开始受到污染。评价结果表明,单项污染指数评价结果是 $Cd > Cr > As > Pb$ 土壤 Pb 和 As 的单项污染指数分别为 0.05 0.45 属 1 级,安全水

平,土壤清洁;土壤 Cd和 Cr的单项污染指数分别为 1.59和 1.14属 3级,轻污染水平。因此,采用污染指数法评价,河北省设施蔬菜土壤重金属污染主要是 Cd和 Cr污染。

表 2 土壤重金属评价参考标准
Tab 2 The appraising standard of soil heavy metal

项目 Item	PH	Pb	Cd	Cr	As
河北省土壤背景值 ⁶⁾ Soil background value		20.0	0.075	63.9	8.70
土壤环境质量标准 ¹⁾ Soil environment quality standard	一级 自然背景	235	0.20	90	15
	二级 >7.5	350	1.0	250	25
	三级 >6.5	400	—	300	40
无公害蔬菜产地标准 ²⁾ Origin standard of pollution-free vegetable	>7.5	350.0	0.60	250	25

注: 1) GB15618—1995 土壤环境质量标准。2) NY5010—2002 无公害食品蔬菜产地环境条件。

表 3 蔬菜产地土壤污染分级标准
Tab 3 Classification criterion of soil pollution for vegetable

等级划分 Classification	综合污染指数 Comprehensive pollution index	污染等级 Pollution level	污染程度描述 Pollution degree
1	$P_{\text{综}} \leq 0.7$	安全	清洁
2	$0.7 < P_{\text{综}} \leq 1.0$	警戒线	尚清洁
3	$1.0 < P_{\text{综}} \leq 2.0$	轻污染	土壤污染物含量超标,视为轻污染,蔬菜开始受污染
4	$2.0 < P_{\text{综}} \leq 3.0$	中污染	土壤、蔬菜受轻度污染
5	$P_{\text{综}} > 3.0$	重污染	土壤、蔬菜受严重污染

不同地区设施蔬菜土壤重金属的单项、综合污染指数见图 1。可见,不同地区土壤重金属的含量差异很大,但主要的重金属污染种类为 Cd和 Cr。按照各地综合污染指数大小顺序为武强>张家口>永年>定州>藁城>栾城>乐亭>滦县,其中武强、张家口、永年的污染主要为 Cd> Cr其他地区均为 Cr> Cd。这与各地的施肥量和种类、来源以及肥料质量有关。

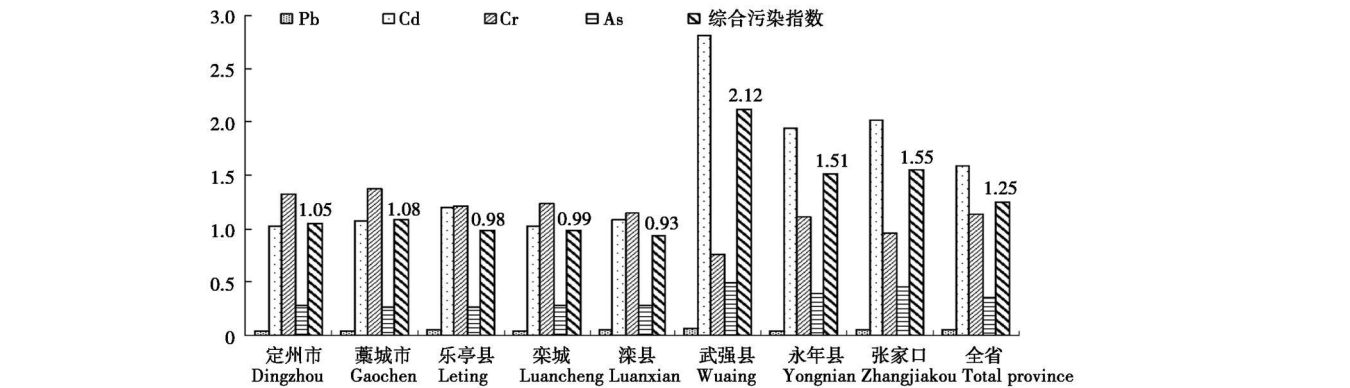


图 1 河北省不同地区设施蔬菜土壤重金属单项、综合污染指数
Fig 1 Comparison between vegetable soils of different regions in heavy metal pollution individually and integratedly in Hebei Province

以无公害蔬菜产地环境标准(表 4)评价,Cd超标率为 73.7%,Cr超标率为 68.4%。如果以土壤环境质量标准,采用超标率法评价,河北省设施蔬菜土壤 Pb和 As含量均为一级,未受污染;土壤 Cd超标率为 31.6%,其中,二级标准的占 68.4%;土壤 Cr含量二级占 31.6%,三级占 15.8%,超标占 52.6%。对于蔬菜土壤来说,重金属污染直接威胁蔬菜品质和人身健康,因此,土壤 C含量超过二级即为超标,超标率达 68.4%。参考不同的评价标准,土壤重金属的超标率差异很大,以无公害蔬菜产地环境标准评价更符合国家对蔬菜安全生产的要求。综上所述,采用超标率法来评价,河北省设施蔬菜种植区重金属的污染种类主要是 Cd和 Cr

2.3 河北省设施蔬菜土壤有效态微量元素含量状况

河北省设施蔬菜土壤微量元素含量见表 5。河北省设施蔬菜土壤除有效 Mn略低于对照田外,土壤有效 Fe有效 Zn和有效 Cu含量均呈明显的积累趋势。有效 Fe有效 Mn有效 Cu和有效 Zn含量平均值分别为 19.2 13.3 2.4 4.0 mg/kg最高值分别为 65.4 42.6 7.4 21.5 mg/kg分别是对照的 5.7

2.9 4.0和 15倍。蔬菜对 Mn Zn的吸收量略高,而对其他微量元素吸收量低。在畜禽养殖中,饲料中 Fe Cu Zn添加剂量高,而 Mn元素补充不足,因此,长期施用畜禽粪便和有机肥,造成土壤中 Mn含量低,Fe Cu Zn高的现象。

参照菜田土壤微量元素分级标准^[7],河北省设施蔬菜土壤微量元素含量分布频率见图 2 可见,河北省设施蔬菜土壤有效 Fe处于高含量的占 65.8%,较对照田增加 7.7 mg/kg有效 Cu高含量占 100%,较对照田增加 0.55 mg/kg有效 Zn的高含量占 83.6%,较对照田增加 2.57 mg/kg 调查结果表明,不同地区设施蔬菜土壤微量元素含量差异很大,其中乐亭县土壤有效 Fe和有效 Mn的平均含

量最高,永年、武强的有效 Cu和有效 Zn含量高,这与有机肥使用量偏高有关,调查表明,设施蔬菜有机肥养分施入量占施肥总量的 60.8%~87.6%。

表 4 河北省设施蔬菜土壤重金属分级频率与超标率

Tab 4 The classification frequency and superscale for protected vegetable in Hebei Province %

级别 Level	Pb	Cd	Cr	As
以土壤环境质量	100	0	0	100
标准的频率	0	68.4	31.6	0
Frequency	0	0	15.8	0
超标	0	31.6	52.6	0
以无公害蔬菜标准的超标率	0	73.7	68.4	0
Superscale rate				

表 5 河北省设施菜地土壤微量元素含量状况

Tab 5 The status of soil microelement for vegetable soil in Hebei Province mg/kg

项目 Items	有效 Fe Available Fe	有效 Mn Available Mn	有效 Cu Available Cu	有效 Zn Available Zn
平均值 Average	19.2±10.9	13.3±5.8	2.4±1.2	4.0±3.1
最高值 Supreme	65.4	42.6	7.4	21.5
对照平均值 Average of CK	11.5±4.4	14.8±3.8	1.9±0.3	1.4±0.8

注:设施蔬菜土壤样本数为 67件,对照为 8件。
Note: The samples of protected vegetable are 67 and contrast is 8

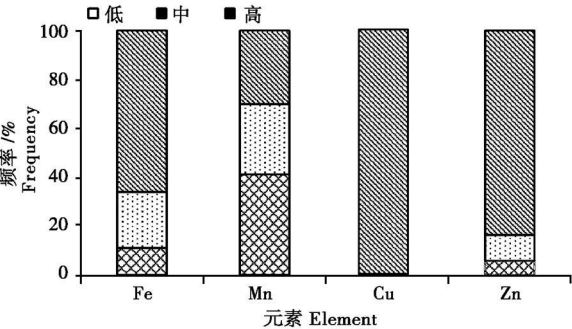


图 2 河北省设施蔬菜土壤微量元素分级与分布频率
Fig 2 The distribution frequency of soil microelement status for vegetable fields in Hebei Province

2.4 对河北省设施蔬菜土壤微量金属元素积累的来源分析

通过对河北省设施蔬菜施肥和土壤养分调查,分析设施蔬菜土壤重金属和微量元素积累的主要来源。

2.4.1 化肥特别是磷肥中重金属含量高 蔬菜生产中氮、磷肥的大量使用,尤其是钙镁磷肥和进口磷肥的超量使用。调查结果表明,河北省设施蔬菜化肥的氮磷养分平均投入为 942 kg/hm²和 747 kg/hm²,最高为 787.5 kg/hm²和 372.8 kg/hm²;化肥种类多为尿素、进口二铵、含钙镁磷肥等成分的复合肥。肥料中重金属元素主要指 As Cd Pb Cr Hg 磷肥的原料磷矿成分复杂,我国主要磷矿石 Cd含量为 0.1~571 mg/kg 平均含量为 15.3 mg/kg 进

口磷肥的重金属含量尤其高^[8],Cd的含量是国内的 16.3倍,Cr为国内的 3.7倍,而且制造过程中的酸化工艺使重金属活性大大提高^[1]。武强、永年和张家口土壤磷的积累突出^[1],土壤 Cd污染指数也相应较高。因此,化肥特别是磷肥是河北省设施蔬菜土壤 Cd污染的主要来源。

2.4.2 没有重金属限量标准的畜禽粪便和有机肥

畜禽粪已成为大棚蔬菜生产的主要基肥之一,家禽粪便和含钙镁磷肥等成分的复合肥中均含有一定量的重金属,蔬菜生产中有有机肥投入量很大,容易引起土壤重金属元素含量增加。河北省设施蔬菜有机肥氮磷养分投入分别为 958 kg/hm²和 414 kg/hm²,最高为 6 643 kg/hm²和 3 061 kg/hm²^[1],大多是鸡粪、猪粪、堆肥和商品有机肥。鸡粪、猪粪中重金属含量高^[9]。几乎所有饲料厂家都添加抗生素、重金属以及激素类物质,Cu Zn添加量有的超过标准添加量 2~5倍。粪便中重金属含量较饲料要高出数倍以上,Zn为 1.0~6.6倍,Cu为 1.0~4.4倍,Pb为 1.0~3.0倍,Cd为 2.0~4.0倍,Cr为 2.0~10.0倍^[11],由于大量的 Zn和 Cu难以被完全吸收而排出,由畜禽粪便制成的复合肥,Zn和 Cu含量通常较高,禽粪便已成为有毒物质集中的“毒品”库。我国饲料厂和养殖场普遍采用高 Cu高 Fe和高 Zn等微量元素添加剂。商品有机肥的材料量大面广来源复杂,尤其是含有生活垃圾和下水污泥的堆肥中,

存在一定数量的重金属。我国的有机肥按照有机—无机复混肥国家标准超标不多,但与德国的标准比,商品有机肥中 Cd Cr Cu Zn N 有相当一部分超标^[11]。综上所述,没有重金属限量标准的畜禽粪便(鸡粪、猪粪)和有机肥是土壤中 Fe Cu Zn 和 C 积累的主要来源。

2.4.3 化学农药和工业“三废”也是导致土壤重金属污染的重要来源 有些菜地是由老棉田、其他经济作物田改造而来,曾多年使用含重金属农药,如 Hg 铜制剂、砷制剂等类农药。由于重金属污染具有长期性和不可逆性,污灌过的土壤上残留大量的重金属污染物。欧洲的报道指出,有机肥、化肥和农药的大量使用,是土壤中 Cu 和 Zn 污染的主要途径^[19]。

3 讨论

随着国家对食品安全的关注,土壤重金属污染问题应引起足够重视。虽然河北省设施蔬菜主产区的土壤重金属和微量元素含量尚处在安全水平,但菜农盲目施肥,化肥和有机肥超量使用等外界投入条件的改变可能会破坏这一动态安全水平。因此,应加强对蔬菜产地环境的监测与无公害蔬菜基地建设,根据不同的蔬菜种类制定相应的产地环境标准,提高蔬菜产地环境质量;蔬菜生产中严格规范肥料配送或购置的品种,控制肥料来源和质量;同时要加强对河北省设施蔬菜不同蔬菜、土壤条件的施肥技术的深入研究,建立设施蔬菜优质高产施肥技术体系,在建设无公害蔬菜基地的前提下重视基地蔬菜生产关键技术的研究,从水肥药管理的各个环节入手,实现源头污染、过程监控和末端修复,防止土壤、水和蔬菜污染,实现蔬菜基地的安全生产。

参考文献:

- [1] 张彦才,李巧云,翟彩霞.河北省大棚蔬菜施肥状况分析与评价[J].河北农业科学,2005 9(3): 61—67.
- [2] 刘建玲,廖文华,高志岭.河北省蔬菜保护地土壤养分的积累状况及影响因素[J].河北农业大学学报,2004 27(1): 19—24.
- [3] 王朝辉,宗志强,李生秀.菜地和一般农田土壤主要养分累积的差异[J].应用生态学报,2002 13(9): 1091—1094.
- [4] 李见云,侯彦林,化全县等.大棚设施土壤养分和重金属状况研究[J].土壤,2005 37(6): 626—629.
- [5] 李德成,李忠佩,周 祥.不同使用年限蔬菜大棚土壤重金属含量变化[J].农村生态环境 2003 19(3): 38—41.
- [6] 杨国栋,石晓枫,郭翠花.含铬皮革废水污灌和施用含铬污泥时铬在土壤环境中的残留[J].农业环境保护,1999 18(1): 28—30,37.
- [7] 陈永智,丁光国,胡永军,等.寿光大棚蔬菜土壤养分调查[M]//李晓林,张福锁,米国华.平衡施肥与可持续优质蔬菜生产.北京:中国农业大学出版社,2000: 52—58.
- [8] 林 葆,李家康,金继运.化肥与无公害食品[M]//林葆.化肥与无公害农业,2002: 13—23.
- [9] 张树清,张夫道,刘秀梅.规模化养殖畜禽粪主要有害成分测定分析研究[J].植物营养与肥料学报 2005 11(6): 822—82.
- [10] 安 琼,董元华,王 辉.苏南某市农田土壤有毒有害元素分布状况及影响因素[J].土壤,2005 37(2): 147—151.
- [11] 刘荣乐,李书田,王秀斌,等.我国商品有机肥料和有机废弃物中重金属的含量状况与分析[J].农业环境科学学报,2005 24(2): 392—397.