

陕西渭北苹果园土壤中汞、镉污染与分布特征研究

梁俊¹, 赵政阳¹, 樊明涛²

(1. 西北农林科技大学园艺学院, 杨凌 712100; 2. 西北农林科技大学食品科学与工程学院, 杨凌 712100)

摘要: 该文研究了陕西优势苹果产区果园土壤中汞和镉含量、污染情况、分布特征及对苹果绿色食品生产的影响。2003~2006 年在陕西全部 27 个苹果基地县 481 个代表苹果园, 每一果园采用“S”形法选取 20 个样点, 采集 0~40 cm 层土样, 分析了土壤中汞、镉含量。结果表明, 果园土壤受到汞、镉的轻度污染; 土壤中汞、镉频数分布为对数正态分布, 其含量适宜的表示方法为几何平均值, 汞, 0.051 mg/kg, 镉, 0.055 mg/kg; 土壤中汞、镉浓度与 pH 值相关性极显著, 在 pH 值 7.6~9.7 范围内, 土壤 pH 值越高越有利汞、镉的累积。果园土壤受到汞、镉的轻度污染, 对绿色食品苹果生产不存在威胁。

关键词: 果园土壤; 有害金属污染; 汞; 镉; 分布特征

中图分类号: X53

文献标识码: A

文章编号: 1002-6819(2008)-3-0209-05

梁俊, 赵政阳, 樊明涛. 陕西渭北苹果园土壤中汞、镉污染与分布特征研究[J]. 农业工程学报, 2008, 24(3): 209-213.

Liang Jun, Zhao Zhengyang, Fan Mingtao. Spatial distribution and pollution of mercury and cadmium in Weibei apple orchard soils of Shaanxi Province [J]. Transactions of the CSAE, 2008, 24(3): 209-213. (in Chinese with English abstract)

0 引言

近年来, 人们越来越清楚认识到重金属对土壤环境的污染, 更加关心其通过食物链影响人类健康, 从而导致慢性病, 如脆骨病、肺浮肿、肾功能缺陷、肝损害、贫血、高血压等^[1-3]。农业土壤中累积的重金属主要来自大气沉降和/或使用含重金属的灌溉污水、肥料、动植物有机肥和农药^[4,5], 因此现在世界各国都非常重视果园土壤重金属的研究和治理工作, 美国已将重金属元素监测纳入果园的营养管理^[6], Perkey H. 研究指出土耳其受重金属污染的土壤的镉浓度达到 3.3~8.9 mg/kg^[7], 中国台湾省部分工业区的重金属污染已经威胁到陆地生物^[8]。中国大陆果园镉、汞等重金属污染也不容乐观, 冯建国等^[9]对山东部分苹果园土壤的检测结果表明土壤镉、汞检出率达 100%, 超标率分别达 6.7% 和 11.1%。中国无公害食品和绿色食品产地环境条件均将土壤中包括汞、镉在内的重金属作了最大残留限量限制。

陕西是中国乃至世界最重要的优质苹果生产基地之一, 也愈来愈受到全球关注。陕西苹果园土壤镉、汞含量以前虽有报道^[10], 但由于取样范围小, 取样点少, 不

能完全代表整个陕西苹果园土壤的汞、镉浓度, 且汞、镉元素的分布特征及苹果园土壤是否受污染也未见报道。因此, 研究果园土壤重金属元素汞、镉含量及分布特征, 对于优化生产技术、采取有效措施减少污染、保护生态环境和提高果品质量安全性具有重要意义。本研究于 2003~2006 年连续 4 年对陕西省全部 27 个苹果生产基地县(占全省苹果园面积的 87% 以上)的 481 个代表苹果园土壤汞、镉元素含量进行了采样分析, 对结果进行了空间分布特征分析, 并依据中国和世界土壤背景值以及国家绿色食品产地环境技术条件要求对土壤质量进行了评价, 指出陕西苹果园土壤受到了汞、镉的污染, 但并不影响绿色食品苹果生产, 本研究为完善绿色食品苹果生产提供依据。

1 材料和方法

1.1 研究区域

研究区为陕西省 27 个苹果基地县, 采样范围为东经 106°46'~110°30', 北纬 34°23'~36°29', 此区域为典型的黄土高原半干旱地区, 是世界上唯一 7 项指标均符合优质苹果生产条件的地区。采样果园土壤 pH 值 7.6~9.7, 以黄绵土为主, 此外还有少量黄壤土、黄土、黑垆土等。

1.2 样品采集和分析

2003~2006 年, 根据各基地县栽植苹果面积的大小和在国内外的影响力, 每县选择 4~45 个果园不等, 共选择 481 个果园进行采样。每个果园以“S”形法定选 20 个点取 0~40 cm 土壤, 混合后作为 1 个样品。样品经风

收稿日期: 2007-01-10 修订日期: 2007-07-23

基金项目: 国家“十一五”科技支撑计划项目(2006BAK02A24); 陕西省重大科技创新计划项目(2006ZKC(-)05-01)

作者简介: 梁俊(1963-), 男, 陕西西安人, 副教授, 博士研究生, 主要从事苹果品质改良与质量安全研究工作。杨凌 西北农林科技大学园艺学院, 712100。Email: jliang@nwsuaf.edu.cn

干, 去除砂砾和植物残体, 用木棒压磨揉碎, 过 2 mm 尼龙筛, 取 200 g 用玛瑙钵研磨至过 0.15 mm 筛, 并充分混匀, 作为分析用样品。镉的测定根据 EPA 3050B 法消化^[11], 原子吸收光谱分析, 汞的测定用 EPA1631 法消化^[12], 原子荧光光谱分析。分析过程加标样进行质量控制。

2 结果和分析

2.1 土壤重金属汞、镉浓度和污染情况

由于土壤对重金属元素有较强的吸附保持能力, 在碱性土壤中尤其如此, 由各种污染途径带入土壤的重金属首先且大部分聚集在近地表土壤中^[13]。苹果生长的根系较多分布在 20~40 cm 土层中, 因此研究果园 0~40 cm 土层的汞、镉浓度更能反映其对苹果生长和果实安全性的潜在影响。陕西苹果园土壤汞、镉含量的统计结果见表 1。表中采用算术平均值、算术平均值的变异系数、几何平均值和中值来表征土壤中汞、镉元素浓度的整体水平。几种表示方法相比, 出现了较大的偏差, 这是由于重金属的概率分布特征所造成的^[14], 表中汞和镉的算术平均值的变异系数较大印证了这一点。本结果与我们以前的结果^[10]相比, 差异较大, 说明各苹果园间汞、镉含

量水平差异较大, 这是因为以前的结果只涉及 8 个县的 86 个果园, 本研究涉及到陕西全部 27 个苹果基地县的 481 个果园, 结果更能反映陕西渭北苹果园的汞、镉含量水平。

变异系数是反映统计数据波动特征的参数, 在一定程度上可以描述相关元素污染状况的空间分布特征, 表中汞和镉的变异系数较大, 分别达到了 71.2% 和 56.5%, 说明汞和镉在陕西渭北各地苹果园土壤中分布不均匀, 区域变幅较大, 在一定程度上揭示了陕西苹果园土壤受到了汞和镉的污染。

为比较研究区内重金属富集状况, 表 1 中同时列出了重金属元素的中国和世界背景值^[15], 因资料为算术平均值, 这里也用算术平均值作比较。从表 1 中可以看出, 陕西苹果园土壤汞、镉算术平均值含量分别为 0.059 mg/kg 和 0.108 mg/kg, 远低于山东苹果园汞 (0.151 mg/kg)、镉 (0.233 mg/kg) 浓度^[9], 但分别比中国背景值 0.044 mg/kg 和 0.084 mg/kg 高 34.1% 和 28.6%, 比世界背景值 0.01 mg/kg 和 0.06 mg/kg 高 490% 和 80%。与中国和世界土壤背景值相比也说明陕西苹果园土壤受到了汞和镉的污染。

表 1 陕西苹果园土壤汞、镉元素浓度的统计结果

Table 1 Statistic results of mercury and cadmium concentrations in the apple orchard soils of Shaanxi Province

项目	最小值 /mg · kg ⁻¹	最大值 /mg · kg ⁻¹	算术平均值 /mg · kg ⁻¹	变异系数 /%	几何平均值 /mg · kg ⁻¹	中值 /mg · kg ⁻¹	中国背景值 ^[15] /mg · kg ⁻¹	世界背景值 ^[15] /mg · kg ⁻¹
PH 值	7.60	9.69	8.31a	2.89	8.30	8.33	--	--
Hg	0.0009	0.311	0.059A	71.19	0.051	0.048	0.044B	0.01C
Cd	0.001	0.27	0.108A	56.48	0.055	0.110	0.084B	0.06C

注: 表中字母为 SAS 描述性统计算术平均值的差异显著性, 小写字母为差异显著 (5%), 大写字母为差异极显著 (1%)。

2.2 土壤中汞、镉元素污染指数和土壤污染评价

污染指数指污染物的浓度与最大残留限量的比值, 参照文献[16]计算土壤污染指数, 最大残留限量选用国家绿色食品产地环境技术条件中对土壤的限定值。按国家绿色食品生产对土壤环境要求评价的采样苹果园土壤汞、镉元素污染指数列于表 2。结果表明, 土壤中汞、镉的污染指数均很低, 汞、镉污染指数 >0.5 的果园比率分别为 2.7% 和 7.1%, 因此对生产安全级别较高的绿色食品苹果而言, 土壤中的汞、镉不构成威胁。此结果与

根据变异系数和与中国、世界背景值比较后得到的陕西苹果园土壤受到了汞和镉的污染结论不同, 这是因为绿色食品生产技术条件中土壤重金属元素最大限量的设置只考虑了能够确保该土壤上生产的食品 (而非仅指苹果) 达到一个较高的安全层次, 而没有考虑不同植物对重金属元素吸收的差异, 更没有考虑环境背景值。表 2 中, 土壤汞、镉污染指数大于整个 481 个果园土壤平均污染指数的苹果园分别占 38.3% 和 55.9%, 说明果园土壤镉的污染较汞的污染更集中、更严重。

表 2 陕西苹果园土壤汞、镉污染情况评价

Table 2 Evaluation of mercury and cadmium pollution in the apple orchard soils of Shaanxi Province

项目	最大限量 /mg · kg ⁻¹	最小污染指数	最大污染指数	平均污染指数	污染指数>0.5 的 样品数比率 /%	污染指数>平均污染指数 的样品比率 /%
Hg	0.35	0.00257	0.889	0.169	2.70	38.25
Cd	0.40	0.00250	0.675	0.270	7.07	55.93

注: 污染指数=污染物浓度/最大允许残留限量。

2.3 土壤中汞、镉元素浓度频度分布

土壤中汞、镉元素浓度是一个表征该元素含量集中分布的特征值，而不是一个具体的数值^[15]，采用几何平均值能够更好的体现重金属元素含量和土壤 pH 分布的集中趋势^[17, 18]，因此，我们采用土壤元素几何平均值来表征相应土壤元素含量。从表 1 可以看出，陕西渭北苹果园土壤汞、镉含量的几何平均值分别为 0.051 mg/kg 和 0.055 mg/kg。

图 1 是研究区的土壤汞、镉元素浓度、pH 值及其对数转换值的频数分布图。从图 1 中可以看出，除测定果园土壤 pH 值分布基本符合正态分布以外，不同土壤汞、镉浓度分布不符合正态分布，但对数转换后，经正态分布检验均基本符合正态分布，因而用几何平均值作比较较简单、切合实际^[18]。同时计算测定土壤重金属含量 5%、95% 统计量分别为：Hg, 0.013 mg/kg 和 0.194 mg/kg;

Cd, 0.001 mg/kg 和 0.200 mg/kg; 土壤 pH 值 5%、95% 统计量为 7.89 和 8.70。峰值用来衡量数据分布起伏变化，以正态分布为基准，比其平缓时值为正，反之则为负；偏斜度用来衡量数据峰值偏移的指数，根据峰值在均值左侧或者右侧分别为正值或负值。从图 1 中可以看出土壤中汞、镉含量均不符合正态分布，且原始数据的峰值和偏斜度较高，说明汞数据概率分布为平缓、左偏，镉概率分布为右偏，但对数转换后，汞、镉均较好符合正态分布。镉由于在 62 个样品中未检出，统计时土壤镉含量值按方法检出限的一半进行赋值统计，因此，有 62 个数据将集中在一点，故其土壤浓度及其对数转换浓度的频数分数分布图比较特殊，即第一个点分布较集中。以上结果反映了由于土壤农业耕作，使很多果园的汞、镉含量大大超过了原始自然水平^[15]。

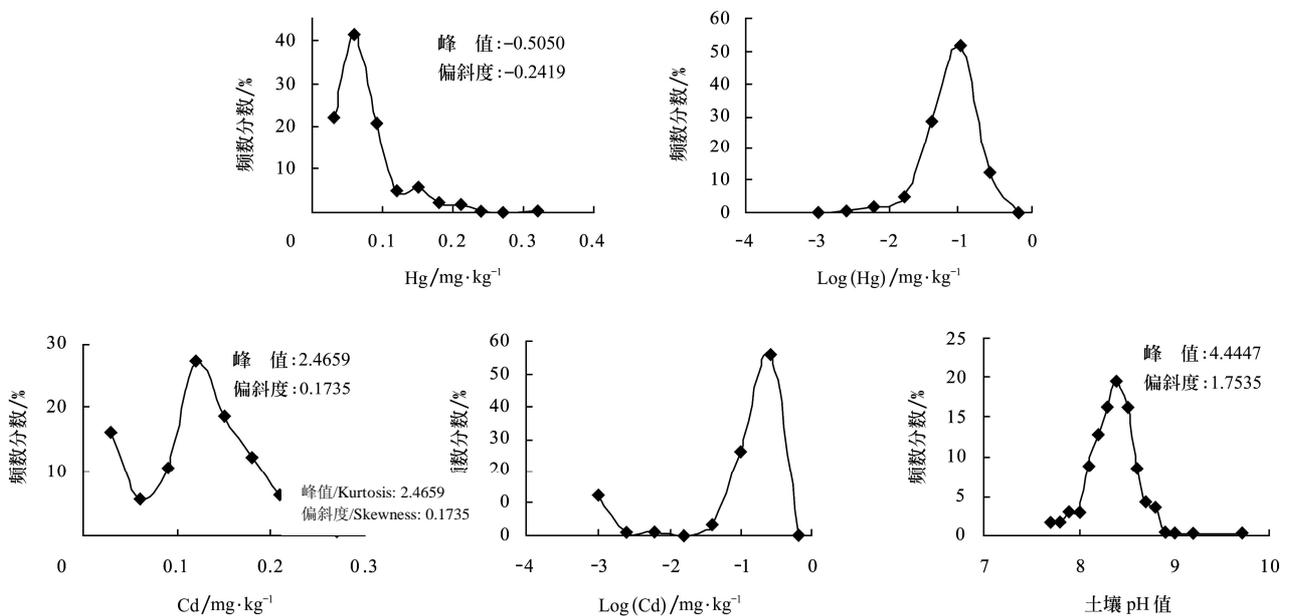


图 1 陕西渭北苹果园土壤 pH 值和汞、镉浓度及其对数转换浓度的频数分数分布图
Fig. 1 Frequency fraction distributions of soil pH value, mercury and cadmium concentrations and their logarithmic transformed values in the Weibei apple orchard soils of Shaanxi Province

2.4 土壤中汞、镉元素浓度、pH 值相互间的相关性

采用 SAS 软件分析了陕西渭北苹果园土壤 pH 值、土壤汞、镉浓度之间的相关关系，相关系数和差异水平，见表 3。结果显示，土壤中汞、镉浓度与 pH 值相关性较强，且均达到极显著差异 ($\alpha=0.01$)，pH 值与汞相关性很高，达 0.95，说明在测定的苹果园土壤 pH 值 (7.6~ 9.7) 范围内，土壤 pH 值越高越有利汞和镉的累积，这是因为在该 pH 范围，土壤有机质对镉的吸附率随 pH 值增高而增加^[19]，碱性土壤中汞的存在可能主要是腐植酸结合态 (HAs-Hg)，其随 pH 值增高，结合能力增强。重金属元素之间镉与汞正相关性较强 (相关系数为 0.59)，说明农业生产可能同时带入二者对土壤的污染机会较大，这种

带入很大可能性来自使用含镉、汞的磷肥和/或部分农药、叶面肥。

表 3 陕西苹果园土壤镉、汞浓度、pH 值之间的相关性
Table 3 Correlation analysis of cadmium, mercury concentrations and pH value in the apple orchards oils of Shaanxi Province

相关性	Hg	Cd
Cd	0.5945**	
pH 值	0.9511**	0.4510**

注：表中**为 SAS 分析相关极显著 ($P<0.01$)。

3 结论与讨论

与中国和世界土壤汞、镉背景值相比，陕西苹果园

土壤中汞、镉浓度比中国背景值分别高 34.1% 和 28.6%，比世界背景值分别高 490% 和 80%，陕西苹果园土壤受到汞、镉的轻度污染。汞和镉因污染指数大于 0.5 的果园仅分别占全部监测果园的 2.7% 和 7.1%，因而就土壤本身条件而言其对绿色食品苹果生产尚不存在威胁。

土壤中汞、镉的污染主要与农业生产投入品的使用有关，并不是来自工业污染，因为陕西苹果产区处于陕西渭北，属于欠发达地区，工业极少。部分果园土壤汞、镉浓度较高与果农曾使用含镉、汞的磷肥和曾经使用的农药、叶面肥等有关。

大部分有害元素对土壤的污染一般在表层（20±20）cm 范围，本研究采样深度为苹果根系集中区 0~40 cm 范围以内，研究结果更能反映苹果园土壤有害元素浓度的实际值。植物组织和根茎只能富集少量重金属^[20]，杂草和树叶、修剪通常并不从果园带走，其又会回到果园表层土；果实只含有少量重金属，从果园带走的量也非常有限，因此苹果生产中应规范农业投入品，以防止土壤重金属的持续增加。

反映数据均值的整体特征水平可用算术平均值、几何平均值、中值等。算术平均值易受过大或者过小的偏离值的影响而不稳健，只适合数据为正态分布的情况；中值虽然稳健但不对称，会丢失部分信息；几何平均值更适合数据为对数正态分布的情况^[14]，作者对果园土壤汞、镉含量和土壤 pH 值的研究结果进一步证实了上述统计分析理论。土壤中有害元素含量适宜的表示方法为几何平均值，陕西苹果园土壤中汞、镉浓度、土壤 pH 值频数分布规律符合对数正态分布。土壤中汞、镉元素浓度与土壤 pH 值有较强的相关性，在 pH 值 7.6~9.7 范围内，土壤 pH 越高越有利汞、镉的累积。

[参 考 文 献]

- [1] Nordberg G F. Health hazards of environmental cadmium pollution[J]. *Ambio*, 1974, 3: 51—65.
- [2] Nath R, Prasad R, Palinal V K, et al. Molecular basis of cadmium toxicity[J]. *Progr Food Nutr Sci*, 1984, 8: 109—163.
- [3] Staessen J A, Roels H A, Emelianov D, et al. Environmental exposure to cadmium, forearm bone density and risk of fractures: Prospective population study[J]. *Lancet*, 1999, 353: 1140—1144.
- [4] Ryan J A, Pahren H R, Lucas J B. Controlling cadmium in the human food chain – A review and rationale based on health effects[J]. *Environ Res*, 1982, 28: 251—302.
- [5] Adams M L, Zhao F J, McGrath S P, et al. Prediction cadmium concentrations in wheat and barley grain using soil properties[J]. *J Environ Qual*, 2004, 33: 532—541.
- [6] Peryea F J. Heavy metal contamination in deciduous tree fruit orchards: implications for mineral nutrient management[J]. *Acta Hort*, 2001, 564: 31—39.
- [7] Perky H. Heavy metal pollution assessment in sediments of the Izmit bay, Turkey[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2006, 123: 219—231
- [8] Hsu M J, Selvaraj K, Agoramoorthy G. Taiwan's industrial heavy metal pollution threatens terrestrial biota[J]. *Environmental Pollution*, 2006, 143(2): 327—334.
- [9] 冯建国, 陶训, 张安盛, 等. 苹果园农药和重金属污染及其治理对策[J]. *中国农学通报*, 1998, 14(3): 29—31.
- [10] 张林森, 梁俊, 武春林, 等. 陕西苹果园土壤重金属含量水平及其评价[J]. *果树学报*, 2004, 21(2): 103—105.
- [11] United States Environmental Protection Agency (USEPA). Method 3050B: Acid digestion of sediments, sludges and soils (Revision 2). USEPA, 1996 or <http://www.epa.gov/SW-846/pdfs/3050b.pdf>.
- [12] <http://www.epa.gov/waterscience/methods/1631e.pdf>.
- [13] Rovinsky F Y, Afanasjev M I, Burtseva L V, et al. Background environmental pollution of the Eurasian continent[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 1982, 2: 379—386.
- [14] 夏学齐, 陈骏, 廖启林, 等. 南京地区表土镉汞铅含量的空间统计分析[J]. *地球化学*, 2005, 35(1): 95—102.
- [15] 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: 330—382.
- [16] 梁俊, 赵政阳. 无公害苹果生产基地环境质量评价方法[J]. *西北农业学报*, 2003, 12(4): 128—131.
- [17] Ma L Q, Tan F, Harris W G. Concentration and distribution of eleven metals in Florida soils[J]. *Journal of Environmental Quality*, 1997, 26: 769—775.
- [18] 陈同斌, 郑袁明, 陈煌, 等. 北京市土壤重金属含量背景值的系统研究[J]. *环境科学*, 2004, 25(1): 117—121.
- [19] 张连中, 路克国, 王宏伟, 等. 重金属和生物有机肥对苹果根区土壤微生物的影响[J]. *水土保持学报*, 2005, 19(2): 92—95.

Spatial distribution and pollution of mercury and cadmium in Weibei apple orchard soils of Shaanxi Province

Liang Jun¹, Zhao Zhenyang¹, Fan Mingtao²

(1. Horticulture College, Northwest A & F University, Yangling 712100, China;

2. College of Food Science and Engineering, Northwest A & F University, Yangling 712100, China)

Abstract: The influences of the concentrations, pollution, spatial distribution of mercury and cadmium in apple orchard soils of Shaanxi Province on the production of green eatable apple were investigated. The 481 apple orchards were chosen from all 27 apple bases of Shaanxi Province from 2003 to 2006. The 20 sampling sites were selected using “S” method in each orchard, and the soil specimens at 0 cm to 40 cm deep were collected for the concentration analysis of mercury and cadmium. The experimental results indicated that the soils of orchard were slightly polluted by mercury and cadmium. The frequency fraction distributions of mercury and cadmium in soils were logarithm normal school. The appropriate expression methods of their concentrations were geometric mean values. The concentrations of mercury and cadmium were 0.051 mg/kg and 0.055 mg/kg, respectively. The concentrations of mercury and cadmium in soils were influenced by the pH value of the soil. In the range of pH 7.6~9.7, the concentrations increased with the increase of soil pH value. The soils were slightly polluted by mercury and cadmium, which did not do harm to the production of green eatable apple.

Key words: orchard soil; harmful metal pollution; mercury; cadmium; spatial distribution