

近 20 年山东省典型农田土壤中重金属含量变化特征及积累速率估计^①

成杰民, 张丽娜

(山东师范大学人口·资源与环境学院, 济南 250014)

摘要:以山东省基本农田为研究对象,于 2009 年采集 60 个 0~20 cm 耕层土壤样本,分析了土壤中 Cu、Zn、Pb、Cd 有效态含量和全量,并与 1989 年调查资料比较,研究近 20 年山东省土壤重金属全量和有效态含量变化特征。结果表明:山东省农田土壤 Zn、Cu、Pb 全量均有样点超过国家土壤环境质量二级标准(GB15618-1995),其中有 28.78% 的样点 Cu 超标,5.26% 的样点 Zn 超标,8.00% 的样点 Pb 超标,所有调查样点均未发现 Cd 超标。近 20 年,山东省农田土壤中 Pb 全量变化幅度最大,与 1989 年相比,褐土区增加了 5.81 倍;Cd 全量在棕壤中变化幅度最小,仅增加了 1.33 倍。Zn、Cu、Pb、Cd 全量在 3 种土壤中变化幅度为:褐土>潮土>棕壤。与 1989 年相比,山东省农田土壤有效态 Cu 含量增加 1.22~1.70 倍,Zn 增加了 11.50~16.60 倍。山东省土壤重金属积累速率,褐土≈潮土>棕壤。Cu、Zn、Pb 的积累速率和年变化速率明显高于 20 世纪七八十年代太湖地区水稻土,Cd 的积累速率和年变化率远远低于太湖地区水稻土。

关键词:土壤;重金属;有效态;积累速率

中图分类号:X53

经济快速发展影响下的土壤环境质量变化成为土壤学及环境科学的研究热点^[1]。随着经济的高速发展,工业“三废”排放量逐年增加,土壤质量严重恶化已引起人们广泛的重视^[2]。1993 年调查结果显示,山东省 47 个县(区)中有 34 个农田土壤中重金属污染达到警戒级,5 个属于轻污染级,只有 6 个在安全级范围内^[3]。2004 年,南水北调东线引水工程流经的 18 个县(市),56 个乡镇两岸 10~20 km 范围内的 86 个农田土壤样品调查发现,27% 的 As,1.2% 的 Cu,14.0% 的 Pb,6.98% 的 Ni 处在轻污染范围内^[4]。小清河中下游表层土壤中 As、Se、Pb、Hg 元素含量明显高于底层^[5]。兖州矿区土壤中 Zn、Cu、Pb、Cd 4 种重金属元素的平均含量都超过了土壤背景值^[6]。2003 年藤蔚等^[7]对全省部分菜区 12 种蔬菜的调查表明:凡是在污染土壤环境中生长的蔬菜,重金属含量均超标,富集系数可达土壤的 3~6 倍。面对山东省土壤重金属污染问题日益严峻的形势,必须对山东省农田土壤污染现状、土壤环境质量变化特征及其时空变化规律等有较清楚的认识,以有目的地进行土壤环境管理和污染土壤修复。

本文以山东省基本农田为研究对象,于 2009 年调查了占山东省 90% 以上棕壤、褐土、潮土等主要土类,布设 60 个采样点,采集 0~20 cm 耕层土壤,分析了土壤中 Cu、Zn、Pb、Cd 全量和 Cu、Zn 有效态含量。与 1989 年调查资料比较,研究近 20 年山东省土壤重金属全量和有效态含量变化特征及重金属在土壤中累积速率。其目的是弄清山东省基本农田土壤重金属环境质量现状及其变化特征,为制定区域土壤环境质量标准、土壤重金属总量控制等提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

山东省地处 114°36′~122°43′E,34°22′~38°33′N 之间,土地总面积 15.7 万 km²,耕地面积 733.5 万 hm²。山东省主要土壤类型有棕壤、褐土、潮土和盐土等土壤类型。

棕壤主要分布在胶东半岛及鲁东南丘陵地区,泰山等山体也有存在。全省约有 27 715 km²,占土地总面积的 18.1%。土壤多呈中性反应,适于栽培多种粮

基金项目:国家自然科学基金项目(41171251)资助。

作者简介:成杰民(1958—),女,山东济南人,博士,教授,主要从事土壤污染修复研究。E-mail: jmchengcn@yahoo.com.cn

食作物和经济作物,是山东省主要的高产稳产农田。

褐土集中分布于鲁中南低山丘陵及胶济、津浦铁路两线的山麓平原地带。全省约有 36 070 km²,占土地总面积的 23.5%。pH 为中性至微碱性,是山东省主要粮食和蔬菜产区。

潮土集中分布在鲁西北和鲁西南黄泛平原,在山丘地区的河谷平原、滨海洼地也有分布。潮土是全省分布最广、面积最大的一种土壤,约 68 189 km²,占土地总面积的 44.1%。这类土壤质地适中,多含钙、磷、钾等矿质养分,是省内粮、棉重要生产区。棕壤、褐土、潮土累积占山东省土壤面积 85% 以上,是山东省主要土壤类型,也作为本文的主要研究对象。

1.2 土壤样品的采集

于 2009 年,采用全球定位系统进行全省范围内采样点的布设(图 1),共采集代表性土样 60 个(其中褐土 25 个,潮土 16 个,棕壤 19 个),采样时取农田耕层土壤(0~20 cm),土样经风干,磨细,过筛,备用。

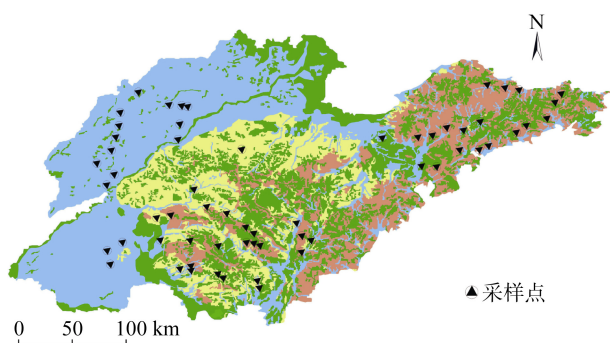


图 1 采样点分布图

Fig. 1 Distribution of sampling sites

1.3 分析方法

土壤中 Zn、Cu、Pb、Cd 全量采用王水-高氯酸消煮,火焰原子吸收分光光度计法测定(GB/T17138-1997)^[8]。

土壤中 Zn、Cu、Pb、Cd 有效态含量采用 DTPA(pH = 7.3)提取,石墨炉原子吸收分光光度计法测定^[9]。

1.4 数据处理

1.4.1 土壤重金属积累速率计算^[10] 土壤环境中重金属元素的积累速率:

$$k = (C_t - C_0) / t \quad (1)$$

式中: C_t 为 t 时间的土壤环境重金属元素的含量(mg/kg), C_0 为背景含量或变化起始时的含量, t 为变化所经历的时间(a), k 为土壤环境中重金属元素的积累速率(mg/(kg·a))。

土壤重金属相对变化率为:

$$A = k/C_0 \times 100\% \quad (2)$$

1.4.2 统计分析方法 本文中所涉及的数据的方差分析、显著性检验等皆采用 SPSS14.0 统计软件进行处理, Excel 软件进行图表制作。

2 结果与分析

2.1 山东省典型土壤重金属全量现状

由表 1 可知,土壤中 Cu 全量均值为:棕壤>褐土>潮土;Zn 和 Cd 全量均值为:褐土>潮土>棕壤;Pb 全量均值为:潮土>褐土>棕壤。土壤中 Cu、Zn、Pb、Cd 全量的最大值分别为 173.75、298.20、610.60 和 0.47 mg/kg。

褐土、潮土、棕壤 3 种土壤中分别有 12.00%、6.25%、10.53% 的样点 Cu 全量超过了国家《土壤环境质量标准》(GB15618-1995)二级标准。仅棕壤中 5.26% 的样点 Zn 全量,褐土中 8.00% 的样点 Pb 全量超标, Cd 全量均低于国家土壤二级标准(表 1)。

2.2 山东省土壤重金属有效态含量现状

土壤中 Cu 有效态均值为:棕壤>潮土>褐土, Zn 有效态均值为:棕壤>褐土>潮土, Pb 有效态均值为:潮土>褐土>棕壤。土壤中 Cu、Zn、Pb 有效态含量最大值分别为 5.71、8.17、6.43 mg/kg。Cd 有效态含量均低于检出限(0.05 mg/kg)(表 2)。

2.3 近 20 年山东省土壤重金属全量变化特征

土壤重金属全量调查结果与 1989 年研究结果比较发现(图 2):褐土、潮土、棕壤中 Cu 全量均值比 1989 年分别高了 2.66 倍、2.75 倍和 3.22 倍;Zn 分别高了 2.22 倍、2.21 倍和 1.49 倍;Pb 分别高了 5.81 倍、5.42 倍和 3.28 倍;Cd 分别增加了 5.81 倍、2.59 倍和 0.33 倍。虽然 3 种土壤中重金属全量均值低于国家二级标准,但是不难看出,近 20 年山东省土壤重金属全量明显升高,且变化最大的是褐土。说明近 20 年人类活动影响加剧土壤重金属积累。

2.4 近 20 年山东省土壤重金属有效态含量变化特征

2009 年褐土、潮土、棕壤中 Cu 有效态含量均值与 1989 年比较分别高了 1.55 倍、1.22 倍和 1.70 倍, Zn 分别高了 15.95 倍、16.60 倍和 11.50 倍。可以看出,近 20 年山东省土壤 Cu 有效态含量变化较小, Zn 有效态含量大幅度升高(图 3)。

土壤中 DTPA 提取态含量与总量之比为土壤元素的有效性指数^[12]。2009 年土壤 Cu 的有效性指数显著低于 1989 年。而褐土、潮土、棕壤 Zn 有效性指数分别增加了 7.19 倍、7.51 倍、7.74 倍(图 4)。说明 20 年来虽然土壤中 Cu 全量显著增加,但是土壤

表 1 农田土壤重金属全量统计值(mg/kg)
Table 1 Statistics of total contents of heavy metals in farmland soils

土壤	统计指标	Cu	Zn	Pb	Cd
褐土 (n = 25)	范围	10.90 ~ 173.75	43.30 ~ 298.20	13.85 ~ 610.60	0.09 ~ 0.47
	平均值 ± 标准差	62.81 ± 39.73	143.12 ± 88.45	130.21 ± 136.29	0.32 ± 0.10
	超标率(%)	12.00	0	8.00	0
潮土 (n = 16)	范围	3.35 ~ 129.75	31.85 ~ 297.90	32.60 ~ 300.10	0.13 ~ 0.44
	平均值 ± 标准差	62.53 ± 23.56	141.63 ± 110.58	140.76 ± 82.09	0.26 ± 0.08
	超标率(%)	6.25	0	0	0
棕壤 (n = 19)	范围	32.85 ~ 139.10	13.25 ~ 271.90	50.10 ~ 272.60	0.02 ~ 0.23
	平均值 ± 标准差	73.87 ± 24.46	85.93 ± 67.33	99.05 ± 54.25	0.08 ± 0.05
	超标率(%)	10.53	5.26	0	0
超标率合计(%)		28.78	5.26	8.00	0

注：以中华人民共和国《土壤环境质量标准》(GB15618-1995)中二级标准为评价标准，采用单项质量指数法 $P_i = C_i/C_{0i}$ 进行评价，当 $P_i > 1$ ，视为超标^[11]。

表 2 农田土壤重金属有效态含量统计值(mg/kg)
Table 2 Statistics of available contents of heavy metals in farmland soils

土壤	统计指标	Cu	Zn	Pb
褐土	范围	0.10 ~ 4.00	3.86 ~ 7.99	3.78 ~ 6.43
	平均值 ± 标准差	1.80 ± 1.32	6.63 ± 1.18	5.12 ± 1.25
潮土	范围	0.01 ~ 5.71	4.74 ~ 8.13	4.34 ~ 6.15
	平均值 ± 标准差	2.11 ± 1.55	6.24 ± 1.20	5.39 ± 0.69
棕壤	范围	1.75 ~ 4.84	0.18 ~ 8.17	3.79 ~ 4.29
	平均值 ± 标准差	3.12 ± 0.89	6.77 ± 6.89	4.05 ± 0.13

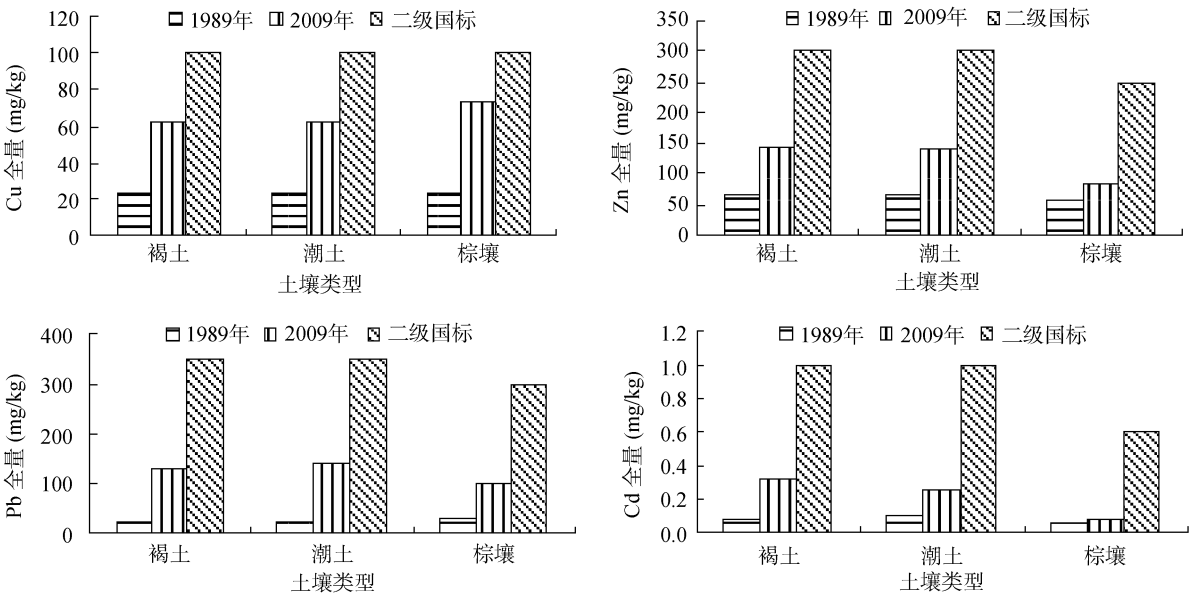


图 2 2009 年与 1989 年土壤中 Cu、Zn、Pb、Cd 全量平均值比较
Fig. 2 Comparison of average total contents of Cu, Zn, Pb and Cd in soils between 2009 and 1989

有效性并未增加；虽然 Zn 的全量增加幅度小于 Cu，但是土壤有效性指数则高于 Cu。有效性增加可提高植物可利用性，过高可增加生物毒性。

2.5 近 20 年山东省土壤重金属全量积累速率

积累速率(K)用来表征重金属元素在土壤中绝对

变化速率，年变化率为土壤中重金属相对变化速率，用来比较不同重金属元素的变化速率。3 种土壤积累速率(K)均为：Pb>Zn>Cu>Cd，除棕壤中 Cu 外，Cu、Zn、Pb、Cd 的积累速率(K)均为：褐土 ≈ 潮土>棕壤。说明重金属在褐土和潮土中的积累速率大于棕壤。在

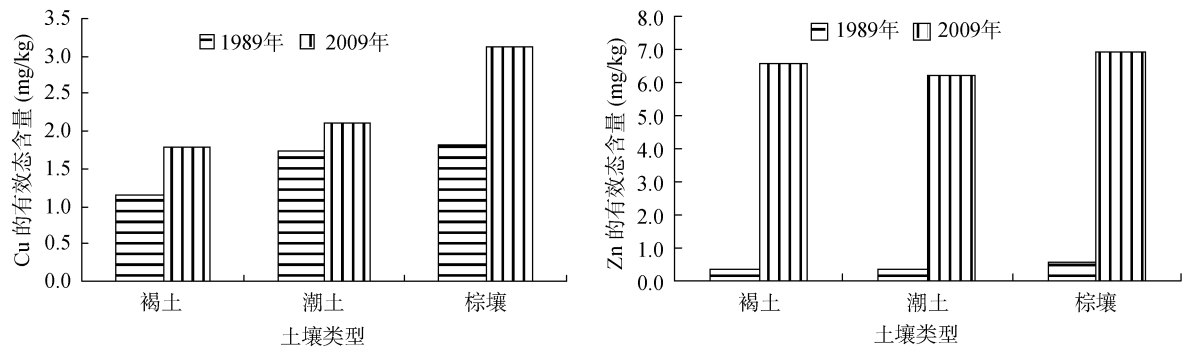


图 3 2009 年与 1989 年土壤中 Cu、Zn 有效态含量平均值比较
Fig. 3 Comparison of averagely available contents of Cu and Zn in soils between 2009 and 1989

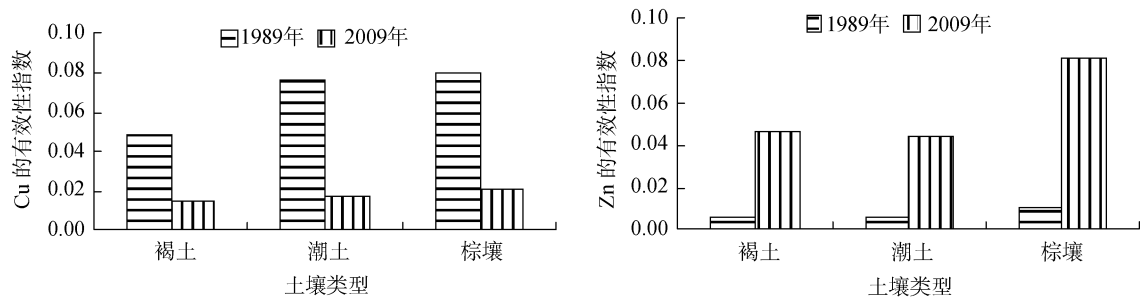


图 4 3 种土壤中 Cu 和 Zn 的有效性指数
Fig. 4 Availability indexes of Cu and Zn in Cinnamon soil, Fluvo-aquic soil and Brown soil

表 3 估计的农田耕层土壤中重金属全量积累速率(mg/(kg·a))
Table 3 Estimated accumulation rates of heavy metals in plough-layers of farmlands

土壤 类型	Cu		Zn		Pb		Cd	
	K	年变化(%)	K	年变化(%)	K	年变化(%)	K	年变化(%)
褐土	1.96	8.32	3.93	6.10	5.39	24.05	0.012	14.75
潮土	1.99	8.77	3.88	6.06	5.74	22.09	0.008	8.13
棕壤	2.54	11.09	1.41	2.43	3.44	11.39	0.001	1.55

褐土和潮土中年变化率： $Pb>Cd>Zn>Cu$ ，棕壤中 $Pb \approx Cu>Zn>Cd$ 。不论绝对变化速率和相对变化速率，褐土中 Pb 变化最大。虽然 Cd 的积累速率很低，但由于其原始含量(C_0)较低，年变化速率仅次于 Pb，高于 Cu、Zn，应引起足够的重视。

3 讨论

山东省典型农田土壤重金属环境质量状况基本良好，但是土壤中 Zn、Cu、Pb 全量均有样点超过国家《土壤环境质量标准》(GB15618-1995)中二级标准，且超标率 $Cu>Pb>Zn$ ，Cd 均无超标。重金属综合污染指数表明，有 20% 样点属于轻度污染，3.33% 的样点属于中度污染(表 1)。因本研究所调查区域是山东省示范区农田土壤，来自工业三废的污染影响较小。土壤重金属污染主要来自农业生产过程中过量使用农药、化肥^[13]。近年来的研究已证实了，鸡粪和

猪粪重金属超标以 Cu 和 Zn 为主，其中 Zn 的超标最为普遍^[14]。若将其作为肥料施入农田，也会带来一定的土壤重金属积累。

土壤中 Cu、Zn 两元素有效态含量增加，尤其是 Zn 的有效态含量急剧增加(图 3)，一方面与重金属积累有关，另一方面可能与长期过量施用化肥，导致土壤 pH 降低有关。2005 年，山东省招远市对 2 800 个农田、果园土壤样本调查发现，土壤 pH 与 1996 年相比降低了 1.2 个 pH 单位，与 1982 年相比降低 1.6 个 pH 单位^[15]。近 20 年，虽然土壤中 Zn 全量的增加低于 Cu(图 2)，但 Zn 的有效态含量增加明显高于 Cu(图 3)，还与重金属本身的特性有关。一般而言，土壤对 Cu 以专性吸附为主，而对 Zn 有部分非专性吸附^[16]，表现为土壤对 Cu 的吸附亲和力大于 Zn。土壤元素有效性指数从元素的活性强度清楚地指示土壤污染冲击^[12]。2009 年山东典型土壤 Cu 的有效性

指数显著低于 1989 年, 而 Zn 有效性指数比 1989 年增加 7 倍以上(图 4)。也就是说, 人类活动的冲击对土壤环境中有效态 Zn 含量的影响高于 Cu。

近 20 年山东省土壤 Cu、Zn、Pb 的积累速率和年变化速率明显高于 20 世纪七八十年代太湖地区水稻土, Cd 的积累速率和年变化率远远低于太湖地区水稻土(表 3)^[10]。土壤重金属积累速率与重金属的输入、输出有关, 工业、农业、交通污染等是主要输入途径。输出的途径有淋失、径流、植物吸收等, 主要取决于土壤理化性质、土地利用状况、农田耕作措施、环境条件等。太湖地区水稻土 pH 较低, 雨水充沛、复种指数高等因素, 可能使土壤重金属输出量较山东旱地土壤大。因此, 土壤中 Cu、Zn、Pb 积累速率和年变化率低于山东农田土壤。而太湖地区水稻土 Cd 的积累速率和年变化率高于山东农田土壤, 可能是因该地区的大气沉降的输送^[10]。

4 结论

(1) 山东省农田土壤 Zn、Cu、Pb 全量均有样点超过国家土壤环境质量二级标准, 其中有 28.78% 的样点 Cu 超标, 5.26% 的样点 Zn 超标, 8.00% 的样点 Pb 超标, 所有调查样点均无发现 Cd 超标。

(2) 近 20 年, 山东省农田土壤中 Pb 全量变化幅度最大, 与 1989 年相比, 褐土区增加了 5.81 倍; Cd 全量在棕壤中变化幅度最小, 仅增加了 1.33 倍; Zn、Cu、Pb、Cd 全量在 3 种土壤中变化幅度为: 褐土>潮土>棕壤。

(3) 与 1989 年相比, 山东省农田土壤有效态 Cu 含量增加 1.22~1.70 倍, Zn 增加了 11.50~16.60 倍。土壤 Cu 的有效性指数显著低于 1989 年。而褐土、潮土、棕壤 Zn 有效性指数分别增加了 7.19 倍、7.51 倍、7.74 倍。

(4) 山东省土壤重金属积累速率, 褐土=潮土>棕壤, Pb 全量是变化最大的。Cu、Zn、Pb 的积累速率和年变化速率明显高于 20 世纪七八十年代太湖地区水稻土, Cd 的积累速率和年变化率远远低于太湖地区水稻土。

参考文献:

[1] 万红友, 周生路, 赵其国. 苏南经济快速发展区土壤重

金属含量的空间变化研究[J]. 地理科学, 2005, 25(3): 329-335

- [2] 黄霞, 李廷轩, 余海英. 典型设施栽培土壤重金属含量变化及其风险评价[J]. 植物营养与肥料学报, 2010, 16(4): 833-839
- [3] 王文祥. 山东省耕地重金属元素污染状况及其评价[J]. 土壤, 1993, 25(6): 315-318
- [4] 汪军, 苗良, 李书海, 李红双. 南水北调东线引水工程山东境内农田土壤重金属元素现状评价[J]. 山东农业大学学报(自然科学版), 2004, 35(1): 59-64
- [5] 庞绪贵, 陶建玉, 李建华, 李秀章, 季顺乐. 山东省小清河中下游地区土壤地球化学特征[J]. 山东地质, 2002, 18(5): 44-49
- [6] 刘红侠, 王小英, 韩宝平. 兖州矿业集团鲍店矿区土壤重金属污染评价[J]. 能源环境保护, 2004, (18): 56-58
- [7] 藤蓓, 刘琪, 郭栋梁. 山东部分蔬菜产区 12 种蔬菜重金属含量的研究[J]. 食品研究与开发, 2003, 24(5): 87-88
- [8] 国家环境保护总局. 土壤质量铜、锌的测定火焰原子吸收分光光度(GB/T17138-1997)[S]. 北京: 中国标准出版社, 1998
- [9] 鲁如坤主编. 土壤农业化学分析方法[M]. 中国农业科技出版社, 2000.
- [10] 李恋卿, 潘根兴, 张平究, 成杰民, 栢秋华, 邱多生. 估计太湖地区水稻土表层土壤 10 年尺度的重金属元素积累速率[J]. 环境科学, 2002, 23(3): 119-123
- [11] 刘凤枝, 师荣光, 徐亚平, 蔡艳明, 刘铭, 战新华, 王跃华, 刘保峰, 赵玉洁, 郑向群. 农产品产地土壤环境质量适宜性评价研究[J]. 农业环境科学学报, 2007, 26(1): 6-14
- [12] 潘根兴, 高建芹, 刘世梁, 成杰民. 活化率指示苏南土壤环境中重金属污染冲击初探[J]. 南京农业大学学报, 1999, 22(2): 46-49
- [13] 王起超, 麻壮伟. 某些市售化肥的重金属含量水平及环境风险[J]. 农村生态环境, 2004, 20(2): 62-64
- [14] 刘荣乐, 李书田, 王秀斌, 王敏. 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
- [15] 赵全桂, 卢树昌, 吴德敏, 周海燕, 陈清. 施肥投入对遥远农田土壤酸化及养分变化的影响[J]. 中国农学通报, 2008, 24(1): 301-306
- [16] 王维君, 邵宗臣, 何群. 红壤黏粒对 Co、Cu、Pb 和 Zn 吸附亲和力的研究[J]. 土壤学报, 1995, 32(2): 167-178

Changes and Estimation of Accumulation Rates of Heavy Metals in Farmland Soils in Shandong in Recent 20 Years

CHENG Jie-min, ZHANG Li-na

(College of Population, Resources and Environment, Shandong Normal University, Jinan 250014, China)

Abstract: Taking the basic farmland of Shandong Province as the study target, heavy metal contents in 1989 and 2009 of the soils were measured and compared. The results indicated that the contents of total Cu, Zn and Pb in 28.78%, 5.26% and 8.00% of the samples were respectively higher than the 2nd standards of the Soil Environmental Quality Standards (GB15618-1995). The content of total Pb changed most which were increased by 5.81 times in cinnamon soil while total Cd changed least which only increased by 1.33 times in brown soil. The change ranges of total Zn, Cu, Pb and Cd were in an order of cinnamon soil>fluvo-aquic soil>brown soil. The contents of available Cu and Zn were increased by 1.22-1.70 times and 11.50-16.60 times respectively. The accumulation rates of heavy metals were in an order of cinnamon soil $\approx$ fluvo-aquic soil>brown soil. The accumulation rates and annual change rates of Cu, Zn and Pb were higher than those of paddy soil in Tai Lake region but that of Cd inversely.

Key words: Soil, Heavy metal, Availability, Accumulation rates