

# 长期施肥对典型壤质潮土中汞的影响<sup>①</sup>

王擎运<sup>1,2</sup>, 张佳宝<sup>1\*</sup>, 赵炳梓<sup>1</sup>, 邓西海<sup>1</sup>, 信秀丽<sup>1</sup>, 陈吉<sup>3</sup>, 钦绳武<sup>1</sup>

(1 封丘农田生态系统国家试验站, 土壤与农业可持续发展国家重点实验室(中国科学院南京土壤研究所), 南京 210008;

2 中国科学院大学, 北京 100049; 3 苏州市农产品质量与环境监测站, 江苏苏州 215011)

**摘要:** 利用典型壤质潮土上的田间试验, 分析长期不同施肥处理条件下土壤中汞(Hg)含量的变化, 探讨了 Hg 在该类型农田生态系统中的来源、去向及累积趋势。结果表明, 经过长期不同施肥处理, Hg 在表层土壤(0 ~ 20 cm) 中的含量呈现先增加后减少的趋势, 不同处理间则表现为 NPK > NP > PK > OM+NPK(有机肥及无机肥各占一半) > OM(有机肥) > NK > CK(对照, 不施肥)。Hg 在土层中以向下迁移为主, 0 ~ 40 cm 土层中 Hg 的含量变化明显, 但底层土壤(40 ~ 60 cm)中的含量变化较小。Hg 在次表层土壤(20 ~ 40 cm)中的持续累积是表层土壤中 Hg 的重要去向, 也致使 Hg 的生态风险更为隐蔽。Hg 在壤质潮土中的含量, 主要受到磷肥、有机肥、及灌溉水的影响, 受到氮肥和钾肥的影响相对较小。其中, 磷肥的施用是目前造成 Hg 在壤质潮土中累积的主要原因。

**关键词:** 汞; 长期施肥; 累积; 迁移

**中图分类号:** S19

汞(Hg)具有较强的生物毒性, 在土壤中, 尤其在农田土壤中的累积, 有可能通过食物链的生物富集影响到食品安全, 而最终危害到人类健康。土壤母质及地质构造是决定 Hg 在农田土壤中含量的主要因素<sup>[1-2]</sup>, 但与灌溉、施肥、农药、以及沉降等人为排放源相比具有不可调控性。污水灌溉、养殖废弃物及城市污泥的资源化利用对土壤中 Hg 的含量有显著的影响, 并有可能造成 Hg 在部分农田土壤中的污染<sup>[3]</sup>; 而在常规农田管理条件下, 磷肥的大量施用, 与氮肥及钾肥相比, 更容易引起 Hg 在土壤中的累积<sup>[4-9]</sup>。Hg 制剂农药, 曾在农业领域广泛使用, 随着对 Hg 生态危害认识的深入, 各国逐渐废除了含 Hg 制剂农药的生产和使用<sup>[10]</sup>, 但由于 Hg 在土壤中具有一定的稳定性, 对农田生态环境的影响将会持续一段时间。Hg 是唯一可在常温下以液态单质形式存在的重金属, 具有一定的挥发性, 可长时间存在于空气中, 并随大气远距离运输, 最终以沉降的形式输入到土壤中去, 对全球生态环境有着一定的影响<sup>[9, 11-12]</sup>。Hg 的工业排放源主要与煤炭、燃油的使用, 及冶炼工业的发展有关, 是造成全球性 Hg 生态风险的重要原因<sup>[9, 11-12]</sup>。此外, 作为大气 Hg 的源, Hg 的挥发也是农田土壤

Hg 的重要去向之一, 该过程与土壤类型、土壤温度、有机质、pH 等有关<sup>[13-14]</sup>。

潮土是我国小麦和玉米的主产区黄淮海平原最主要的农田土壤类型, 该类型土壤通气性能良好, 具有较高的土壤 pH, 含有相对较少的黏粒、铁铝氧化物, 尤其壤质潮土区, 土壤质地较轻<sup>[15]</sup>, 对 Hg 的吸附能力相对较弱。由于黄淮海平原是我国粮食主产区之一, 农田生态安全已经引起社会各界的高度关注, 在目前的研究中发现与 20 年前相比, 土壤中 Cu、Zn、Cd、Cr 等重金属含量均明显高于其在背景土壤中的含量, 尤其在耕作层土壤(0 ~ 30 cm)中的含量受到了显著的干扰, 但针对 Hg 的相关研究较少<sup>[15]</sup>。本文依托中国科学院封丘国家农田生态试验站长期肥料定位试验田, 系统地研究了近 20 年来 Hg 在典型壤质潮土中的迁移、转化行为, 研究目的主要为了探讨典型壤质潮土农田生态系统中 Hg 的来源、去向及累积趋势, 以期合理评价 Hg 的生态风险。

## 1 试验材料与方法

### 1.1 长期试验地概况

试验地设置于中国科学院封丘国家农田生态试

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(973 计划)项目(2011CB100506)、国家小麦产业技术体系项目(CARS-03-02 A)、中国科学院知识创新工程重大项目(KSCX2-EW-N-08)资助。

\* 通讯作者(jbzhang@issas.ac.cn)

作者简介: 王擎运(1979—), 男, 江苏徐州人, 博士研究生, 主要从事生态系统物质循环与模拟研究。E-mail: qy\_wang@issas.ac.cn

验站(东经 114°24', 北纬 35° 00')。站区年降雨量 615 mm, 季节分布不均匀, 主要集中于 7、8 两个月份; 年蒸发量 1 875.0 mm, 远大于降雨量; 年平均气温 13.9, 属于典型温带季风气候; 土壤以轻质壤质潮土为主, 0~34 cm 为砂质壤土, 34~90 cm 为黏土; 90 cm 以下为砂土<sup>[16]</sup>。

试验正式开始于 1989 年, 设置 7 个处理 OM(有机肥)、OM+NPK(有机肥和化肥各占一半)、NPK、NP、PK、NK、CK(对照, 不施肥), 每个处理 4 个重复, 单个小区面积为 47.5 m<sup>2</sup><sup>[17]</sup>。其中, OM+NPK、NPK、NP 和 NK 处理小麦、玉米均施基肥和追肥, PK 处理只施基肥不施追肥, OM 处理当季肥料一次性以基肥的形式施入。肥料品种: 氮肥为尿素; 磷肥为过磷酸钙; 钾肥为硫酸钾; 有机肥以站内小麦秸秆为主, 配以适当棉粕和豆粕, 按 100:40:45 的比例混合, 以提高其中氮的含量与 NPK 处理含氮量相等, 有机肥经发酵后施用。肥料年用量相当于当地大田肥料施用量中等水平(表 1), 分别为: 氮肥(N)300 kg/hm<sup>2</sup>, 磷肥(P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)135 kg/hm<sup>2</sup>, 钾肥(K<sub>2</sub>O)300 kg/hm<sup>2</sup>。有机肥用量以氮的含量为基准, 与 NPK 处

理相当, 磷、钾不足部分由磷肥和钾肥补充, 当季(小麦或玉米)秸秆用量约为 4 500 kg/hm<sup>2</sup>(鲜重)。试验采用小麦-玉米一年两熟轮作制。灌溉水源于浅层地下水抽取, 年灌溉量约 3 000~5 000 m<sup>3</sup>/hm<sup>2</sup>, 视具体情况而定。

表 1 试验肥料用量<sup>[17]</sup>

作物	施肥时间	氮肥 (N, kg/hm <sup>2</sup> )	磷肥 (P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , kg/hm <sup>2</sup> )	钾肥 (K <sub>2</sub> O, kg/hm <sup>2</sup> )
小麦	基肥	90	75	150
	追肥	60	0	0
玉米	基肥	60	60	150
	追肥	90	0	0

每间隔 4 年, 玉米季收获后(10 月前后)采集表层土壤(0~20 cm)样品; 间隔 9 年在相同时期采集土层样品, 分 3 层取样(0~20、20~40、40~60 cm), 土壤样品经室温风干后, 密封置阴凉处保存。试验结束后(2009 年)土壤基本理化性质见表 2。2009—2010 年, 冬灌及夏灌期各采集地下水 1 次, 4 保存带回实验室, 24 h 内测定。

表 2 试验表层土壤(0~20 cm)基本理化性质(2009 年)

Table 2 Basic physicochemical properties of top-layer soils (0~20 cm) in 2009

处理	pH	有机质 (g/kg)	全氮 (g/kg)	全磷 (g/kg)	全钾 (g/kg)	速效氮 (mg/kg)	有效磷 (mg/kg)	速效钾 (mg/kg)
OM	8.21 b	9.83 a	1.331 a	0.642 b	17.3 cd	34.81 a	12.38 b	141.6 c
OM+NPK	8.25 b	7.65 b	1.023 b	0.636 b	17.9 b	24.30 b	9.61 c	120.2 d
NPK	8.30 ab	5.15 c	0.678 c	0.619 b	17.4 bcd	20.25 bc	6.70 d	125.5 d
NP	8.32 ab	4.86 c	0.708 c	0.627 b	17.5 bc	19.75 bc	7.16 d	47.2 f
PK	8.50 a	3.70 d	0.553 d	0.737 a	18.5 a	14.05 cd	20.19 a	275.8 b
NK	8.46 a	3.47 d	0.538 de	0.449 c	16.8 d	23.54 b	1.12 e	301.9 a
CK	8.53 a	3.39 d	0.517 e	0.461 c	17.7 bc	12.66 d	1.10 e	61.3 e

注: 同列不同小写字母表示处理间在  $P < 0.05$  水平差异显著 ( $n = 4$ )。

## 1.2 测定方法

土壤基本理化性质测定<sup>[18]</sup>: 土壤 pH 采用电位计法, 水土比 2.5:1; 速效氮(AN)采用碱解扩散法; 有效磷(AP)采用碳酸氢钠法; 速效钾(AK)采用乙酸铵提取法; 全氮采用半微量凯氏法; 全磷(TP)采用酸溶-钼锑抗比色法; 全钾(TK)采用 NaOH 熔融-火焰光度法; 土壤有机质采用丘林法。

土壤 Hg 含量的测定方法为: 称取过 100 目风干土壤样品 0.25 g 于 25 ml 比色管, 加入 1:1 王水 10 ml 于 100 沸水浴 2 h, 冷却后定容待测<sup>[19]</sup>。无机肥中 Hg 含量的测定方法为: 称量 5.00 g 肥料于 100 ml 高脚烧杯中, 加入 20 ml 体积比(1:1)的王水, 加盖

100 消煮 2 h, 定容至 100 ml, 冷却待测。有机肥中 Hg 含量的测定采用密闭高压消化法(high pressure ashing, HPA)<sup>[20]</sup>: 0.30 g 有机样品置于聚四氟乙烯(PTFE)内杯(30 ml)中, 分两次加入 8 ml 硝酸(HNO<sub>3</sub>), 密封 12 h 后, 加入 3 ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 密封, 外置不锈钢外套后放入鼓风烘箱, 分别于低温(50)及高温(150)消化 5 h; 冷却后, 取出内杯, 开盖后在恒温电炉上 120 蒸发至体积 2 ml, 定容至 10 ml, 待测。灌溉水中 Hg 含量测定方法为: 取 10 ml 水样加入 1 ml 硝酸(HNO<sub>3</sub>), 加盖沸水浴消煮 0.5 h 后, 冷却待测。土壤标准物质采用 GSS-1(GBW07401)、GSS-2(GBW07402)和 GSS-3(GBW07403), 植物标准物质采用 GSV-3

(GBW07604), 标准物质及空白均设置 3 个重复。

Hg 的测定仪器为原子荧光光度计(AF-610D2; 瑞利: 北京)。所需试剂均为优级纯, 试验用水为超纯水。

### 1.3 数据处理方法

数据处理采用 SPSS 17.0( $P < 0.05$ )软件。

## 2 结果与讨论

### 2.1 壤质潮土中汞的源解析

表层土壤(0~20 cm)是农田土壤耕作层主要部分, 土壤物质与外界环境交换频繁, Hg 在该层土壤中含量的变化较能反映其来源的变化。表 3 显示 1989—1999 年, 表层土壤中 Hg 含量上升明显, 不同施肥处理间没有显著差异; 1999—2009 年, 不同施肥处理小区表层土壤中 Hg 的含量均出现不同程度的下降, 其中 NK、CK 处理下降比较明显。

1989—1999 年, 虽然 Hg 在土壤中的累积现象比较明显, 但不同施肥处理间没有明显差异(表 3), 这表明在该时期肥料的施用不是造成 Hg 在表层土壤中发生明显累积现象的主要原因。我国于 20 世纪 70 年代开始禁止含 Hg 制剂农药的喷施, 2002 年国家农业部再次下发 199 号公告, 彻底禁止了含 Hg 制剂农药的使用。含 Hg 制剂农药的使用有可能是该时期(1989—1999 年)影响 Hg 在表层土壤中含量的主控因素, 但影响机制并不明确, 相关研究与调查仍需进一步开展。

磷肥中含有多种重金属, 磷肥的施用是造成重金属在农田土壤中累积的重要原因之一<sup>[6-7]</sup>, 在本研究中同样发现磷肥中 Hg 的含量(275.01  $\mu\text{g}/\text{kg}$ )要明显高于氮肥(2.10  $\mu\text{g}/\text{kg}$ )和钾肥(3.47  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ), 磷肥的施用显著影响了 Hg 在壤质潮土中的含量(表 3~4)。在土壤 Hg 的累积趋势得到有效控制的同时(1999—2009

表 3 不同处理土壤中 Hg 的含量( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )  
Table 3 Hg contents in soils of different treatments

土层(cm)	年份	OM	OM+NPK	NPK	NP	PK	NK	CK
0~20	1989	20.55 Ba	24.55 Ca	19.80 Ba	26.05 Da	26.05 Ba	25.05 ABa	18.80 BCa
	1994	42.05 Aa	40.05 ABCa	32.88 ABa	36.05 BCa	51.80 Aa	35.30 Aa	35.06 ABa
	1999	38.80 Aab	54.30 Aa	50.05 Aa	46.05 Aab	50.55 Aa	31.55 Aa	40.05 Aab
	2004	24.55 Bb	45.30 ABCa	45.30 Aa	43.55 ABa	40.08 ABa	25.05 ABb	23.30 ABCb
	2009	23.80 Bb	30.55 Bab	39.30 Aa	32.55 CDab	35.30 ABab	10.80 Bc	10.30 Cc
20~40	1989	29.55 Ba	30.05 Ba	27.80 Ba	26.05 Ca	28.80 Ba	21.05 Ba	21.55 Ca
	1999	44.80 ABab	39.55 ABabc	45.80 Ba	45.05 Bab	31.80 Bbc	29.30 ABc	34.80 Babc
	2009	60.03 Aab	58.03 Aab	65.95 Aa	55.70 Aab	63.35 Aab	42.03 Ab	59.03 Aab
40~60	1989	46.80 Aa	48.30 Aa	52.05 Aa	40.80 Aa	51.30 Aa	49.55 Aa	54.55 Aa
	1999	52.05 Aa	49.05 Aa	50.05 Aa	50.55 Aa	46.55 Aa	37.30 Aa	39.80 Aa
	2009	41.03 Aa	49.95 Aa	40.45 Aa	43.20 Aa	53.70 Aa	47.45 Aa	49.20 Aa
0~60	1989	32.30 Aa	34.30 Ba	33.22 Ba	30.970 Ba	35.384 Ba	31.88 Aa	31.63 Ba
	1999	45.22 Aa	47.63 Aa	48.63 Aa	47.22 Aa	42.97 ABa	32.72 Ab	38.22 ABab
	2009	41.62 Aabc	46.18 Aab	48.57 Aab	43.82 Aab	50.78 Aa	33.43 Ac	39.51 Abc

注: 大写字母不同表示不同年份间在  $P < 0.05$  水平差异显著( $n = 4$ ); 小写字母不同表示不同施肥处理间在  $P < 0.05$  水平差异显著( $n = 4$ ); 下同。

表 4 1989—2009 年各处理土壤中 Hg 的输入输出平衡( $\text{g}/\text{hm}^2$ )  
Table 4 Input-output balance of soil Hg from 1989 to 2009 in different treatments

输入输出平衡		OM	O+NPK	NPK	NP	PK	NK	CK
贡献量	肥料	1.51	2.97	4.43	4.39	4.41	0.07	0.00
	灌溉水	5.60	5.60	5.60	5.60	5.60	5.60	5.60
流失量		3.55	4.19	5.10	4.22	0.85	0.65	0.79
平衡		3.55	4.38	4.94	5.78	9.15	5.02	4.81

注: 表中贡献量是指每年通过施用氮、磷、钾肥和有机肥对农田土壤中 Hg 的贡献量, 分别为 1.35、216.00、2.01 和 74.93  $\text{mg}/\text{hm}^2$ ; 流失量是指通过作物茎叶及籽粒移除带走量。

年), 磷肥的施用对 Hg 在土壤中含量的影响更加明显, 造成其在 OM+NPK、NPK、NP 和 PK 施肥处理土壤中的含量明显高于其余处理, 尤其 2009 年显著高于 NK 和 CK 处理(表 3)。因此, 磷肥生产工艺的改进, 对于减少 Hg 在农田土壤中的累积, 维护农田生态安全有着重要的意义。在本研究中, 有机肥主要由站内小麦茎叶组成, 灌溉水源于当地浅层地下水的抽取, Hg 的含量均较低, 但由于有机肥和灌溉水在农田土壤中的年用量均较大而对土壤中 Hg 的影响不容忽视(表 4)。因此, 在常规农田管理条件下, 含 Hg 较高的有机废弃物的农田施用及污水灌溉与磷肥的施用相比, 将更容易造成其在农田土壤中的累积<sup>[3]</sup>。

大气沉降也有可能影响到 Hg 在农田土壤中的含量<sup>[9, 11-12]</sup>。在长达 20 年的常规农田管理下, 壤质潮土表层中 Hg 的含量呈现先增加后减少的趋势(表 3), 这与 Hg 的工业源排放量趋势并不一致。随着我国冶炼工业的不断发展, 以及对燃煤的高度依赖导致 Hg 的工业排放量每年以 2.9% 速度递增, 尤其河南省 Hg 的排放量位居全国各省市前列<sup>[11-12, 21]</sup>, 最终将会以沉降的形式对我国生态环境产生更深远的影响, 但目前对壤质潮土农田生态系统的影响较小。

土壤既是环境中 Hg 的汇, 累积了大量来至沉降、肥料及农药的 Hg, 同样也是大气 Hg 的源, 土壤 Hg 的排放是大气 Hg 的重要来源之一<sup>[9]</sup>。在相关的研究中认为 Hg 在土壤中由 Hg<sup>2+</sup>向 Hg<sup>0</sup>的转变是其挥发的基础, 受到了土壤微生物的影响, 但与土壤类型、有机质、pH 等相比, 并不能显著的影响 Hg 的挥发;

旱作土壤与水稻土相比更容易造成土壤 Hg 的挥发, 但在土壤有机质含量较高的情况将会显著抑制 Hg 的挥发<sup>[13-14, 22]</sup>。这预示着在降雨量明显低于蒸发量的黄淮海平原, 土壤通气状况良好的壤质潮土区, 土壤中 Hg 的挥发将更容易, 而土壤有机质则是抑制其挥发的重要因素。

## 2.2 汞在土层中的分布特征

1989 年, Hg 在本底土壤不同土层中的含量表现为表层土壤(0 ~ 20 cm) < 次表层土壤(20 ~ 40 cm) < 底层土壤(40 ~ 60 cm); 随着不同施肥处理年限的延长, Hg 在土层中含量分布逐渐表现为表层土壤 < 底层土壤 < 次表层土壤(表 3 和表 5)。

Hg 在次表层土壤中的累积较为显著, 且累积规律明显有有别于表层土壤(表 3)。1989—1999 年是表层土壤中 Hg 的含量上升最明显的 10 年, 次表层土壤中 Hg 的含量有相似的趋势; 1999—2009 年, Hg 在表层土壤中的累积趋势得到了有效控制, 但其在次表层土壤中的含量依然上升明显。通过统计不同层次土壤中 Hg 含量的比值(表 5)可发现, 1989—1999 年是表层土壤中 Hg 累积较为明显的 10 年, 但 CS/CF(次表层土壤中 Hg 的含量/表层土壤中 Hg 的含量)却没有发生明显的变化; 1999—2009 年, 随着表层土壤中 Hg 含量的降低, CS/CF 上升明显。虽然 Hg 在次表层土壤的累积是表层土壤中 Hg 的重要去向, 但部分 Hg 将滞留于表层土壤中, Hg 在次表层土壤中的含量与表层土壤相比受到外源性 Hg 的影响相对较小。

表 5 不同土层中 Hg 的比率  
Table 5 Hg partitions in different soil layers of different treatments

土层	年份	OM	OM+NPK	NPK	NP	PK	NK	CK
CS/CF	1989	1.90 Aa	1.28 ABa	1.40 ABa	1.00 Ba	1.20 ABa	0.92 Ba	1.26 Ba
	1999	1.15 Aa	0.77 Bab	0.93 Bab	1.01 Bab	0.65 Bb	0.65 Bab	0.91 Bab
	2009	2.82 Abc	1.89 Ac	1.77 Ac	1.76 Ac	1.82 Ac	4.28 Aab	5.35 Aa
CT/CS	1989	1.19 Aa	1.79 Aa	2.15 Aa	1.75 Aa	1.96 Aa	2.52 Aa	2.56 Aa
	1999	1.15 Ba	1.22 Aa	1.16 ABa	1.12 ABa	1.48 ABa	1.35 ABa	1.16 Ba
	2009	0.72 Ba	1.05 Aa	0.64 Ba	0.79 Ba	0.86 Ba	1.20 Ba	0.83 Ba

注: CF 表示 0 ~ 20 cm 土层中 Hg 的含量; CS 表示 20 ~ 40 cm 土层中 Hg 的含量; CT 表示 40 ~ 60 cm 土层中 Hg 的含量。

长期不同方式施肥对 Hg 在表层及次表层土壤中含量的影响显著, 但对其在底层土壤中含量的影响较小, 且不同施肥处理间没有明显差异(表 3)。CT/CS 值(底层土壤中 Hg 的含量/次表层土壤中 Hg 的含量)也同样显示, 随着耕作年限的增加而趋于下降(表 5), 这表明次表层土壤中的 Hg 并没有明显地

向底层土壤中迁移。本研究试验田土壤 0 ~ 34 cm 主要为壤质, 34 cm 以下主要为黏土, 壤质土壤与黏性土壤相比, 对 Hg 有着相对较弱的吸附能力<sup>[16]</sup>。Hg 在土层中的分布特征主要与土壤性质有关, 由于表层土壤对 Hg 的吸附能力相对较弱, Hg 在土层的运动以向下迁移为主, 随着土层深度的增加, Hg 在土层

中的迁移能力明显下降,而主要聚集在土层 20~40 cm 处。

由于 Hg 在土壤中的迁移主要集中于土层 0~40 cm,将土层 0~60 cm 作为一个整体较能全面反映 Hg 在土壤中的生态平衡状况。对表 3 分析中发现,在长期的常规农田管理条件下,1989—1999 年 Hg 在土壤中的累积现象明显,其中 NK 和 CK 处理土壤中 Hg 的含量略低于其余施肥处理;1999—2009 年,在 PK 施肥处理下 Hg 在土壤中的累积现象依然明显,但在其余施肥处理下土壤中 Hg 含量的变化相对较小。这与上面的分析认为,1989—1999 年,虽然土壤中 Hg 的含量变化与肥料的施用有关,但不同肥料的施用不是影响其在土壤中含量的主要因素,而在近 10 年来(1999—2009 年)土壤中 Hg 的含量主要与肥料,尤其磷肥的施用有关的结论是一致的。表 4 同样显示,PK 施肥处理中肥料的施用对土壤中 Hg 的贡献量要明显高于其因作物生产所带走的量,而其余施肥处理因肥料所引进土壤中 Hg 的含量,均低于作物生产所带走 Hg 的量,尤其 OM 处理表现较为明显。经过长期的不同施肥,在 OM、OM+NPK、NPK、NP 几种施肥处理下作物产量差异较小,且明显高于其余施肥处理<sup>[8]</sup>,这与因作物提取土壤中 Hg 流失量的趋势相同。在同样施用磷肥的情况下,作物产量是影响 Hg 在土壤中累积趋势的主要原因,在产量较高的情况下,并不会造成 Hg 在土壤中的累积;而 OM 处理,有机肥对土壤 Hg 的贡献有限,由于作物产量依然较高,更多的土壤 Hg 经作物提取而流失,造成 Hg 在土壤中的含量有下降的趋势,但这种趋势并不明显,有待于进一步验证。此外,虽然灌溉水对农田土壤 Hg 的贡献量较高(表 4),但由于灌溉水主要源于当地地下水的抽取,含量较低,在淋溶的过程中依然有可能带走部分 Hg,灌溉水对农田土壤中 Hg 的贡献量要低于统计值,这可能是 NK 及 CK 处理 Hg 的含量相对较低,且在近 10 年来无明显变化的主要原因。

### 2.3 表层土壤中的汞含量

经过长达 20 年的不同施肥处理,Hg 在各试验处理小区土壤中的含量总体趋势表现为(表 3):NPK NP PK OM+NPK > OM > NK CK。不同施肥处理表层土壤中 Hg 含量的差异与肥料施用、及土壤性质不同有关,并受到了其在剖面中迁移的影响。

磷肥是目前土壤中 Hg 的主要来源,是造成其在几种施用磷肥处理小区(OM+NPK、NPK、NP、PK)土壤中的含量明显高于其余小区的重要原因。磷肥的

施用不但可以造成 Hg 在土壤中的累积,还因磷酸盐与 Hg 的结合容易导致其在土壤表面发生沉淀反应,而抑制了 Hg 在土壤中的迁移行为,对其在表层土壤中的累积有一定的促进作用<sup>[23]</sup>。

在 OM、OM+NPK、NPK、NP 几种施肥处理条件下,作物生物量较高,Hg 因作物提取所造成的流失量也较大,虽然影响了其在整个土层中的含量,但这并没有显著降低其在表层土壤中的含量。因此,在几种施肥处理下 Hg 在土层中的迁移受到了明显的抑制,而更容易富集于表层土壤,这与土壤性质,尤其土壤有机质的变化有关。经过 20 年的不同施肥处理,土壤有机质含量表现为 OM > OM+NPK > NPK > NP > PK > NK > CK(表 2)<sup>[24]</sup>,其中在 OM、OM+NPK、NPK、NP 几种施肥处理条件下,土壤有机质含量较高,要显著地高于其余施肥处理。土壤有机质与 Hg 的结合有利于 Hg 在土壤中的吸附,降低了其在土层中的迁移能力,并在一定程度上抑制了土壤 Hg 的挥发<sup>[25-27]</sup>。此外,由于作物根系 70% 以上集中于表层土壤,在土壤生产力较高,作物生物量较大的情况下,通过根系提取,对 Hg 由底层及次表层向表层土壤中的迁移影响也同样不容忽视。

土壤 pH 同样是影响 Hg 在土壤中吸附-解吸的重要原因,但由于长期不同施肥处理对土壤 pH 的影响较小(表 2),与土壤有机质相比,并不能显著地影响 Hg 在壤质潮土中的环境行为<sup>[25-26, 28]</sup>。

### 2.4 土壤中汞的单因子评价

典型壤质潮土中 Hg 的含量较低,这主要与土壤母质有关<sup>[1, 29]</sup>。表 6 显示在长期的常规农田管理条件下,虽然不同施肥处理对土壤中 Hg 的含量的影响差异明显,但总体与土壤背景值相似,远低于我国土壤质量标准二级水平。经过在次表层土壤中的长期累积,Hg 在各施肥处理土壤中的含量均已经超过土壤背景值,累积趋势应引起重视,相关研究应进一步开展。

## 3 结论

Hg 在典型壤质潮土中的含量主要受到土壤母质的影响,在土壤中的含量较低,对壤质潮土农田生态系统安全影响较小。

在常规的农田管理条件下,与氮肥及钾肥相比,磷肥是目前壤质潮土中 Hg 的主要来源,可造成 Hg 在土壤中的累积。由于有机肥及灌溉水年使用量较大,即使在含量较低的情况下,对土壤中 Hg 含量的贡献仍不容忽视。

表 6 土壤中 Hg 的单因子评价  
Table 6 Single-factor evaluation of soil Hg

土层(cm)	年份	OM		NPK		CK	
		$C_i/C_o$	$C_i/C_s$	$C_i/C_o$	$C_i/C_s$	$C_i/C_o$	$C_i/C_s$
0~20	1989	0.44 ± 0.13	0.04 ± 0.01	0.42 ± 0.02	0.04 ± 0.00	0.40 ± 0.13	0.04 ± 0.01
	1994	0.89 ± 0.08	0.08 ± 0.01	0.70 ± 0.31	0.07 ± 0.03	0.75 ± 0.39	0.07 ± 0.04
	1999	0.83 ± 0.11	0.08 ± 0.01	1.06 ± 0.06	0.10 ± 0.01	0.85 ± 0.20	0.08 ± 0.02
	2004	0.52 ± 0.09	0.05 ± 0.01	0.96 ± 0.17	0.09 ± 0.02	0.50 ± 0.17	0.05 ± 0.02
	2009	0.51 ± 0.18	0.05 ± 0.02	0.84 ± 0.25	0.08 ± 0.02	0.21 ± 0.10	0.02 ± 0.01
20~40	1989	0.63 ± 0.29	0.06 ± 0.03	0.59 ± 0.21	0.06 ± 0.02	0.46 ± 0.07	0.04 ± 0.01
	1999	0.95 ± 0.19	0.09 ± 0.02	0.97 ± 0.22	0.09 ± 0.02	0.74 ± 0.08	0.12 ± 0.00
	2009	1.28 ± 0.36	0.12 ± 0.03	1.40 ± 0.27	0.13 ± 0.03	1.26 ± 0.05	0.12 ± 0.00
40~60	1989	1.00 ± 0.10	0.09 ± 0.10	1.11 ± 0.31	0.10 ± 0.03	1.16 ± 0.35	0.11 ± 0.03
	1999	1.11 ± 0.29	0.10 ± 0.03	1.06 ± 0.23	0.10 ± 0.02	0.85 ± 0.04	0.08 ± 0.00
	2009	0.87 ± 0.12	0.08 ± 0.10	0.86 ± 0.14	0.08 ± 0.01	1.05 ± 0.23	0.10 ± 0.02

注:  $C_i$ 表示土壤 Hg 含量实测值;  $C_o$ 表示壤质潮土土壤 Hg 背景值( $0.047 \pm 0.0521$  mg/Kg);  $C_s$ 表示国家土壤质量二级土壤 Hg 限制值( $0.5$  mg/kg)。

Hg 在土层中以向下迁移行为主, 对其在土层 0~40 cm 中含量的影响明显, 对其在底层土壤(40~60 cm)中的含量影响较小。Hg 在次表层土壤(20~40 cm)中的持续累积, 是表层农田土壤中 Hg 的重要去向, 对该农田生态系统存在潜在的生态风险。

#### 参考文献:

- [1] 中国环境监测总站. 中国土壤元素背景值[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1990: 118-121
- [2] 刘晓辉, 童纯菡, 周四春, 李巨初, 朱礼学. 成都平原西部土壤汞异常来源研究[J]. 长江流域资源与环境, 2009, 18(11): 1 058-1 062
- [3] Cheng SP. Heavy metal pollution in China: Origin, pattern and control[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2003, 10(3): 192-198
- [4] Dissanayake CB, Chandrajith R. Phosphate mineral fertilizers, trace metals and human health[J]. Journal of the National Science Foundation of Sri Lanka, 2009, 37(3): 153-165
- [5] Camelo LGD, deMiguez SR, Marban L. Heavy metals input with phosphate fertilizers used in Argentina[J]. Science of the Total Environment, 1997, 204(3): 245-250
- [6] Mirlean N, Baisch P, Machado I, Shumilin E. Mercury contamination of soil as the result of long-term phosphate fertilizer production[J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2008, 81(3): 305-308
- [7] Zhao XL, Wang DY. Mercury in some chemical fertilizers and the effect of calcium superphosphate on mercury uptake by corn seedlings (*Zea mays* L.) [J]. Journal of Environmental Sciences-China, 2010, 22(8): 1 184-1 188
- [8] 蔡祖聪, 钦绳武. 华北潮土长期试验中的作物产量、氮肥利用率及其环境效应[J]. 土壤学报, 2006, 43(6): 885-891
- [9] Pirrone N, Cinnirella S, Feng X, Finkelman RB, Friedli HR, Leaner J, Mason R, Mukherjee AB, Stracher GB, Streets DG, Telmer K. Global mercury emissions to the atmosphere from anthropogenic and natural sources[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2010, 10(13): 5 951-5 964
- [10] Nakagawa R, Katou T, Zhu Z. Behavior of residual pesticide mercury in soils of paddy field[J]. Nippon Kagaku Kaishi, 1991, (5): 470-477
- [11] Streets DG, Hao JM, Wu Y, Jiang JK, Chan M, Tian HZ, Feng XB. Anthropogenic mercury emissions in China[J]. Atmospheric Environment, 2005, 39(40): 7 789-7 806
- [12] Li GH, Feng XB, Li ZG, Qiu GL, Shang LH, Liang P, Wang DY, Yang YK. Mercury emission to atmosphere from primary Zn production in China[J]. Science of the Total Environment, 2010, 408(20): 4 607-4 612
- [13] Yang YK, Zhang C, Shi XJ, Lin T, Wang DY. Effect of organic matter and pH on mercury release from soils[J]. Journal of Environmental Sciences-China, 2007, 19(11): 1 349-1 354
- [14] Zhu JS, Wang DY, Liu XA, Zhang YT. Mercury fluxes from air/surface interfaces in paddy field and dry land[J]. Applied Geochemistry, 2011, 26(2): 249-255
- [15] 曹志洪, 周健民, 等. 中国土壤质量[M]. 北京: 科学出版社, 2008: 528-625
- [16] Zhao BZ, Zhang JB, Flury M, Zhu AN, Jiang QA, Bi JW. Groundwater contamination with  $\text{NO}_3\text{-N}$  in a wheat-corn cropping system in the north China plain[J]. Pedosphere, 2007, 17(6): 721-731
- [17] 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[J]. 土壤学报, 1998, 35(03): 367-375
- [18] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京: 中国农业科技出版社, 1999: 12-278
- [19] 中华人民共和国农业部. 土壤检测, 土壤总汞的测定[S].

- 北京: 中国标准出版社, 2006
- [20] 高键会, 赵良娟, 葛宝坤, 王伟. 密闭高压消化 ICP-MS 测定茶叶等植物样品中 15 种痕量稀土元素[J]. 中国卫生检验杂志, 2006, 16(5): 551-553
- [21] Wu Y, Wang SX, Streets DG, Hao JM, Chan M, Jiang JK. Trends in anthropogenic mercury emissions in China from 1995 to 2003[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(17): 5 312-5 318
- [22] Mauclair C, Layshock J, Carpi A. Quantifying the effect of humic matter on the emission of mercury from artificial soil surfaces[J]. *Applied Geochemistry*, 2008, 23(3): 594-601
- [23] Melamed R, Boas RCV. Phosphate-background electrolyte interaction affecting the transport of mercury through a Brazilian Oxisol[J]. *Science of the Total Environment*, 1998, 213(1/3): 151-156
- [24] Yin YF, Cai ZC. Equilibrium of organic matter in heavy fraction for three long-term experimental field soils in China[J]. *Pedosphere*, 2006, 16(2): 177-184
- [25] Jing YD, He ZL, Yang XE. Effects of pH, organic acids, and competitive cations on mercury desorption in soils[J]. *Chemosphere*, 2007, 69(10): 1 662-1 669
- [26] Yin YJ, Allen HE, Li YM, Huang CP, Sanders PF. Adsorption of mercury(II) by soil: Effects of pH, chloride, and organic matter[J]. *Journal of Environmental Quality*, 1996, 25(4): 837-844
- [27] Yang YK, Liang L, Wang DY. Effect of dissolved organic matter on adsorption and desorption of mercury by soils[J]. *Journal of Environmental Sciences-China*, 2008, 20(9): 1 097-1 102
- [28] Huang P, Zhang JB, Zhu AN, Zhang CZ. Acid and alkali buffer capacity of typical fluvio-aquic soil in Huang-Huai-Hai plain[J]. *Agricultural Sciences in China*, 2009, 8(11): 1 378-1 383
- [29] Zheng YM, Liu YR, Hu HQ, He JZ. Mercury in soils of three agricultural experimental stations with long-term fertilization in China[J]. *Chemosphere*, 2008, 72(9): 1 274-1 278

## Long-term Fertilization Impacts on Hg in A Typical Fluvo-aquic Soil

WANG Qing-yun<sup>1,2</sup>, ZHANG Jia-bao<sup>1\*</sup>, ZHAO Bing-zi<sup>1</sup>, DENG Xi-hai<sup>1</sup>, XIN Xiu-li<sup>1</sup>,  
CHEN Ji<sup>3</sup>, QIN Sheng-wu<sup>1</sup>

(1 *State Experimental Station of Agro-Ecosystem in Fengqiu, State Key Laboratory of Sustainable Agriculture (Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences), Nanjing 210008, China*; 2 *University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*; 3 *Suzhou Agrifood Testing and Environment Monitoring Station, Suzhou, Jiangsu 215011, China*)

**Abstract:** This experiment was conducted since 1989 to study soil Hg balance and transfer with soil depth under the influence of long-term fertilization. Hg contents of surface soils in different treatments increased first and then decreased, in an order of NPK NP PK OM+NPK (Half organic fertilizer + Half chemical fertilizer) > OM (Organic fertilizer) > NK CK (Control, no fertilization). Hg contents in some treatments were higher than the background value due to the use of phosphate fertilizer. Hg content in soil depth (0-40 cm) was affected more by long-term different fertilization than the underlying soil (40-60 cm). Hg transferred downwards mainly in soil and accumulated in subsurface soils (20-40 cm) continually, which may hide the ecological risk of Hg. Hg content in soil was mainly affected by phosphate and organic matter fertilizers as well as irrigation water, but less affected by nitrogenous or potassium fertilizers, and the use of phosphorus fertilizer was the major reason which caused the accumulation of Hg in soil.

**Key words:** Hg, Long-term Fertilization, Accumulation, Transfer