

磷肥杂质对土壤生态环境的影响*

林忠辉 陈同斌

(中国科学院地理研究所 北京 100101)

摘要 阐述了磷肥中有毒有害成分重金属镉(Cd)、放射性元素和三氯乙醛对土壤生态环境的影响,论述了施用磷肥对土壤和作物产品重金属含量的影响;讨论了土壤、作物和肥料Cd含量标准的制定;指出一般农田短期内不存在Cd污染,但对长期大量施用磷肥的地区和特定作物(如根叶类蔬菜)施用磷肥须谨慎。在现有施肥水平下,磷肥中放射性杂质不会导致土壤放射性污染。废酸磷肥中的三氯乙醛含量必须控制在作物临界剂量以下,并应采取适当施肥方法。

关键词 磷肥 镉 三氯乙醛 放射性 土壤污染

Effects of associated toxic constituents of phosphate fertilizers on the soil eco-environment. Lin Zhonghui, Chen Tongbin (Institute of Geography, CAS, Beijing 100101), *EAR*, 2000, 8(2): 47~50

Abstract The impacts of the associated toxic constituents such as Cd, chloral and radioactive elements on the soil environments and crop products are expounded. Cd content standard of soil, crop and fertilizer are also discussed. Cd pollution of general farmland does not exist in short-term, but fertilizer pollution must be payed attention during the use of phosphate fertilizer in the area and in the special crop for a long-term. Radioactive impurity in phosphate fertilizer can't cause pollution of soil. Chloral content in phosphate fertilizer must be controlled under crop's critical dosage and assist fertilizer rationally. The strategies for overcoming these impacts are also discussed.

Key words Phosphate fertilizer, Cd, Chloral, Radioactive element, Soil pollution

磷肥含有多种微量元素组分,有些属于有毒、有害元素,长期施用在土壤中累积,造成土壤污染,通过农作物和动物产品危害人类健康;同时磷肥生产过程中,部分有毒、有害物质进入磷肥产品,通过施用进入土壤,如一些小磷肥厂生产的废酸磷肥含三氯乙醛等有害物质。

化学磷肥的施用对土壤生态环境的影响不容忽视。全世界磷肥施用量已由1966年的1840.8万t增至1995年的3380.2万t,我国1994年磷肥用量占世界总消费量的31.3%。随着磷肥施用量的不断增加,大量有害物质进入农田生态系统,这一现象尤为研究人员所关注。为此,研究了磷肥杂质对土壤生态环境的影响,为保护农业环境寻求有效途径。

1 磷矿石中的杂质

磷矿石中主要杂质元素为氟(F)、铁(Fe)、铝(Al)、镁(Mg)、砷(As)、镉(Cd)、硒(Se)、铬(Cr)、汞(Hg)、钒(V)、铀(U)等,其中As、Cd、Cr、Hg、U等属有毒、有害元素。因重金属元素在

* “九五”国家科技攻关项目资助

收稿日期:1999-01-25 改回日期:1999-05-18

土壤中不能为微生物降解,移动性和淋失量较小,在种植作物时渐向耕层集中,进而影响农产品质量,危害动物和人类健康。磷矿石中杂质元素的含量与岩石种类有关,磷矿石按其成因分为火成岩磷矿石和沉积岩磷矿石2类,沉积岩磷矿石中Cd、Cr、Hg、V和U元素的含量显著高于火成岩磷矿石;与一般页岩(最普通的沉积岩)相比,沉积岩磷矿石富含As、Cd、Se和U。张夫道^[10]对我国32个磷矿石72个样品的F含量进行分析结果表明,磷矿石中F含量与全P含量呈正相关关系。杂质元素含量与成矿地点有关,如磷矿石的Cd含量澳大利亚为4~109 mg/kg,而美国佛罗里达州为3~15mg/kg,北卡罗来那州为5~50mg/kg。鲁如坤等(1992)对我国主要磷矿石67个标本进行测定的Cd含量为0.1~571mg/kg,大部分含量为0.2~2.5 mg/kg,平均含量为15.3mg/kg,其中有55个磷矿石样本的Cd含量平均值为0.98mg/kg。

2 磷肥中重金属Cd对土壤生态环境的影响

磷肥生产过程中磷矿石内杂质元素部分得以挥发,而多数金属元素仍基本保留在磷肥产品中,并最终伴随施肥进入农田土壤。早期主要是把肥料中的痕量元素作为作物微量元素养分研究,而关于肥料施用对土壤和作物重金属含量的影响研究较少,现在人们越来越关心土壤中Cd、Pb、As等有毒元素的累积及其由此带来的潜在环境危害。一般磷肥中Cd含量较高,磷矿石中约有80% Cd存留于肥料中,我国此数据略低,约为62%。长期施用磷肥会导致土壤Cd含量升高。据报道,澳大利亚新南威尔士由于长期超量施用磷肥(年约施磷肥450kg/hm²,其中约65%磷肥来自家禽粪肥),部分种植蔬菜的农田土壤Cd含量上升10倍以上。另据报道,四川省白鳊泥耕作土壤连续15年施用过磷酸钙(1125 kg/hm²·a, Cd含量约为0.51~1.59 mg/kg),土壤Cd含量由0.0525mg/kg上升至0.0694 mg/kg^[3]。鲁如坤等(1992)估算我国1989年缺磷耕地因施用磷肥而输入农田Cd量为0.224~0.336g/hm²,高于降雨和大气降尘输入农田的Cd量。作物对Cd的吸收,土壤Cd含量的增加影响作物对Cd的吸收,Andersson与Bingefors(1985)报道,瑞典长期种植小麦的地块小麦籽粒Cd含量由1910年的0.005~0.025mg/kg增至1970年的0.056~0.076mg/kg。Kjellstrom T.等(1975)将其原因归于肥料施用、土壤酸化和大气降尘^[8]。英国洛桑试验站因施用无机N、P、K肥(年施N肥144 kg/hm²、P肥35 kg/hm²、K肥90kg/hm²),1880~1980年间小麦籽粒Cd含量由0.050mg/kg升至0.080mg/kg^[7]。相反有试验报道认为,施用磷肥不会引起小麦籽粒Cd含量增加。Mortvedt(1987)报道,美国密苏里(Missouri)大学Sanborn试验地进行的40年连年种植小麦的磷肥施用试验表明,即使土壤Cd含量由0.290mg/kg上升至0.426mg/kg,小麦籽粒Cd含量也均低于对照,Mortvedt认为高产可能稀释了籽粒中Cd的浓度。Gavi等(1997)报道,多项长期肥料试验结果对比表明,小麦籽粒Cd含量并未显著上升^[6]。他们认为,多数有关小麦籽粒Cd含量上升的实验结果可能均与肥料施用、环境因素和管理措施有关,至于其正确性及如何区分这些因素各自的贡献率还有待于进一步深入研究。

作物吸Cd量因种类、品种、器官部位等不同而异,一般植物体内Cd含量分布表现为根>茎>叶>果实>种子。根类、叶类蔬菜作物比谷类作物更易受到Cd污染。Jinadasa等(1997)报道,澳大利亚悉尼市所售蔬菜中有10%的根类、叶类蔬菜Cd含量超过澳大利亚新西兰食品委员会规定的最大允许含量(0.05mg/kg鲜质量),其中部分甘蓝Cd含量高达0.56 mg/kg。而谷类作物中可食用部分Cd含量占植株全Cd含量比例较小,植株吸收Cd量仅占土壤有效Cd的0.4%~0.7%,且其籽粒中Cd含量仅占地上部分的12%~18%,低于籽粒占生

物产量的比例;饲料秸秆中的Cd含量有82%~88%进入动物体内,并间接影响人类健康。作物吸收Cd量与土壤性质有关,其影响因素可能包括土壤全Cd含量、溶解性氯离子、pH值、土壤有机质含量、阳离子交换能力和Zn、P含量等。在诸多影响因素中pH为主要因素之一。Mortvedt等(1981)报道,施用磷酸二铵(含Cd 0.153mg/kg),土壤pH为5.0时小麦籽粒Cd含量增加,而当pH为5.8时小麦籽粒Cd含量不受影响。Maclean A. J. 认为,土壤pH升高降低了土壤溶液中Cd的浓度,从而降低了植物对Cd的吸收^[9]。

为防止Cd对农产品的污染,应制定土壤、肥料、作物产品中的Cd允许含量标准。1994年澳大利亚肥料工业联盟建议过磷酸钙和混合肥料中Cd含量的上限标准分别为350mg/kg和250mg/kg。欧洲规定小麦籽粒中Cd含量不得超过0.1mg/kg,澳大利亚新西兰食品委员会规定新鲜蔬菜中Cd最大允许含量为0.05mg/kg。但Rayment G. E. (1995)认为由于肥料超量投入,即使磷肥中Cd含量为250mg/kg的标准也极可能导致蔬菜中Cd含量超标^[10]。Jinadasa等(1997)研究认为,即使土壤中Cd含量为3mg/kg,施用磷肥也能导致莴苣和花椰菜等蔬菜中Cd含量超标。故要制定出较为理想的各种Cd含量标准,尚有待于进一步深入研究。

考虑到施肥、大气降尘和其他废弃物施用所带来的综合影响及区域间磷肥施用差异悬殊的事实,为减缓Cd对土壤的污染,应严格管理磷肥进口及施用,少进口含Cd量高的磷肥。土壤和作物中Cd允许含量的标准,应根据不同地理区域的特点和种植习惯加以详细研究与制定,对于长期大量施用磷肥的蔬菜地,应加强土壤和产品的监测工作。

为继续保持土壤持续生产力不受Cd污染的影响,应控制每年随磷肥施入土壤的Cd含量,针对不同区域的土壤状况、肥料施用及作物种植的特点加以研究和制定措施。同时要加强土壤中Cd的物理化学行为研究,采取措施降低土壤中Cd的活性,保持土壤中性至微碱性环境,保证充足的Zn肥供应,避免土壤盐化,并适当种植对Cd积累不敏感的农作物。

3 磷肥中放射性元素和三氯乙醛(酸)对土壤生态环境的影响

磷肥产品中常含U和Ra等天然放射性元素,因施用引起土壤放射性污染。王少仁、夏培桢(1991)对我国中南、西南、华东、东北、西北五大地区34家大中型磷肥厂的44个磷肥样本和5个进口磷肥样本的总 α 和 β 比放射活性进行检定及田间试验,检测结果表明^[9]各磷肥品种均具有放射活性,磷肥 α 和 β 比放射活性强度顺序为普钙>重钙>钙镁磷肥>氮磷复合肥和磷酸二铵;进口磷肥比国产磷肥放射性强而稳定;普钙和钙镁磷肥对土壤比放射活性的影响随用量增加而减弱。由于磷酸二铵自身的放射活性强,而对土壤比放射活性随用量增加而增强。该研究认为,施用磷肥能增加土壤的生物产量和土壤有机质含量,而土壤有机质对 α 和 β 放射性有屏蔽作用,因此施用过磷酸钙和钙镁磷肥等放射性相对较低的磷肥可减弱土壤放射性。该研究还认为,即使1次施用相当于15~20年的P用量,除磷酸二铵使土壤 β 活性增强外,普钙和过磷酸钙均未造成土壤的放射性污染。我国实施的《磷肥放射性²²⁶Ra限量卫生标准(GB8921-88)》中规定,磷肥及磷矿石中²²⁶Ra含量不准超过500Bq/kg,目前国产的磷肥²²⁶Ra含量一般低于国家规定的这一标准。韩寿岭^[2]认为按目前磷肥施用水平,长期施用不会对农田土壤带来明显的放射性污染危害。而进口磷矿石生产的磷肥²²⁶Ra含量较高(如浙江省一些磷肥厂用进口摩洛哥磷矿石生产的磷肥²²⁶Ra含量均超过国家卫生限量标准,最高达1681.5Bq/kg^[4]),进口磷矿石必须与国产磷矿石混合,降低²²⁶Ra含量至国家标准以下,方可保证安全生产。

一些小磷肥厂因硫酸供应不足,常用含三氯乙醛或三氯乙酸的工业废硫酸为原料生产过

磷酸钙(产品简称废酸磷肥),由于检测控制不严,随肥料施用将有毒、有害物质带入土壤,危害农作物,我国每年有 10 多万 t 的废酸磷肥出售给农民,危害农田,造成粮食生产损失。因此,必须重视废酸磷肥的合理施用。三氯乙醛(酸)影响植物细胞的分化,引起植物生长紊乱。磷肥中三氯乙醛(酸)对农作物的危害主要在作物生长前期,种子因接触到高剂量的三氯乙醛(酸)而死亡,造成缺苗或在一定剂量范围内种子与植株受害产生畸形苗,最终影响产量。为防止废酸磷肥对农作物的危害,必须明确废酸磷肥中三氯乙醛(酸)危害农作物的临界剂量,并以此为据规范废酸磷肥的生产和施用。谭文兰(1988)对陕西省关中地区黄鳊土和娄土种植小麦、玉米进行的试验表明,磷肥中三氯乙醛(酸)致害小麦和玉米的临界剂量为 400mg/kg,减产约 10%,磷肥中三氯乙醛(酸)含量<200mg/kg 为小麦和玉米的安全施用剂量,而同一剂量、不同施用方法对作物产量的影响程度为穴施>条施>撒施。

参 考 文 献

- 1 陈 涛,吴燕玉,孔庆新,谭 方. 农业镉污染与防治. 生态学杂志,1985 (2):24~30
- 2 韩寿岭. 施用磷肥对农田放射性污染的探讨. 磷肥与复肥,1998 (5):66~67
- 3 四川农学院农业化学系环境研究室. 过磷酸钙的含镉量及其对土壤的影响. 环境科学,1985,6(6):7~9
- 4 王菊芬. 浙江省磷肥中²²⁶Ra 含量及其卫生学评价. 中华放射医学与防护杂志,1992,12(4):258
- 5 Chaney R. L. Trace metal movement: Soil-plant systems and bioavailability of biosolids-applied metals. Sewage sludge: Land utilization and the environment. SSSA. Misc. Publication. SSSA. Madison. WI. 1994,27~31
- 6 Gavi F., Basta N. T., Raun W. R. Wheat grain cadmium as effected by long-term fertilization and soil acidity. J. Environ. Qual., 1997,26:265~271
- 7 Jones, Johnston. Cadmium in cereal grain and herbage from long-term experiments plots at Rothamsted. UK. Environ. Pollut., 1989,57:199~216
- 8 Kjellstrom T., Lind B., Linnman L., Elinder C. Variation of cadmium concentration in Swedish wheat and barley. Arch. Environ. Health., 1975,30:321~328
- 9 Maclean A. J. Cadmium in different plant species and its availability in soils as influenced by organic matter and additions of lime, P, Cd, and Zn. Can. J. Soil Sci., 1976,56:129~138
- 10 Rayment G. E. Sources of cadmium in agricultural productions. Workshop on cadmium levels in food and agricultural productions. Canberra, Australia. 1995
- 11 Williams C. H., David D. J. The effect of superphosphate on the cadmium content of soils and plants. Aust. J. Soil Res., 1973,11:43~56