

果园土壤铜污染状况及其对作物生长的影响

单正军¹, 王连生¹, 蔡道基², 朱忠林², 石利利²

(1. 南京大学环境学院, 江苏 南京 210093; 2. 国家环境保护总局南京环境科学研究所, 江苏 南京 210042)

摘 要: 调查了由于长期使用铜制剂农药波尔多液, 铜在果园土壤中的残留积累状况; 并用采自果园的铜污染土壤进行盆栽试验, 研究了铜对作物的危害影响。结果表明, 一些果园地区由于长期使用波尔多液, 土壤铜含量严重超标。果园土壤一旦遭受铜污染, 将造成持久性影响, 因此建议要逐步限制或禁止使用波尔多液, 用新型农药代替波尔多液。

关键词: 铜制剂农药; 果园; 铜污染; 防治对策

中图分类号: S131.2 文献标识码: A 文章编号: 1000 - 0267(2002)02 -

Pollution of Copper in Orchard Soil and It's Effects on Plant Growth

SHAN Zheng-jun¹, WANG Lian-sheng¹, CAI Dao-ji², ZHU Zhong-lin², SHI Li-li²

(1. Department of Environment Sciences, Nanjing University, Nanjing 210093, P. R. China;

2. Nanjing Institute of Environmental Sciences, SEPA, Nanjing 210042, P. R. China)

Abstract: Residues of copper in an orchard soil were surveyed where cupric pesticides had been applied for a long period, and effects of plant growth by copper in the polluted soils are also evaluated in the present study. The results showed that many orchard soils had been polluted by cupric pesticides, in some cases, the contents of copper were even higher than that of official standard. It is suggested that cupric pesticides be confined or prohibited use according to our investigation.

Keywords: copper pesticide; orchard; copper residue in soil

波尔多液作为杀菌剂使用已有好多年的历史, 但铜属于无机元素, 在环境中不降解, 长期使用易在土壤中积累, 对生态环境造成一定的危害影响^[1,2]。为了防止铜制剂农药对生态环境的污染, 本文通过对长期使用波尔多液果园土壤铜污染状况的调查, 并研究果园污染土壤对作物生长的危害影响, 为安全合理使用农药提供科学依据。

1 试验方法

1.1 果园土壤污染调查

江苏徐州大沙河苹果园、山东莱阳、即墨等地的苹果园与梨园及浙江黄岩与江苏吴县西山柑桔园均是老果园, 使用波尔多液的历史较长。用多点采样法, 采集果园 0—15 cm 的表层土壤。与此同时, 采集果园附近土壤性质相同、未施过波尔多液的农田土壤作对照, 并采集一些不同深度的剖面土壤, 以调查铜在土壤中的移动特性。

1.2 果园污染土壤对作物生长影响

选用江苏徐州大沙河使用波尔多液已有 30 年历

史的果园污染土壤(含铜量 126.1 mg · kg⁻¹)、与未施用过波尔多液的对照土壤(含铜量 11.0 mg · kg⁻¹)、另加一组对照土壤添加 60 mg · kg⁻¹ 硫酸铜溶液的土壤(以铜含量计), 用此 3 种土壤进行铜对作物的影响试验。

供试的 3 组土壤均先经风干、磨细、混匀, 再分别装盆。每盆 5 kg 土壤, 每组处理分别种植小青菜、胡萝卜、小麦, 重复 4 次。在温室条件下进行盆栽试验。小麦于 1998 年 10 月 25 日播种, 1999 年 5 月 9 日收获; 胡萝卜于 1998 年 10 月 25 日播种, 1999 年 3 月 23 日收获; 小青菜于 1998 年 10 月 30 日播种, 同年 12 月 29 日收获。种植期间各处理均按常规管理, 并观察对作物生长的影响。收获时采集各处理植株样品, 经风干、粉碎后用 1:3 HCl - HNO₃ 消化, 用原子吸收分光光度法测定铜含量。

2 研究结果与讨论

2.1 果园土壤铜污染现状调查

铜在土壤中的存在形态与生物活性的大小及与土壤性质有关, 特别与土壤的酸碱度关系更为密切。我国制定的“土壤环境质量标准”^[3](见表 1), pH 小

于 6.5 的酸性果园土壤铜的二级环境标准为 150 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, pH 大于 6.5 的偏碱性果园土壤铜的二级环境标准为 200 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 农田偏酸性土壤铜的二级环境标准为 50 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 偏碱性土壤为 100 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。据此, 本调查地区的土壤, 除江苏徐州大沙河果园的土壤 pH 为 8.57, 属偏碱性土壤外, 其它均是偏酸性土壤(见表 2)。

表 1 土壤铜环境质量标准(GB 15618—1995)($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)
Table 1 Environmental quality standard of copper in soil($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)

土地	一级	二级		三级	
	自然背景值	<6.5	6.5—7.5	>7.5	>6.5
农田等≤	35	50	100	100	400
果园≤	—	150	200	200	400

表 2 果园土壤基本性质
Table 2 Physical and chemical properties of orchard soil studied

采样地点	pH	阳离子交换量 / $\text{cmol}(+) \cdot \text{kg}^{-1}$	有机质 / $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$	质地
江苏徐州	8.57	4.74	8.3	砂壤
山东即墨	6.39	19.60	10.8	中壤
山东莱阳	6.21	5.38	10.6	砂壤
浙江黄岩	5.84	15.92	32.7	重壤

江苏徐州大沙河果园位于黄河故道, 从 20 世纪 50 年代末期开始开发, 该果园从 20 世纪 60 年代开始施用波尔多液, 施用历史久, 施用量大, 每年在苹果树上施用波尔多液 3—5 次, 梨树 2—3 次, 特别是一些老果园, 树冠大, 喷施药液量更大。在大沙河果园根据树龄的长短采集了 30 个果园土壤和 15 个非果园对照土壤, 分析结果表明(见表 3), 该果园土壤铜的背景值在 7.9—11.8 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 之间, 而果园土壤的铜含量为 31.3—482.5 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 平均为 89.4 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,

其中有 6.7% 的土壤超过了土壤铜的二级标准 (200 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)。果园土壤中铜的平均含量已超过对照土壤值近十倍。果园种植历史与土壤铜含量差异较大, 15 个采自 1959 年种植的老果园土壤, 铜含量在 50.1—482.5 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 之间, 平均为 128.34 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 其中有 2 个超过 200 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的标准; 另 15 个土样是 1983 年种植的果园, 土壤铜含量在 31.3—93.0 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 之间, 平均为 50.4 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。显然, 果园土壤的铜污染与波尔多液施用年限有关。

山东即墨苹果园种植苹果与施用波尔多液的历史已有二三十年之久。从即墨采集的 9 个未施用过波尔多液的对照土壤, 其值在 15.5—56.8 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 之间, 平均为 34.4 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。12 个果园土壤中铜的含量在 35.5—150.6 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 之间, 平均为 99.6 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 其中有 8.3% 土壤超过了土壤铜的二级标准 150 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的水平, 果园土壤中的平均铜含量超过对照土壤近 3 倍。

莱阳苹果园对照土壤铜含量为 27.5—35.8 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 平均为 32.7 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; , 7 个苹果园土壤的铜含量为 82.4 ~ 141.0 mg/kg , 平均为 119.7 mg/kg , 比对照土壤铜高 3.7 倍, 尚未发现超标现象。采集山东莱阳梨园的 4 个对照土壤, 铜含量在 12.9—15.0 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 之间, 平均为 13.8 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; 果园土壤中的铜含量在 17.3—27.3 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 之间, 平均为 22.4 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 仅比对照土壤铜高 1.6 倍。

浙江黄岩桔园 7 个对照土壤铜含量为 21.79—32.9 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 平均为 26.9 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; 果园 22 个土壤的铜含量在 87.0—195.6 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 之间, 平均为 141.9 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 有 45.5% 的样本超过土壤铜二级环

表 3 果园土壤铜污染状况调查结果
Table 3 Survey of contamination status of copper in the orchard soil

果园	采样地点		样本数	平均铜含量 / $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	含铜范围 / $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	铜含量($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)分档(%)				超标率* /%
						<50	0—150	50—200	>200	
苹果	江苏大沙河	对照	15	10.1	7.9—11.8	100	—	—	—	—
		果园	30	89.4	31.3—482.5	30	63.3	—	6.7	6.7
	山东即墨	对照	9	34.4	15.5—56.8	100	—	—	—	—
		果园	12	99.6	35.5—150.6	8.3	83.4	8.3	—	8.3
	山东莱阳	对照	3	32.7	27.5—35.8	100	—	—	—	—
		果园	7	119.7	82.6—141.0	—	100	—	—	—
梨	山东莱阳	对照	4	13.8	12.9—15.0	100	—	—	—	—
		果园	5	22.4	17.3—27.3	100	—	—	—	—
柑桔	浙江黄岩	对照	7	26.9	21.7—32.9	100	—	—	—	—
		果园	22	141.9	87.0—195.6	—	54.5	41.0	4.5	45.5
	江苏吴县	对照	5	21.3	18.6—24.5	100	—	—	—	—
		果园	12	23.4	21.3—32.1	100	—	—	—	—

注: 碱性土壤二级标准为 200 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 酸性土壤二级标准为 150 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

境标准 150 mg · kg⁻¹ 的水平。

江苏吴县柑桔园测定结果表明,当地对照土壤铜为 18.6—24.5 mg · kg⁻¹, 平均为 21.3 mg · kg⁻¹, 果园土壤中的铜含量为 21.3—32.1 mg · kg⁻¹, 平均为 23.4 mg · kg⁻¹, 与对照值接近, 铜在该果园中的累积量不高。

为进一步了解积累在果园土壤中铜的分布情况, 在果园中采集了 4 个不同深度的土壤剖面, 分析铜在土壤剖面中的分布。结果表明 (见表 4), 施入果园的无机铜, 几乎都集中在 0—30 cm 的土壤, 30 cm 以下土壤铜含量与当地土壤中铜的背景值相当, 说明土壤对铜离子的固定能力很强, 无向下移动的迹象。这与黄岩果园土壤铜含量检测结果较高现象相一致。

表 4 铜在果园土壤剖面中的分布			
Table 4 Distribution of copper in the soil profile studied			
剖面编号	采样地点	土壤深度/cm	土壤铜浓度/mg · kg ⁻¹
剖面 1	江苏大沙河	0—30	46.4
		30—60	10.2
		60—90	9.2
剖面 2	江苏大沙河	0—30	55.8
		30—60	11.8
		60—90	9.6
剖面 3	山东即墨	0—30	55.1
		30—60	15.5
剖面 4	山东莱阳	0—30	82.6
		30—60	27.5

2.2 铜污染土壤对作物生长的影响

用江苏大沙河果园铜污染土壤 (含铜量 126.1 mg · kg⁻¹)、对照土壤 (含铜量 11.0 mg · kg⁻¹)、对照土壤均匀添加硫酸铜 (添加后的含铜量 69.29 mg · kg⁻¹) 等 3 种土壤, 分别种植小白菜、胡萝卜和小麦, 研究铜污染土壤对供试作物生长与铜对作物污染的影响。

试验结果 (表 5) 表明, 种植在果园铜污染土壤与加铜土壤上的生长明显受抑制, 均表现为植株矮小, 叶片向旁侧生长, 叶色发黄等症状, 到收获时, 果园污

表 5 铜污染土壤对作物生长的影响				
Table 5 Effect of crop growth in the copper contaminated soil				
作物	项目	对照	土壤加铜	果园土壤
小白菜	鲜重/g · 盆 ⁻¹	50.5	45.8	31.5 (− 37.6)
胡萝卜	株高/cm	28.0	24.0	27.1 (− 3.2)
	地上部鲜重/g · 盆 ⁻¹	58.2	31.8	58.8 (+ 1.0)
	地下部鲜重/g · 盆 ⁻¹	66.7	53.6	74.4 (+ 11.5)
小麦	株高/cm	66.7	65.4	58.2 (− 12.7)
	麦粒/g · 盆 ⁻¹	41.2	39.7	31.2 (− 24.3)
	千粒重/g	49.3	47.0	42.6 (− 13.6)

注: 结果为各处理 4 次重复的平均值, 括号内为与对照增减的百分数。

染土壤小青菜鲜重与对照土壤相比下降 37.6%。土壤铜污染, 明显对胡萝卜生长产生影响, 处理组株高明显比对照组要低, 加铜土壤与对照土壤株高下降 14.2%, 而果园土壤与对照土壤的株高下降 3.2%, 加铜土壤处理比果园铜污染土壤组抑制作用更严重, 这与土壤中不同形态的铜对胡萝卜反应的缘故。铜对小麦生长的影响, 在两组污染土壤中均表现为植株变矮, 麦粒产量降低, 千粒重变轻等。

作物中铜残留量的分析结果表明 (表 6), 对照土壤小青菜的铜含量不到 1 mg · kg⁻¹, 而栽种在两种污染土壤中小青菜的铜含量均为 6.39 mg · kg⁻¹, 接近铜的食品卫生标准 10 mg · kg⁻¹ 的水平^[4]。土壤铜污染对小麦的影响, 在苗期, 麦苗中的铜含量明显比对照组增高; 而收获麦粒中的铜含量, 虽比对照组提高一倍左右, 但总的残留水平不高, 最高的加铜土壤组为 1.5 mg · kg⁻¹。胡萝卜栽培在污染土壤中地上部铜的残留量为 2.89 mg · kg⁻¹, 比对照组增高近 3 倍, 而地下部的铜含量已达到了 15 mg · kg⁻¹, 比对照组高出 5 倍, 其残留量已超过了铜的食品卫生标准 10 mg · kg⁻¹ 的水平。

表 6 供试作物中铜的残留量(mg · kg ⁻¹)			
Table 6 Residues of copper in the tested crops(mg · kg ⁻¹)			
作物	对照土	土壤加铜	果园污染土壤
小青菜	0.97	6.39	6.67
小麦苗	1.38	8.78	7.65
麦粒	0.79	1.50	1.23
胡萝卜叶	0.86	2.48	2.89
胡萝卜	2.96	16.72	15.54

注: 结果为各处理 4 次重复的平均值。

3 结论

土壤铜的污染状况与果园和施用波尔多液的历史有关, 老果园、使用波尔多液历史较长的地区, 果园土壤铜污染严重。波尔多液农药不具有降解性, 土壤一旦污染, 将造成持久性影响, 而且污染果园不易套种和改种其它农作物, 因此要限制波尔多液在果园的使用, 逐步以新型杀菌剂代替波尔多液。

参考文献:

- [1] 曹仁林, 等. 铜对四种植物生长和残留的影响[J]. 农业环境保护, 1986, 5(6): 1—6.
- [2] 顾宗谦. 黄棕壤添加重金属的毒性评价及其临界浓度确定[J]. 土壤学报, 1992, 29(2): 158—167.
- [3] GB 15199—1994, 中华人民共和国食品卫生标准[S].
- [4] GB 15618—1995, 中华人民共和国土壤环境质量标准[S].