

# 陕西渭北苹果园土壤砷含量与分布特征研究

梁俊, 赵政阳, 刘振中, 杜志辉

(西北农林科技大学 苹果研究中心, 陕西 杨凌 712100)

**【摘要】**【目的】探明陕西优势苹果产区果园土壤的砷含量、污染情况和分布特征。【方法】2003~2007 年, 在陕西 27 个苹果基地县共选择 495 个代表苹果园, 在每一果园采用“S”形法选取 20 个样点, 采集 0~40 cm 土层土样, 分析土壤中的砷含量。【结果】陕西渭北苹果园的土壤均为碱性, pH 值为 7.6~9.7; 土壤中的砷含量和 pH 值频数分布为对数正态分布, 几何平均值分别为 11.80 mg/kg 和 8.30; 按中国绿色食品产地土壤技术条件进行评价, 土壤中的砷污染指数为 0.605, 污染指数大于 0.5 的果园达到 88.6%; 土壤中砷的垂直集中区域为 0~40 cm 土层, 含量为 3.7~19.9 mg/kg; 土壤砷含量与 pH 值的相关系数为 0.316 0, 达到极显著差异水平( $\alpha=1\%$ ); 在 pH 值为 7.6~9.7 时, 土壤 pH 值越高越有利于砷的累积。【结论】以绿色食品产地环境土壤条件进行评价, 陕西渭北苹果园土壤中的砷对苹果生产存在着潜在威胁。

**【关键词】** 苹果园; 土壤砷; 分布特征; 陕西渭北

**【中图分类号】** S661.106<sup>+</sup>.1

**【文献标识码】** A

**【文章编号】** 1671-9387(2008)11-0157-05

## Study on the distribution and contents of arsenic in apple orchard soils of Weibei, Shaanxi

LIANG Jun, ZHAO Zhen-yang, LIU Zhen-zhong, DU Zhi-hui

(Apple Research Centre, Northwest A&F University, Yangling, Shaanxi 712100, China)

**Abstract:** 【Objective】 The study investigated the contents, pollution, distributions of arsenic in apple orchard soils of Weibei, Shaanxi Province. 【Method】 The 495 apple orchards were chosen from all 27 apple bases of Shaanxi Province from 2003 to 2007. The 20 sites were selected using “S” method in each orchard, and the soil specimens of 0 cm to 40 cm depth were collected for the content analysis of arsenic. 【Result】 The apple orchard soils of Weibei, Shaanxi were alkaline, and pH values ranged from 7.6 to 9.7. The frequency distributions of arsenic contents and pH values in soil were logarithm normal schools, and geometric means were 11.80 mg/kg and 8.30 respectively. The average soil polluting index was 0.605, and the percentage of orchards with pollution indexes above 0.5 was 88.6%. Arsenic was mainly restricted to the upper 40 cm of soils with contents from 3.7 to 19.9 mg/kg. The correlation coefficient of the arsenic contents with the pH values of soils was 0.316 0, and was significant at 1% level according to SAS correlation analysis. 【Conclusion】 Arsenic contents in the apple orchard soils were latent threat to apple production according to the state environmental soil condition of green food.

**Key words:** apple orchard; arsenic of soil; distribution characteristic; Weibei, Shaanxi

砷广泛存在于自然界中, 人类赖以生存的食物、大气、水和空气都含有砷<sup>[1]</sup>。从药物、食品或水中

摄入砷不仅会引起皮肤、呼吸系统疾病, 还会引起肝脏和膀胱肿瘤以及糖尿病、心血管病与神经系统疾

\* [收稿日期] 2007-11-29

[基金项目] 国家“十一五”科技支撑计划项目(2007BAD79B01; 2006BAK02A24); 陕西省重大科技创新计划项目(2006ZKC(一)05-01)

[作者简介] 梁俊(1963—), 男, 陕西西安人, 副教授, 在读博士, 主要从事苹果品质改良与质量安全研究。

病等<sup>[2-3]</sup>。农业土壤中累积的砷等有害元素主要来自大气沉降或含这些有害元素的灌溉污水、肥料、动植物有机肥、农药等<sup>[4]</sup>,如美国由于过去曾大量使用砷酸铅农药防治害虫,使华盛顿州中北部等地区部分果园土壤中的砷含量达 57.69 ~ 359.87 mg/kg<sup>[5]</sup>;我国部分长期使用福美砷防治苹果树腐烂病的果园中,土壤和树体部位的砷含量也明显增加<sup>[6]</sup>。土壤中残留的砷能造成苹果树的菌根缺乏<sup>[7]</sup>,延迟苹果树的生长<sup>[8]</sup>,因此世界各国都非常重视果园土壤砷的研究和治理。早在上世纪,美国就已将砷等有害元素监测纳入果园的营养管理<sup>[9]</sup>。冯建国等<sup>[10]</sup>对山东部分苹果园土壤砷的检测结果表明,苹果园土壤砷的检出率达 100%,超标率为 2.2%;张林森等<sup>[11]</sup>在对陕西部分苹果园土壤有害元素的检测中,未发现砷超标情况,但有部分果园土壤的砷、铬含量接近国家绿色食品产地环境限值。

陕西是中国乃至世界上最重要的优质苹果生产基地之一,因此愈来愈受到全球关注,研究陕西苹果园土壤中砷元素的含量及分布特征,对于优化生产技术、采取有效措施减少污染及保护生态环境等具有重要意义。虽然已有关于陕西苹果园土壤砷含量的研究报道<sup>[11]</sup>,但由于取样范围小,取样点少,其结果并不能完全代表整个陕西苹果园土壤砷污染的状况,且尚未见砷元素在果园土壤中分布特征的研究。为此,本研究于 2003~2007 年,连续 5 年对陕西省 27 个苹果生产基地县的 495 个苹果园土壤的砷元素含量进行了采样分析及空间分布特征分析,并依据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,以期对陕西优质苹果的安全生产及通过栽培技术预防土壤砷的持续增加奠定理论基础。

## 1 材料与方法

### 1.1 研究区域

研究区为陕西省 27 个苹果生产基地县,采样范围为东经 106°46' ~ 110°30',北纬 34°23' ~ 36°29',该区为典型的黄土高原半干旱地区,是世界上惟一个 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 值为 7.6 ~ 9.7,土壤以黄绵土为主,此外还有少量黄壤土、黄土、黑垆土等。

### 1.2 样品的采集与分析

2003~2007 年,根据各基地县的苹果栽植面积和在其国内外的影响力,每县选择 4~45 个果园不等,共选择 495 个果园进行采样。每个果园以“S”形

法选定 20 个点,取 0~40 cm 土壤混合后作为 1 个样品,共得到 495 份土样。样品风干去除砂砾和植物残体后,用木棒压磨揉碎,过 2 mm 尼龙筛,取 200 g 用玛瑙钵研磨过 0.15 mm 筛并充分混匀,作为分析用样品。砷的测定根据 EPA 3050B 法并稍加修改,用  $V(\text{HNO}_3) : V(\text{HClO}_4) = 4 : 1$  的混合液预消化,然后用  $\text{H}_2\text{O}_2$  消化<sup>[12]</sup>,定容后用氢火焰原子荧光光谱法进行分析。分析过程中加标样进行质量控制。

### 1.3 数据处理与分析方法

土壤砷含量和 pH 值的算术平均值、几何平均值、中值和频数分布用 SAS6.12 软件进行计算<sup>[13]</sup>。算术平均值为所有样品含量之和除以样品数,几何平均值按照公式“ $GM_y = \sqrt[n]{y_1 y_2 y_3 \cdots y_n}$ ”计算。其中,  $y$  为单个样品的砷浓度或 pH 值。

砷的污染指数参照文献<sup>[14]</sup>进行计算,污染指数(Pollution index,  $PI$ )  $PI = C/C_0$ ,其中  $C$  为土样砷含量,  $C_0$  为国家绿色食品产地技术条件中对土壤砷的限定值(MRL),取为 20 mg/kg。

土壤砷含量的垂直分布选择 3 个代表果园进行分析,选择原则是其土壤 pH 值和砷含量均接近平均值。

## 2 结果与分析

### 2.1 陕西渭北苹果园土壤砷含量及其污染情况

土壤对微量元素有着较强的吸附保持能力,在碱性土壤中尤其如此,由各种污染作用带入土壤的微量元素首先并且大部分聚集在近地表土壤中<sup>[5]</sup>。苹果根系多分布在 20~40 cm 土层,因此研究 0~40 cm 果园浅土层的砷含量,更能反映其对苹果生长和果实安全性的潜在影响。陕西苹果园土壤砷含量的测试结果见表 1(表 1 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砷元素含量的整体水平)。由表 1 可知,本次调查结果与张林森等<sup>[11]</sup>对 86 个苹果园土壤砷含量( $12.20 \pm 4.64$  mg/kg)的调查结果差别不大,但变异系数由以前的 38.03%降低到 20.99%,说明各地区(县)和苹果园间砷含量差异不大,由于样本量的加大而使变异系数变小。

为比较研究区内砷元素的富集状况,表 1 同时列出了砷元素的全国和世界背景值<sup>[15]</sup>(因资料数据为算术平均值,故这里也用算术平均值作比较)。由表 1 可以看出,陕西苹果园土壤的砷含量较中国背景值高 5.2%,较世界背景值高 142%。

表 1 陕西渭北苹果园土壤砷元素含量和 pH 值的统计

Table 1 Statistics of arsenic and pH in the soils of apple orchards in Weibei, Shaanxi

项目 Item	最小值 Minimum	最大值 Maximum	算术平均值 Arithmetic mean	变异系数/% CV	几何平均值 Geometric mean	中值 Median	中国背景值 Background of China	世界背景值 Background of world
pH	7.60	9.69	8.31	2.89	8.30	8.33	—	—
As/(mg·kg <sup>-1</sup> )	3.70	19.94	12.10	20.99	11.80	11.90	11.5	5

## 2.2 陕西渭北苹果园土壤砷元素污染指数和污染评价

按国家绿色食品生产对土壤环境的要求,对试验苹果园土壤中的砷元素污染指数进行了评价。由文献[14]计算的结果(表 2)可知,土壤砷的最大污染指数达 0.997,平均污染指数达 0.605,污染指数

大于平均污染指数的果园占 47.6%,污染指数大于 0.5 的果园达 88.6%。污染指数直接反映砷的污染程度,污染指数 $\leq 1$ 为无污染, $>1$ 为污染<sup>[14]</sup>。由此可知,虽然调查果园尚无土壤砷含量超标(最大污染指数 $>1$ )现象,但砷含量普遍较高,提示砷已经成为调查区绿色苹果生产的潜在威胁因子。

表 2 陕西渭北苹果园土壤砷污染的评价

Table 2 Evaluation of arsenic pollution in Weibei, Shaanxi

项目 Item	最大限量/ (mg·kg <sup>-1</sup> ) MRL	最小污染指数 Minimum of PI	最大污染指数 Maximum of PI	平均污染指数 Average of PI	污染指数 $>0.5$ 的果园比例/% Sample ratio of PI $>0.5$	污染指数 $>$ 平均污染 指数的果园比例/% Sample ratio of PI $>$ Average PI
As	20	0.185	0.997	0.605	88.6	47.6

## 2.3 陕西渭北苹果园土壤砷元素的频数分布

土壤砷元素的频数分布,是一个表征砷元素含量集中分布的特征值,而不是一个具体的数值<sup>[15]</sup>。采用几何平均值能够更好地体现砷元素含量与土壤 pH 值分布的集中趋势<sup>[16-18]</sup>,从表 1 可以看出,陕西渭北苹果园土壤砷含量的几何平均值为 11.80 mg/kg。

图 1 是研究区苹果园土壤中砷元素含量、pH 值及其对数转换后的频数分布状况。图 1 同时也给出了数据的峰值和偏斜度,其中峰值用来衡量数据分布的起伏变化,以正态分布为基准,较其平缓时值为正,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计为正值或负值。

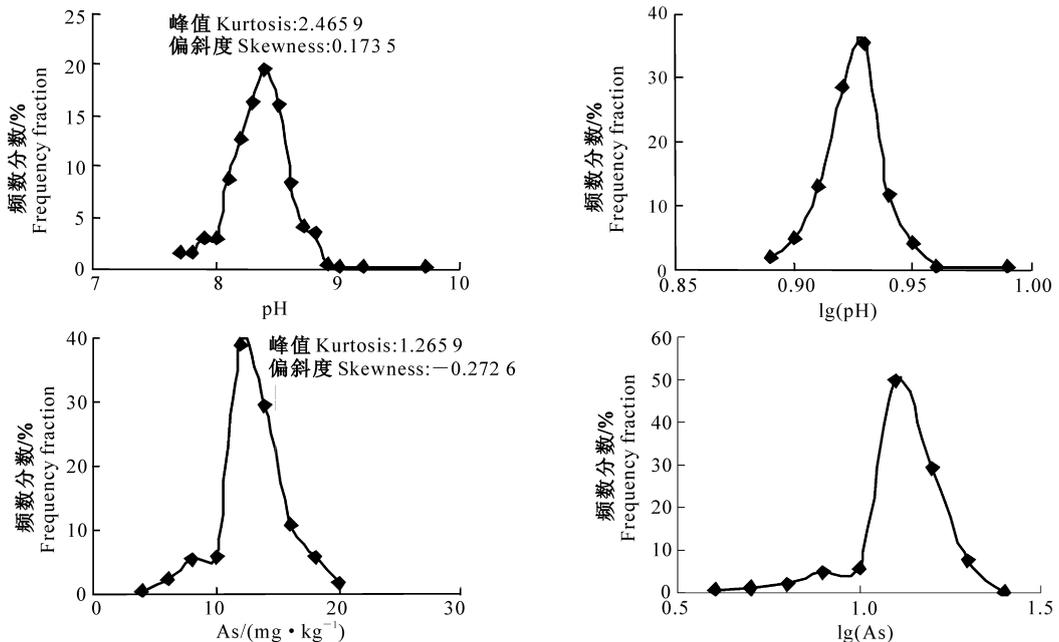


图 1 陕西渭北苹果园土壤 pH 值、砷含量及其对数转换后的频数分布

Fig. 1 Histogram of original and logarithm transformation of pH values, arsenic contents in the apple orchard soils of Weibei, Shaanxi

从图 1 可以看出,调查区苹果园土壤砷含量的频数分布接近正态分布,但较平坦(峰值为

1.265 9),且右偏(偏斜度为  $-0.272 6$ );pH 值的频数分布为非正态分布,较平坦(峰值为 2.465 9),且左偏(偏斜度为 0.173 5)。经对数转换后,土壤砷含量和土壤 pH 的分布均很好地符合正态分布。

#### 2.4 陕西渭北苹果园土壤砷元素的垂直分布

选择土壤 pH 值和砷含量均接近平均值的 3 个代表苹果园,分析其土壤中砷元素含量的垂直分布。图 2 为 0~10,10~20,20~30,30~40,40~50 和 50~60 cm 不同土层土壤的砷元素含量。

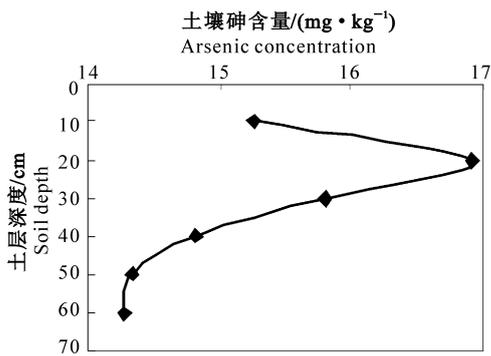


图 2 陕西渭北苹果园土壤中砷元素的垂直分布特征

Fig. 2 Vertical distribution of arsenic contents in selected apple orchard soils of Weibei, Shaanxi

从图 2 可以看出,砷元素集中分布于表土层 0~40 cm 范围以内,40~60 cm 土层砷含量明显低于 0~40 cm 土层,这与文献[5]的研究结果相似。陕西苹果园土壤砷集中分布于 0~40 cm 土层,可能主要与过去使用福美砷作为杀菌剂清园和防治腐烂病有关,此结果进一步证实了土壤砷元素垂直向下移动的可能性较小,一般多集中于表土层。

#### 2.5 陕西渭北苹果园土壤砷元素含量与 pH 值间的相关性

采用 SAS 相关分析方法,分析了陕西渭北苹果园土壤 pH 值与土壤砷含量间的相关关系。结果表明,土壤砷元素含量与 pH 值的相关系数为 0.316 0,达极显著差异( $P=0.000 1 < 0.01$ ),说明在 pH 值为 7.6~9.7 时,土壤 pH 值越高越有利砷的累积。

### 3 讨论

与中国和世界土壤的砷背景值相比,陕西渭北苹果园土壤砷含量较中国背景值高 5.2%,较世界背景值高 142%。陕西渭北苹果园土壤中砷的平均污染指数为 0.605,并且有 88.6% 的果园的砷污染指数大于 0.5,因此砷含量已成为影响陕西渭北绿色苹果生产的潜在环境控制因子。

土壤中的砷含量主要与土壤母质有关,并不是来自工业污染,因为陕西苹果产区属于欠发达地区,工业极少。部分果园土壤中的砷含量较高,可能与近 10 年来果农使用砷制剂(福美砷等)防治苹果腐烂病等病害有关<sup>[19-20]</sup>。砷对土壤的污染一般集中分布在土壤表层((20±20) cm),本研究采样深度为苹果根系集中区 0~40 cm 土层,研究结果更能反映苹果园土壤砷含量的实际值。

陕西渭北苹果园土壤中的砷含量和土壤 pH 值的频数分布规律符合对数正态分布。土壤中的砷元素含量与土壤 pH 值有一定的相关性,在土壤 pH 值 7.6~9.7 时,pH 值越高越有利砷的累积,这可能是因为在该 pH 值范围内,土壤中的砷主要以  $\text{HAsO}_4^{2-}$  的形态存在,其摩尔分数会随 pH 值的升高而增加所致<sup>[4]</sup>。

植物组织和根茎只能富集少量砷<sup>[21]</sup>,杂草和树叶及修剪的枝条通常并不从果园移出,故其砷又会回到果园的表土层,而果实中只有少量的砷富集,因而从果园带走的砷量非常有限。该研究结果提示,在苹果生产中应规范农业投入品,特别是农药和化肥的使用,以防止土壤有害元素的持续增加。

#### [参考文献]

- [1] Tchounwou P B, Wilson B A, Ishaque A. Important considerations in the development of public health advisories for arsenic and arsenic containing compounds in drinking water [J]. *Rev Environ Health*, 1999, 14: 1-19.
- [2] Goering P L, Aposhian H V, Mass M J, et al. The enigma of arsenic carcinogenesis: Role of metabolism [J]. *Toxicol Sci*, 1999, 49: 5-14.
- [3] Paul B, Tchounwou, J C, Anita K P. Arsenic toxicity, mutagenesis and carcinogenesis—A health risk assessment and management approach [J]. *Molecular and Cellular Biochemistry*, 2004, 255: 47-55.
- [4] Sadiq M, Zaidi T H, Mian A A. Environmental behavior of arsenic in soils: Theoretical [J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 1983, 20: 369-377.
- [5] Peryea F J, Creger T L. Vertical distribution of lead and arsenic in soils contaminated with lead arsenate pesticide residues [J]. *Water, Air and Soil Pollution*, 1994, 78: 297-306.
- [6] 赵政阳,张翠花,梁俊,等.施用农药福美砷对苹果园砷污染的研究 [J]. *园艺学报*, 2007, 34(5): 1117-1122.  
Zhao Z Y, Zhang C H, Liang J, et al. Study on arsenic pollution in the apple orchards applied asomate [J]. *Acta Horticulturae Sinica*, 2007, 34(5): 1117-1122. (in Chinese)
- [7] Trappe, J M, Stahly E A, Benson, N R, et al. Mycorrhizal deficiency of apple trees in high arsenic soils [J]. *Hortscience*, 1973, 1: 52-53.

- [8] Benson N R. Retardation of apple tree growth by soil arsenic residues [J]. *Journal of the American Society for Horticultural Science*, 1976, 3: 251-25.
- [9] Peryea F J. Heavy metal contamination in deciduous tree fruit orchards; Implications for mineral nutrient management [J]. *Acta Hort*, 2001, 564: 31-39.
- [10] 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.  
Feng J G, Tao X, Zhang A S, et al. The pollution of pesticides and heavy metal in apple orchards and its control countermeasures [J]. *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 1998, 14(3): 29-31. (in Chinese)
- [11] 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.  
Zhang L S, Liang J, Wu C L, et al. Evaluation and concentration of soil heavy metals in apple orchards of Shaanxi Province [J]. *Journal of Fruit Science*, 2004, 21(2): 103-105. (in Chinese)
- [12] 蔡保松,陈同斌,廖晓勇,等. 土壤砷污染对蔬菜砷含量及食用安全性的影响 [J]. *生态学报*, 2004, 24(4): 711-717.  
Cai B S, Chen T B, Liao X Y, et al. Arsenic concentrations in soils and vegetables and their risk assessments in highly contaminated area in Hu'nan Province [J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2004, 24(4): 711-717. (in Chinese)
- [13] 胡小平,王长发. SAS 基础及统计实例教程 [M]. 西安: 西安地图出版社, 2001: 56-67.  
Hu X P, Wang C F. Tutorial of SAS basic and example [M]. Xi'an: Xi'an Map Press, 2001: 56-67. (in Chinese)
- [14] 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.  
Liang J, Zhao Z Y. Environmental quality evaluation method of no-harmful apple production base [J]. *Acta agriculturae Boreali-occidentalis Sinica*, 2003, 12(4): 128-131. (in Chinese)
- [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.  
China Environmental Inspecting Institute. Soil element background concentration in China [M]. Beijing: China Environmental Science Press, 1990: 330-382. (in Chinese)
- [16] Chen M, Ma L Q, Hoogeweg C G, et al. Arsenic background concentration in Florida, USA. Surface soils; Determination and interpretation [J]. *Environmental Forensics*, 2001, 2: 117-126.
- [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.  
Chen T B, Zheng Y M, Chen H, et al. Background concentrations of soil heavy metals in Beijing [J]. *Environmental Science*, 2004, 25(1): 117-121. (in Chinese)
- [19] 于 毅,王少敏. 果园新农药 300 种 [M]. 北京: 中国农业出版社, 2003: 128-129.  
Yu Y, Wang S M. 300 new pesticides used in orchards [M]. Beijing: China Agriculture Press, 2003: 128-129. (in Chinese)
- [20] 何承顺,犯 晖,周 清. 福美砷在苹果树上的残留 [J]. *农村生态环境*, 1996, 12(1): 58-61.  
He C S, Fan H, Zhou Q. Study on residue of arsenic fungicide in apple trees [J]. *Rural Eco-environment*, 1996, 12(1): 58-61. (in Chinese)
- [21] Kabata-Pendias A, Pendias H. Trace elements in soils and plants [M]. FL: CRC Press, 1984.

(上接第 156 页)

- [16] 郭素萍,齐国辉,李保国,等. 不同肥料配比对红富士苹果果实品质的影响 [J]. *河北林果研究*, 2004, 19(2): 163-165.  
Guo S P, Qi G H, Li B G, et al. Effects of different fertilizer formulas on fruit quality of Red-Fuji apple [J]. *Hebei Journal of Forestry and Orchard Research*, 2004, 19(2): 163-165. (in Chinese)
- [17] 李聚芳,马聚卿,尹素彦. 沼液在苹果上的应用试验 [J]. *河北果树*, 2003(4): 38-39.  
Li J F, Ma J Q, Yin S Y. Application experiment of biogas slurry in apple [J]. *fruit tree in Hebei China*, 2003(4): 38-39. (in Chinese)
- [18] 赵 玲,栾敬德,刘荣厚. 沼液对草莓植株性状及果实品质的影响 [J]. *北方园艺*, 2004(2): 58-59.  
Zhao L, Luan J D, Liu R H. Effect of biogas slurry on strawberry plant characters and quality [J]. *North Horticulture*, 2004(2): 58-59. (in Chinese)