

不同农业利用方式下土壤铜和锌的累积

李莲芳, 曾希柏*, 白玲玉

(中国农业科学院农业环境与可持续发展研究所/农业部农业环境与气候变化重点开放实验室, 北京 100081)

摘要:通过对山东寿光表层农业土壤(0~20cm)铜和锌的调查研究,了解不同农业利用方式下土壤铜和锌含量的差异,揭示其空间分布规律及其累积特征。从研究区域采集来自设施菜地、露天菜地、小麦/玉米/棉花地和自然土壤等4类当地主要农业利用方式的土壤($n=127$),样点覆盖寿光整个农业生产区域。结果表明,山东寿光农业土壤的铜含量均值为 $26.43\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,极差 $69.11\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,锌含量均值为 $80.50\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,极差 $210.8\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。不同农业利用方式的土壤铜锌含量从高至低的顺序均为:设施菜地>露天菜地>小麦/玉米/棉花地>自然土壤,不同农业土壤铜锌含量均出现了明显累积趋势,其中,以设施菜地的累积问题最为突出,其铜锌含量分别为 33.91 、 $124.2\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,显著高于其它农业利用土壤类型,但均未超过国家土壤环境质量II级标准;从研究区域铜锌含量的空间分布看,当地农业土壤铜锌含量均表现为北部、南部区域较低、中部地带较高的趋势;在集约化种植模式下,设施菜地铜锌含量随着设施年限的延长显著增加($p<0.05$),其累积速率分别为 $1.49\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{a}^{-1}$ 和 $2.59\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{a}^{-1}$,这可能与铜锌含量相对较高的有机肥大量施用有关。

关键词:农田;铜含量;锌含量;累积

文章编号:1000-0933(2008)09-4372-09 中图分类号:S181,X171 文献标识码:A

Accumulation of copper and zinc in soils under different agricultural and natural field

LI Lian-Fang, ZENG Xi-Bai*, BAI Ling-Yu

Institute of Agricultural Environment and Sustainable Development, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Key Laboratory of Agro-Environment & Climate Change, Ministry of Agriculture in China, Beijing 100081, China

Acta Ecologica Sinica, 2008, 28(9): 4372 ~ 4380.

Abstract: This paper presented the differences among the content of copper and zinc in the upper soils (0—20cm) under different agricultural practices and their corresponding spatial distribution through the investigation in Shouguang, Shandong province. The characteristics of accumulation of copper and zinc content in the farmlands and natural field of the studied region were also discussed. In this study, a total of 127 soil samples were collected from greenhouse vegetable field, open vegetable field, wheat/maize/cotton field and natural field. The sampling location covered all the agricultural production region of Shouguang County. The results indicated that the range for the content of copper in local agricultural lands was $69.11\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ with the average content $26.43\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, and the range for zinc was $210.8\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ with the average amount of $80.50\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. In comparison with different agricultural lands, the highest concentration for copper and zinc appeared in the vegetable land under protected cultivation with the average content of $33.91\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ for copper, 1.38 —

基金项目:国家科技支撑计划资助项目(2006BAD17B07; 2006BAD05B01); 中央级公益性科研院所专项资金支持资助项目

收稿日期:2008-01-14; 修订日期:2008-05-27

作者简介:李莲芳(1975~),女,湖南澧县人,博士,副研究员,主要从事土壤退化与修复研究. E-mail: lilianfang@cjac.org.cn

* 通讯作者 Corresponding author. E-mail: zengxb@cjac.org.cn

Foundation item: The project was financially supported by National Key Technology R & D Program of China (No. 2006BAD17B07, 2006BAD05B01) and Special Program of Commonweal Institute/Academic by Central Level Government

Received date: 2008-01-14; **Accepted date:** 2008-05-27

Biography: LI Lian-Fang, Ph. D., Associate Professor, mainly engaged in soil degradation and remediation. E-mail: lilianfang@cjac.org.cn

1.56 times higher than that of any other agricultural land, and the content of zinc was $124.2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, which is also 1.49–1.69 times higher than that in soils of other agricultural lands. The content of copper and zinc in different soils ranked in this order: Greenhouse vegetable field > Open vegetable lands > Wheat/maize/cotton field > Contrast soils. Though accumulation of copper and zinc in agricultural soils occurred in different agricultural lands, the content of copper and zinc did not exceed the permitted limit. The spatial distribution map of copper and zinc showed that relatively higher content occurred in the middle part, and relatively lower concentration appeared in the northern and southern region. Under the pattern of intensive farming, the content of copper and zinc in vegetable land under protected cultivation increased significantly in linear trend ($p < 0.05$) with the cultivation years prolonged, and related accumulation rate in soils was $1.49 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{a}^{-1}$ for copper and $2.59 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{a}^{-1}$ for zinc, which was probably related to application of abundant organic fertilizer with high content of copper and zinc.

Key Words: farmlands; copper content; zinc content; accumulation

铜和锌是植物必需营养元素,在植物的生理代谢上发挥重要作用^[1,2]。当土壤中的铜和锌的含量过低或过高时,植物会因铜和锌的缺乏或过剩生长发育受阻甚至遗传特性突变^[3~6]。宋玉芳等人报道土壤中铜总量为 $50 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时,白菜根长抑制率达 48.8%^[7],而水培铜浓度 $20 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,水稻幼苗地上部的养分含量和累积量明显减少^[8];当土壤锌浓度为 $400 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时,萝卜根伸长抑制率为 20%^[9]。Chaudri 等人通过长期田间定位试验^[10],发现土壤锌浓度的升高可导致豌豆的产量显著降低($p < 0.001$),在 pH 5.9~6 的土壤中锌浓度为 $290 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时,豌豆的产量减少 50%。杨红飞等人研究表明^[11],土壤中高浓度的铜和锌主要通过抑制根系的生长及其物质积累来抑制油菜幼苗生长^[12~13]。由此可见,农田土壤中不适宜的铜和锌浓度会对作物的生长造成诸多不利影响,直接威胁作物的安全生产和耕地的可持续利用。

近年来,随着集约化养殖业的发展,大量的重金属元素添加到畜禽饲料中^[14],导致畜禽排泄物中含有大量的铜和锌^[15]。Long 等^[16]对江苏 10 个主要城市的 31 个畜禽场的饲料和畜禽粪便进行采样分析,发现猪饲料和猪粪中铜含量分别为 105.36 、 $399.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,锌含量分别高达 144.17 、 $505.9 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。张树清等^[17]通过对我国 7 个省、市、自治区典型规模化畜禽养殖粪的调查分析,发现猪粪和鸡粪中铜含量分别为 452 、 $75.2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,锌含量分别为 1141 、 $273 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,其中,山东省猪粪样品铜锌的平均含量亦分别高达 259.5 、 $1706 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。这些含高量铜和锌的畜禽排泄物长期、大量施用于农田,是否会导致土壤中铜锌过量累积的潜在风险,是土壤学、农学及环境学研究中值得高度关注的科学问题。本文以山东省寿光市为对象,通过典型调查与重点分析相结合的方法,系统比较了不同农业利用方式下土壤铜、锌的含量状况,探讨了其累积特征,并对其来源进行了初步分析,以期对农业土壤铜和锌的环境风险控制提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 研究区域与样本采集

研究区域设在山东省寿光市 19 个乡镇农业生产基地,该市位于山东半岛中部、渤海莱州湾南岸,总面积 2180 km^2 ,属暖温带季风性大陆气候区^[18]。按照等距离布点原则在 19 个乡镇共采集土壤(0~20cm)样本 127 个,其中设施菜地土壤样本 62 个,露天菜地、小麦/玉米/棉花地、自然土壤(即以受人类活动干扰相对较小的林地作为对照土壤背景值)等 4 种利用类型土壤样本 65 个(图 1)。土壤(0~20cm)样品采集按照“S”型布点法设置,多点取样并混合均匀,四分法处理,最终约 1.5 kg 土壤带回实验室处理。另外,从当地农户广泛使用的化肥和有机肥中采集部分肥料样品,用自封袋装好,待室内分析。

1.2 化学试剂及仪器设备

所用试剂均为优级纯,试验用水为超纯水,采用的主要分析设备为 ICP-MS 仪(PQ-ExCell, TJA Solutions, USA)。

1.3 样品中 Zn 和 Cu 的分析

土壤和肥料样品分析均采用美国国家环保局 (USEPA) 推荐的 $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ 消煮, 铜和锌含量采用 ICP-MS 技术进行测定 (仪器的检出限为 $0.6\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$), 试验过程中均加入国家标准物质土样 (GSS-1, GSS-4) 进行全程质量控制, 并设置试剂空白对照处理。分析测定过程中每隔 10 个样品进行标准曲线校正, 测定结果误差范围控制在 $\pm 2\%$ 以内。

1.4 数据处理

正态分布统计检验和数据方差分析均采用 SPSS11.0 软件完成。在 4 种不同的农业利用方式下, 铜和锌含量均符合正态分布, 其平均含量采用算术均值; 而总体样本的铜和锌含量呈对数正态分布, 故其平均含量采用几何均值。采用 ArcGIS8.0 软件完成样点分布图和土壤铜和锌含量克里格插值图的制作。

2 结果与分析

2.1 不同利用方式下的土壤铜和锌含量

根据不同土地利用方式土壤铜和锌含量的结果 (表 1), 山东寿光农业土壤的铜含量为 $(26.43 \pm 1.465)\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 极差 $69.11\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 锌含量为 $(80.50 \pm 1.257)\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 极差 $210.8\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。从表 1 结果看, 在设施菜地、露天菜地、小麦/玉米/棉花地、自然土壤 4 种不同的利用方式中, 设施菜地的铜和锌含量均显著高于其它 3 类土壤 ($p < 0.05$), 其铜含量 $33.91\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 分别为露天菜地、普通农田和自然土壤的 1.38、1.54 和 1.56 倍; 锌含量为 $124.2\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 分别高出露天菜地、普通农田和自然土壤 1.49、1.52 倍和 1.69 倍, 其变异系数为 57.5%, 均高于其它土地利用类型。而露天菜地、普通农田 (小麦/玉米/棉花地) 和自然土壤间的铜和锌含量均无显著差异, 但露天菜地的铜、锌含量均高于普通农田和自然土壤, 且以自然土壤含量最低。不同利用方式下, 土壤铜和锌含量由高至低的顺序排列为: 设施菜地 > 露天菜地 > 小麦/玉米/棉花地 > 自然土壤。

与山东省土壤背景值^[19]相比较, 在不同的农业利用方式下, 以设施菜地的铜和锌含量累积较为严重, 其分别有 45 和 61 个样本的铜和锌含量高于背景值, 占样本总数的 72.6% 和 98.4%; 而露天菜地和小麦/玉米/棉花地中, 铜和锌含量均有 34.5% 的样本超过背景值, 其中, 锌含量超过背景值样品比例达 89.7% ~ 96.6%。与全国水平比较^[20], 研究区域内约 58.6% 的样本铜含量及 78.9% 的样本锌含量超过中国土壤背景值 ($\text{Cu} 22.6\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 锌 $74.2\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), 与世界水平比较, 仅存在 3 个样本铜含量及 24 个样本锌含量超过世界土壤的正常值范围 (铜 $6\sim 60\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、锌 $17\sim 125\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)^[21]。但根据中国土壤环境质量标准 (GB 15618-1995), 所有样本的铜和锌含量均未超过土壤 II 级标准。这种情况表明, 山东寿光不同农业利用方式下的农田土壤中铜和锌含量出现了明显富集趋势, 且以设施菜地较为突出, 从目前的整体情况看, 山东寿光农业土壤铜锌含量均在国家允许范围内, 尚未构成土壤污染, 但应防范设施菜地因铜和锌过度累积带来的环境风险。

2.2 土壤铜、锌含量的空间分布

土壤铜和锌含量的分布采用普通克里格插值法, 如图 2 所示。可以看出, 铜和锌含量的空间分布特征极

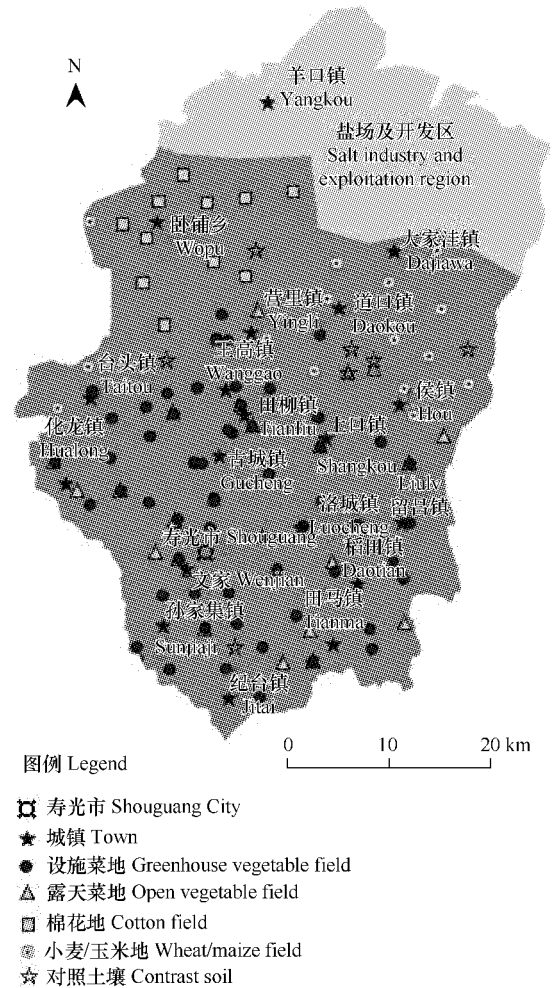


图 1 山东寿光取样点的分布

Fig. 1 Location of soil samples in Shouguang, Shandong Province

Table 1 Factors and levels of $L_9(3^5)$ for the regulation of the nutritional components in B_5 medium

Levels	Factors														
	Sucrose (%)	Nitrogen (mmol/L)	H ₂ PO ₄ (mmol/L)	Ca ²⁺ (mmol/L)	Mg ²⁺ (mmol/L)	Fe ²⁺ (mmol/L)	Mn ²⁺ (mmol/L)	Cu ²⁺ (mmol/L)	Zn ²⁺ (mmol/L)	BO ₃ ³⁻ (mmol/L)	MoO ₄ ²⁻ (mmol/L)	Co ²⁺ (mmol/L)	I ⁻ (mmol/L)	Basic organic supplements	NAA (μmol/L)
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O
1	1.0	13.400	0.550	0.500	0.510	0.025	15.695	0.039	1.735	12.095	0.258	0.026	1.130	α	1.074
2	2.0	26.800	1.100	1.000	1.020	0.100	62.780	0.156	6.940	48.380	1.030	0.105	4.520	β	2.148
3	3.0	40.200	1.650	1.500	1.530	0.200	125.560	0.312	13.880	96.760	2.060	0.210	9.040	γ	3.222

The second level of each component is the same as the standard level of B_5 media; The first and the third level of each macro-element and basic organic supplement is 0.5 and 1.5 strength the standard level, respectively; The first and the third level of each micro-element is 0.25 and 2 strength the standard level, respectively; The nitrogen content is the sum of NH_4^+ and NO_3^- content and the both ratio is 1:12; Basic organic supplements include $C_8H_{12}ClNO_3$, $C_{12}H_{18}Cl_2N_4OS$, $C_6H_5O_2N$, $C_6H_{12}O_6$; α , β , γ represents $2.432 \mu\text{mol/L } C_8H_{12}ClNO + 14.825 \mu\text{mol/L } C_{12}H_{18}Cl_2N_4OS + 4.062 \mu\text{mol/L } C_6H_5O_2N + 0.278 \text{ mmol/L } C_6H_{12}O_6$, $4.863 \mu\text{mol/L } C_8H_{12}ClNO + 29.650 \mu\text{mol/L } C_{12}H_{18}Cl_2N_4OS + 8.123 \mu\text{mol/L } C_6H_5O_2N + 0.555 \text{ mmol/L } C_6H_{12}O_6$, $7.115 \mu\text{mol/L } C_8H_{12}ClNO + 44.475 \mu\text{mol/L } C_{12}H_{18}Cl_2N_4OS + 12.185 \mu\text{mol/L } C_6H_5O_2N + 0.833 \text{ mmol/L } C_6H_{12}O_6$, respectively

Table 2 Orthogonal design of $L_9(3^5)$ for the regulation of the nutritional components in B_5 medium

Treatment No.	Codes of factors														
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O
1	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)
2	(1)	(2)	(2)	(2)	(2)	(2)	(2)	(2)	(2)	(2)	(2)	(2)	(2)	(2)	(2)
3	(1)	(3)	(3)	(3)	(3)	(3)	(3)	(3)	(3)	(3)	(3)	(3)	(3)	(3)	(3)
4	(2)	(1)	(2)	(1)	(3)	(3)	(1)	(2)	(3)	(2)	(1)	(2)	(3)	(2)	(1)
5	(2)	(2)	(3)	(2)	(1)	(2)	(3)	(1)	(1)	(3)	(2)	(3)	(1)	(3)	(2)
6	(2)	(3)	(1)	(3)	(2)	(1)	(2)	(3)	(2)	(1)	(3)	(1)	(2)	(1)	(3)
7	(3)	(1)	(2)	(1)	(3)	(3)	(1)	(2)	(3)	(2)	(1)	(2)	(3)	(2)	(1)
8	(3)	(2)	(3)	(2)	(1)	(2)	(3)	(1)	(1)	(3)	(2)	(3)	(1)	(3)	(2)
9	(3)	(3)	(1)	(3)	(2)	(1)	(2)	(3)	(2)	(1)	(3)	(1)	(2)	(1)	(3)

The numbers in brackets indicate the levels of individual factors in each treatment

其相似:在北部地区和南部局部区域含量较低,中间地带相对较高。根据笔者在调查过程中对当地土壤背景值取样分析的结果,以寿光最南端的背景含量较低(铜 $11.28 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、锌 $60.66 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$),而中部铜、锌背景值分别为 33.06 、 $82.64 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,相对于南部的背景值有明显增加,此结果与本研究所得分布图中中部区域土壤铜、锌含量普遍较高有一定的相似性,这表明铜锌含量的空间分布在很大程度上受土壤背景值的影响。与此相反,北部地区土壤铜的背景含量为全市最高($35.58 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$),其锌背景值($76.27 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)亦较高,而本研究实际空间分布图则表明北部地区含量普遍较低,很显然,除受当地土壤背景值的影响外,其它因素如人类活动的干扰对土壤铜锌含量其分布亦构成了某种影响。从不同的农业生产方式对土壤铜锌含量的影响分析,山东寿光北部区域主要是小麦/玉米/棉花地,属传统农业种植区,中部区域则属集约化程度高的设施菜地密集区。集约化农业相对于传统农业而言,普遍具有集约化程度高、耕作频繁、农业生产投入高及经济产出大等重要特征,根据本次调查研究结果,普通农田肥料投入较少,其中化肥用量 $1.99 \text{ t}/\text{hm}^2$ 、基本不施有机肥,远低于设施菜地的肥料投入水平,露天菜地的肥料施用量约为设施菜地的 $1/4$,而设施菜地每年投入有机肥的量平均为 $82.9 \text{ t}/(\text{hm}^2 \cdot \text{a})$,最高可达 $197.5 \text{ t}/(\text{hm}^2 \cdot \text{a})$,化肥的年投入量为 $10.6 \text{ t}/(\text{hm}^2 \cdot \text{a})$,最高达 $38.9 \text{ t}/(\text{hm}^2 \cdot \text{a})$,且其有机肥一般来自于规模化养殖场猪粪、鸡粪等为原料的堆肥。近年来,有不少报道表明由于畜禽养殖饲料中添加剂大量施用导致畜禽粪便中铜锌等重金属含量的升高,含有铜锌重金属的肥料施入农田无疑会导致土壤铜锌的累积^[22]。由此推测,不同农业利用方式下农田农业物资投入上的差异可能也在一定程度上影响土壤铜和锌的含量及其空间分布。

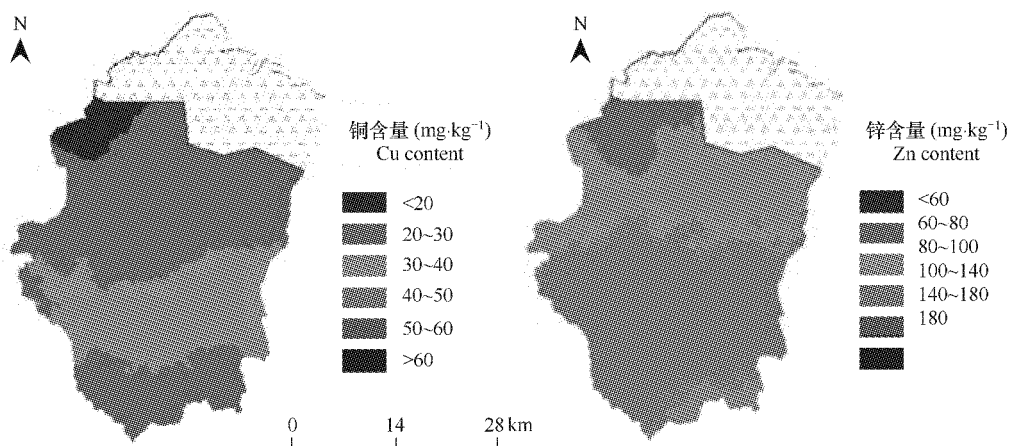


图2 寿光市土壤铜和锌含量的空间分布

Fig. 2 Spatial distribution of Cu and Zn content in the soils of Shouguang City

2.3 设施菜地土壤中铜和锌的累积特征

本研究通过向当地设施菜地种植农户以口头询问的方式获得其设施菜地的种植年限信息,结合本研究对62个不同设施菜地土壤铜和锌含量的测定结果,并对具有相同年份的设施菜地铜锌含量取平均值(年份平均数据)进行分析,可得不同的设施种植年限与对应土壤铜、锌含量的关系图,如图3所示。

从图3的结果可以看出:设施菜地土壤中铜和锌的含量与设施年限间均呈显著正相关。随着设施年限的增加,设施菜地土壤中重金属铜和锌的含量均呈显著增加趋势,这种趋势可用一元线性方程表示为 $Y = 1.4904x + 22.925$,由此可以计算出设施土壤中铜含量随种植年限的累积速率为 $1.49 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{a}^{-1}$ ($R^2 = 0.5647$; $p < 0.05$)。同样,可以求得设施土壤中锌含量随种植年限变化的方程式为 $Y = 2.5851x + 90.834$,根据该方程式求得的设施土壤锌含量的累积速率为 $2.59 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{a}^{-1}$ ($R^2 = 0.4174$; $p < 0.05$)。如果按照上述2个方程式来推算,经过10a的连续耕作后,研究地区设施土壤中铜和锌的累计增加量分别可达 $14.9 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $25.9 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,其累积趋势是十分明显的。若以当前设施菜地铜和锌的含量分别为 $33.91 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $124.2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 为基准进行估算,维持现有耕作方式不变的前提下,则超过土壤环境质量II级标准

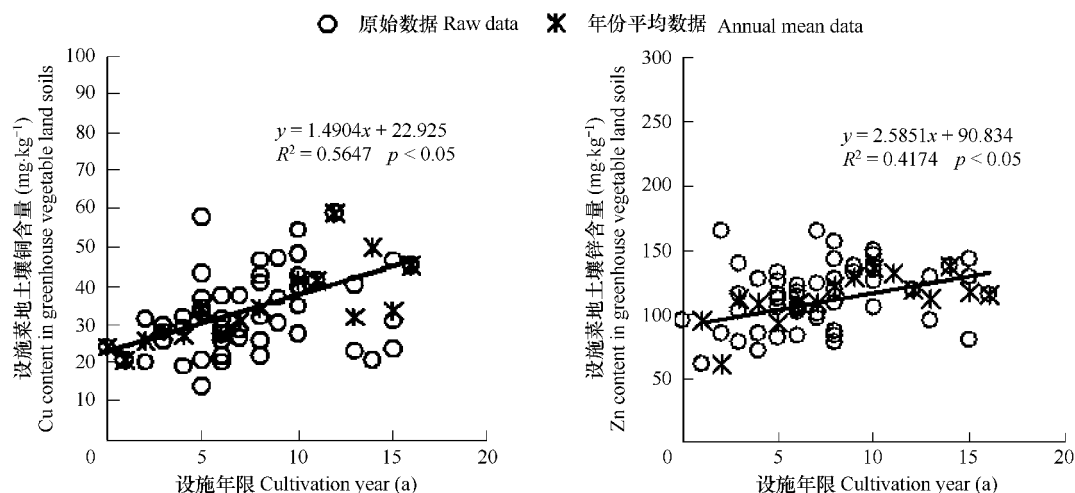


图3 设施菜地土壤铜和锌含量与设施年限的关系

Fig.3 Correlation between the contents of Cu,Zn and cultivation years under protected cultivation

($\text{Cu}100 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、 $\text{Zn}150 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)的铜和锌限量值所需时间分别为 44a 和 49a,但目前尚无大的环境风险。

3 讨论

3.1 农业土壤中铜和锌的累积

调查结果表明:山东寿光农业土壤中铜、锌的含量分别为 26.4 、 $80.5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,与当地土壤背景值($\text{Cu}24.0 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、 $\text{Zn}63.5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)及中国土壤背景值($\text{Cu}22.6 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、 $\text{Zn}74.2 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)比较,均出现了一定的富集累积;且不同农业利用方式下,土壤铜锌含量从高至低的顺序均为:设施菜地>露天菜地>小麦/玉米/棉花地>自然土壤。据前人的研究报道,寇长林等比较了大棚菜地和小麦-玉米轮作两种农作体系施肥对土壤质量的影响^[23],表明大棚菜地铜和锌的含量出现了明显富集趋势,且大棚菜地铜和锌含量显著高于小麦/玉米地,这与本研究结果类似;郑袁明等对北京市的调查研究表明^[24-25],不同土地利用类型下,以果园土壤的平均铜浓度最高,达到 $29.1 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,显著高于菜地、麦地和自然土壤,且除自然土壤外,不同土地利用方式下的农业土壤均有累积趋势,而锌的含量则以公园和果园较高,以麦地和自然土壤较低,在 7 种土地利用方式中,土壤锌的平均含量从高到低依次为:公园>果园>稻田>绿化地>菜地>自然土壤>麦地。此结果尽管与本研究的结果并不完全一致,但其菜地土壤中铜锌含量亦高于麦地和自然土壤,且农业土壤中铜和锌含量普遍出现累积,这一整体趋势与本研究所得规律比较吻合。由此看来,菜地(尤其是设施菜地)土壤与其他农业利用方式的土壤比较,其铜锌含量因不断升高而明显累积的现象目前已较为普遍。

3.2 高集约化利用模式下土壤铜、锌含量的演变

从本研究针对不同农业利用方式的研究结果看,设施菜地这一集约化生产方式相比于传统农业种植模式(小麦/玉米/棉花地、露天菜地)的土壤铜锌累积问题更为突出,且设施菜地铜和锌含量随着设施年限的增加呈显著上升的趋势($p < 0.05$)。自我国改革开放以来,山东寿光以大力发展设施蔬菜种植为农业支柱产业,设施菜地相对于传统农业区而言,往往通过其高量农业生产资料投入和高复种指数维持其土地的生产力及可观的经济收益。为了探讨设施菜地土壤铜和锌的来源,笔者重点对其主要农田投入品(农业灌溉水和肥料)进行了取样分析,结果表明,由于其农业灌溉用水主要来自于深井地下水,其铜锌含量未检出,而对猪粪、鸡粪中均含有一定的铜和锌(平均含量:铜 $112.4 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、锌 $227.7 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)。根据其肥料施用情况与土壤铜锌含量相关性的分析结果,有机肥的施用对土壤中铜、锌的累积有重要影响(表 2),从施用猪粪、鸡粪和豆粕 3 种不同有机肥的设施菜地来看,施用猪粪的土壤铜含量最高,其值为 $43.2 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,是不施用猪粪时的 1.43 倍,且两者间达 $p < 0.05$ 显著水平,而施用豆粕的土壤铜含量显著低于施用鸡粪($p < 0.05$)及猪粪($p < 0.05$)。3 种有机肥施用方式下土壤铜含量由高至低的顺序为:猪粪>鸡粪>豆粕。对锌而言,虽然各有机肥

处理间均无显著差异,但从平均含量来看,以施用豆粕时含量最低,其次为施用猪粪,而以施用鸡粪较高。本研究结果与芦东等人研究表明长期施用鸡粪的土壤中铜和锌含量明显升高,而施用绿肥的农田中锌含量明显下降的结论是一致的^[26]。另据 Mantovi 等人的研究表明^[13]:意大利北部农业土壤因施用畜禽养殖场含高量铜锌的动物粪便导致了相应土壤及作物铜和锌的污染。由此看来,畜禽粪便有机肥的施用可能是设施菜地铜和锌累积的重要原因。

表 2 不同有机肥施用对设施菜地土壤中铜和锌含量的影响

Table 2 Effect of different organic fertilizer application on Cu, Zn contents in greenhouse vegetable field

重金属 Heavy metal	施肥方式 Fertilization		平均值 Mean (mg·kg ⁻¹)	标准差 Standard deviation(mg·kg ⁻¹)	95% 置信区间 (mg·kg ⁻¹) 95% Confidence interval for mean	
					下限 Lower limit	上限 Upper limit
Cu	猪粪 Pig manure	+	43.20a *	16.50	35.48	50.92
		-	30.20b	8.814	27.07	33.32
	鸡粪 Chook manure	+	34.08b	12.48	30.24	37.92
		-	39.49ab	18.19	26.47	52.51
	豆粕 Leguminous fertilizer	+	31.91b	13.58	26.30	37.52
		-	37.95a	13.41	32.75	43.15
Zn	猪粪 Pig manure	+	128.0a	40.56	109.0	147.0
		-	128.6a	92.63	95.72	161.4
	鸡粪 Chook manure	+	129.4a	84.69	103.4	155.5
		-	123.7a	21.91	108.0	139.4
	豆粕 Leguminous fertilizer	+	121.6a	37.89	106.0	137.3
		-	134.3a	99.86	95.60	173.0

* : 不同字母表示显著差异 ($p < 0.05$) * : Different letter means significant difference at $p < 0.05$; 同一字母表示无显著差异 The same letter means no significant difference; “+”: 施用“+” means fertilization; “-”代表不施用“-” means no fertilization

不仅如此,有机肥的用量亦对设施菜地铜锌含量有重要影响,而化肥却未表现类似规律。随着有机肥用量的增加,设施菜地土壤中铜、锌的含量呈显著增加趋势。通过统计分析,设施菜地土壤铜、锌含量与多年肥料总施用量间分别可用直线方程 $Y_1 = 0.1059X_1 + 1.1173$ ($R^2 = 0.1183, p < 0.05$)、 $Y_2 = 0.1182X_2 + 1.6959$ ($R^2 = 0.3146, p < 0.05$) 表示,其中 $Y_1 = \log_{10}$ (土壤铜含量 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), $X_1 = \log_{10}$ (单位面积有机肥施用量 $\text{t} \cdot \text{hm}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$) $\times$ (设施年限 a); $Y_2 = \log_{10}$ (土壤锌含量 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), $X_2 = \log_{10}$ (单位面积有机肥施用量 $\text{t} \cdot \text{hm}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$) $\times$ (设施年限 a)。若按土壤容重 $1.25 \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 、表土层厚度 20cm 估算,根据我们对部分肥料样品的测定结果,有机肥中铜和锌含量分别为 $112.4, 227.7 \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 平均施用水平 $82.9 \text{t} \cdot \text{hm}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$, 则每年因为有机肥的施用可导致土壤铜和锌含量分别升高约 $3.73 \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $7.55 \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。与土壤的实际累积速率铜 $1.49 \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{a}^{-1}$ 、锌 $2.59 \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{a}^{-1}$ 比较,存在一定偏差,这可能与铜和锌被作物吸收并随收获物带走,以及通过淋溶等作用向底层土壤迁移等有关^[28]。由此可见,含较高量铜和锌的有机肥的不合理施用是导致设施菜地土壤铜锌累积的重要原因。因此,为了确保蔬菜产地环境安全,尤其是有效预防土壤中铜、锌的过度累积,必须科学合理的施肥,从源头减少铜和锌向农田土壤的输入。

4 结论

通过对山东省寿光市农田土壤的系统调查,揭示了该区域不同农业利用方式下土壤铜锌累积的特征和变化趋势。

(1) 山东寿光不同农业利用方式下的土壤铜和锌的平均含量分别为 $26.4, 80.5 \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 与山东省土壤背景值比较, 分别有 52.8% 的样本出现铜的富集、93.7% 的样本出现了锌的富集, 但所有样本铜锌含量均未超出我国土壤环境质量 II 级标准。

(2) 在 4 种不同的农业利用方式下, 土壤铜和锌含量由高至低的顺序为: 设施菜地 > 露天菜地 > 小麦/玉

米/棉花地 > 自然土壤。其中设施菜地的铜锌含量分别达 $33.9 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $115.6 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 显著高于其它农业利用方式, 虽露天菜地、普通农田(小麦/玉米/棉花地)和自然土壤间的铜和锌含量均无显著差异, 但露天菜地的铜锌含量均高于普通农田和自然土壤。

(3) 从不同农业利用方式下土壤铜和锌含量的空间分布看, 以设施菜地相对集中的中部区域含量较高, 而北部区域和南部区域的含量较低。这种分布除与当地土壤背景值直接相关外, 在很大程度上还与不同的土地利用方式下农业生产资料(如肥料)投入上的差异密切相关, 集约化程度高的中部区域相对较高的农田投入水平可能是导致其对应土壤具有较高铜和锌含量的重要原因。

(4) 与传统的种植模式不同, 集约化生产方式下的设施菜地土壤中铜和锌的含量随着设施年限的增加呈现显著增加趋势($p < 0.05$), 其累积速率分别为 $1.49 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{a}^{-1}$ 和 $2.59 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{a}^{-1}$, 且随着有机肥用量的增加, 设施菜地土壤中铜和锌的累积量亦显著增加($p < 0.05$), 这种土壤铜和锌累积的现象与含铜和锌含量较高的猪粪、鸡粪等有机肥大量施用直接相关。

References:

- [1] Czupryn M, Falchuk K H, Vallee B L. Zinc deficiency and metabolism of histones and non-histone proteins in *Euglena gracilis*. *Biochemistry*, 1987, 26: 8263—8269.
- [2] Arnold M A, Airhart D L, Davis W E. Cupric hydroxide-treated containers affect growth and flowering of annual and perennial bedding plants. *Journal of Environmental Horticulture*, 1993, 11 (3): 106—110.
- [3] Nagalakshmi N, Prasad M N V. Copper-induced oxidative stress in *Scenedesmus bijugatus*: Protective role of free radical scavengers. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 1998, 61(5): 623—628.
- [4] Zhang D D. Zinc nutrition of soils and plant. *Soils and fertilizers*, 1981, 5: 33—35.
- [5] Shkolnik M Y A. Trace Elements in Plants. The Netherlands: Elsevier Science Publishers B. V., 1984. 140—172.
- [6] Mocquot, Vangronsveld J, Clijsters H, et al. Copper toxicity in young maize (*Zea mays* L.) plants: effects on growth, mineral and chlorophyll contents, and enzymes activities. *Plant and Soil*, 1996, 182: 287—300.
- [7] Song Y F, Xu H X, Ren L P, et al. Inhibition and eco-toxicity of heavy metals pollution on vegetable growth in soils. *Journal of Agro-Environment Science*, 2003, 22(1): 13—15.
- [8] Si J Y, Wang X L, Zhao H T, et al. Effects of Different Copper Levels on Growth, Copper Accumulation and Nutrient Uptake of Rice Seedlings. *Journal of Agro-Environment Science*, 2007, 26(4): 1312—1315.
- [9] Song Y F, Xu H X, Ren L P, et al. Eco-toxicology of heavy metal on the inhibition of seed germination and root elongation of turnip in soil. *Chinese Journal of Ecology*, 2001, 20(3): 4—8.
- [10] Chaudri A M, Allain C M G, Barbosa-Jefferson V L, et al. A study of the impacts of Zn and Cu on two rhizobial species in soils of a long-term field experiment. *Plant and Soil*, 2000, 221: 167—179.
- [11] Yang H F, Yan M, Yao J, et al. Impact of Cu and Zn pollution on rape growth and soil enzyme activity. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2007, 18(7): 1484—1490.
- [12] Haygarth P M, Jones K C. Atmospheric deposition of metals to agricultural surfaces. In: Adriano, D. C. Ed. *Biogeochemistry*. Boca Raton: Lewis Publishers, 1992. 249—276.
- [13] Mantovi P, Bonazzi G, Maestri E., et al. Accumulation of copper and zinc from liquid manure in agricultural soils and crop plants. *Plant and Soil* 2003, 250: 249—257.
- [14] Feng C X. Reducing the released amount of N, P, Cu in livestock dejecta by regulating and producing the feed correctly. *Breeding and Feed in the World of Forage*, 2006, 3: 14—15.
- [15] Ren S R, Shao Y C, Wang Z X. Analyze on heavy metals content of merchandise compost produced by animal wastes. *Journal of Agro-Environment Science*, 2005, 24 (Supp.): 216—218.
- [16] Long C, Wang Y J, Zhou D M, et al. Heavy metals pollution in poultry and livestock feeds and manures under intensive farming in Jiangsu Province, China. *Journal of Environmental Sciences*, 2004, 16 (3): 371—374.
- [17] Zhang S Q, Zhang F D, Liu X M, et al. Determination and analysis on main harmful composition in excrement of scale livestock and poultry feedlots. *Plant Nutrition and Fertilizer Science*, 2005, 11(6): 822—829.
- [18] Ministry of Civil Affairs P. R. China, Ministry of Construction P. R. China *Encyclopaedia of Chinese Counties Vol. East China*. Beijing: China

Social Press, 1993.

- [19] Chinese Environmental Monitoring Station. Soil Background Values of China. Beijing: Chinese Environmental Science Press, 1990.
- [20] Wei F S, Chen J S, Wu Y Y, *et al.* Research on the background values of Chinese soils. *Environmental Sciences*, 1991, 12(4): 12–20.
- [21] Kabata-Pendias A, Pendias H. Trace elements in soils and plants. 2nd ed. London: CRC Press, 1992. 413.
- [22] Huang Z P, Xu B, Zhang K Q, *et al.* Accumulation of heavy metals in the four years' continual swine manure-applied greenhouse soils. *Transactions of the CSAE*. 2007, 23(11): 239–244.
- [23] Kou C L, Ju X T, Gao Q, *et al.* Effects of fertilization on soil quality in two different cropping systems. *Acta Ecologica Sinica*, 2004, 24(11): 2548–2555.
- [24] Zheng Y M, Chen T B, Zheng G D, *et al.* Soil copper accumulation under different land use types—the case of Beijing. *Journal of Natural Resources*, 2005, 20(5): 690–696.
- [25] Zheng Y M, Song B, Chen T B *et al.* Zinc accumulation and pollution risk in soils under different land use types in Beijing. *Journal of Natural Resources*, 2006, 21(1): 62–72.
- [26] Lu D, Zong L G, Xiao X J, *et al.* A Comparison of Heavy Metals Concentration in Soils of Organic and Conventional Farming in Typical Regions of Eastern China. *Journal of Agro-environmental Science*, 2005, 24(1): 143–147.

参考文献:

- [4] 张大第. 土壤和植物的锌营养. *土壤肥料*, 1981, 5: 33–35.
- [7] 宋玉芳, 许华夏, 任丽萍, 等. 土壤重金属污染对蔬菜生长的抑制作用及其生态毒性. *农业环境科学学报*, 2003, 22(1): 13–15.
- [8] 司江英, 汪晓丽, 赵海涛, 等. 不同铜水平对水稻幼苗生长、铜积累和养分吸收的影响. *农业环境科学学报*, 2007, 26(4): 1312–1315.
- [9] 宋玉芳, 许华夏, 任丽萍, 等. 重金属对土壤中萝卜种子发芽与根伸长抑制的生态毒性. *生态学杂志*, 2001, 20(3): 4–8.
- [11] 杨红飞, 严密, 姚婧, 等. 铜、锌污染对油菜生长和土壤酶活性的影响. *应用生态学报*, 2007, 18(7): 1484–1490.
- [14] 冯春霞. 合理调制饲料降低畜禽粪便中氮、磷、铜排出量. *饲料技术*, 2006, 3: 14–15.
- [15] 任顺荣, 邵玉翠, 王正祥. 利用畜禽废弃物生产的商品有机肥重金属含量分析. *农业环境科学学报* 2005, 24 (增刊): 216–218.
- [17] 张树清, 张夫道, 刘秀梅, 等. 规模化养殖畜禽粪主要有害成分测定分析研究. *植物营养与肥料学报*, 2005, 11(6): 822–829.
- [18] 中华人民共和国民政部 & 中华人民共和国建设部. 中国县情大全·华东卷. 北京: 中国社会出版社, 1993.
- [19] 中国环境监测总站. 中国土壤元素背景值, 北京: 中国环境科学出版社, 1990.
- [20] 魏复盛, 陈静生, 吴燕玉, 等. 中国土壤环境背景值研究. *环境科学*, 1991, 12(4): 12–20.
- [22] 黄治平, 徐斌, 张克强, 等. 连续四年施用规模化猪场猪粪温室土壤重金属积累研究. *农业工程学报*, 2007, 23(11): 239–244.
- [23] 寇长林, 巨晓棠, 高强, 等. 两种农作体系施肥对土壤质量的影响. *生态学报*, 2004, 24(11): 2548–2555.
- [24] 郑袁明, 陈同斌, 郑国砥, 等. 不同土地利用方式对土壤铜积累的影响——以北京市为例. *自然资源学报*, 2005, 20(5): 690–696.
- [25] 郑袁明, 宋波, 陈同斌, 等. 北京市不同土地利用方式下土壤锌的积累及其污染风险. *自然资源学报*, 2006, 21(1): 62–72.
- [26] 芦东, 宗良纲, 肖兴基, 等. 华东典型地区有机与常规农业土壤重金属含量的比较研究. *农业环境科学学报*, 2005, 24(1): 143–147.

其相似:在北部地区和南部局部区域含量较低,中间地带相对较高。根据笔者在调查过程中对当地土壤背景值取样分析的结果,以寿光最南端的背景含量较低(铜 $11.28 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、锌 $60.66 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$),而中部铜、锌背景值分别为 33.06 、 $82.64 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,相对于南部的背景值有明显增加,此结果与本研究所得分布图中中部区域土壤铜、锌含量普遍较高有一定的相似性,这表明铜锌含量的空间分布在很大程度上受土壤背景值的影响。与此相反,北部地区土壤铜的背景含量为全市最高($35.58 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$),其锌背景值($76.27 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)亦较高,而本研究实际空间分布图则表明北部地区含量普遍较低,很显然,除受当地土壤背景值的影响外,其它因素如人类活动的干扰对土壤铜锌含量其分布亦构成了某种影响。从不同的农业生产方式对土壤铜锌含量的影响分析,山东寿光北部区域主要是小麦/玉米/棉花地,属传统农业种植区,中部区域则属集约化程度高的设施菜地密集区。集约化农业相对于传统农业而言,普遍具有集约化程度高、耕作频繁、农业生产投入高及经济产出大等重要特征,根据本次调查研究结果,普通农田肥料投入较少,其中化肥用量 $1.99 \text{ t}/\text{hm}^2$ 、基本不施有机肥,远低于设施菜地的肥料投入水平,露天菜地的肥料施用量约为设施菜地的 $1/4$,而设施菜地每年投入有机肥的量平均为 $82.9 \text{ t}/(\text{hm}^2 \cdot \text{a})$,最高可达 $197.5 \text{ t}/(\text{hm}^2 \cdot \text{a})$,化肥的年投入量为 $10.6 \text{ t}/(\text{hm}^2 \cdot \text{a})$,最高达 $38.9 \text{ t}/(\text{hm}^2 \cdot \text{a})$,且其有机肥一般来自于规模化养殖场猪粪、鸡粪等为原料的堆肥。近年来,有不少报道表明由于畜禽养殖饲料中添加剂大量施用导致畜禽粪便中铜锌等重金属含量的升高,含有铜锌重金属的肥料施入农田无疑会导致土壤铜锌的累积^[22]。由此推测,不同农业利用方式下农田农业物资投入上的差异可能也在一定程度上影响土壤铜和锌的含量及其空间分布。

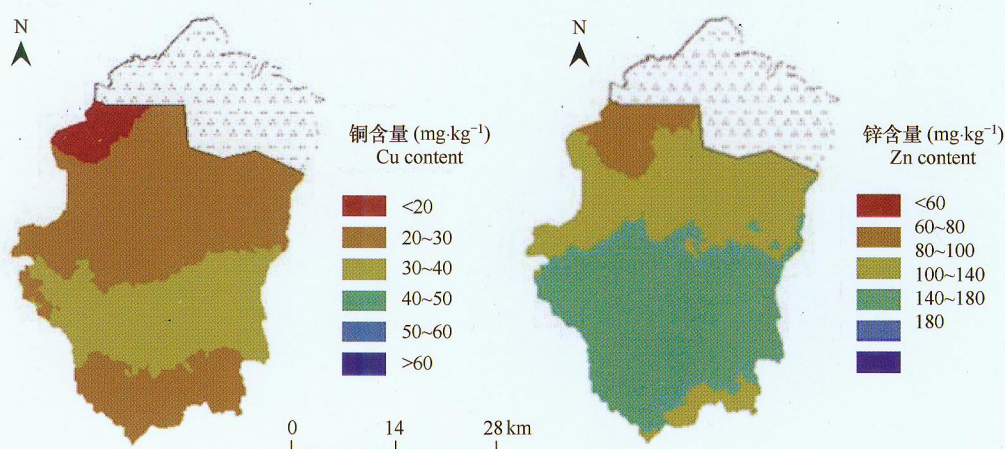


图2 寿光市土壤铜和锌含量的空间分布

Fig. 2 Spatial distribution of Cu and Zn content in the soils of Shouguang City

2.3 设施菜地土壤中铜和锌的累积特征

本研究通过向当地设施菜地种植农户以口头询问的方式获得其设施菜地的种植年限信息,结合本研究对62个不同设施菜地土壤铜和锌含量的测定结果,并对具有相同年份的设施菜地铜锌含量取平均值(年份平均数据)进行分析,可得不同的设施种植年限与对应土壤铜、锌含量的关系图,如图3所示。

从图3的结果可以看出:设施菜地土壤中铜和锌的含量与设施年限间均呈显著正相关。随着设施年限的增加,设施菜地土壤中重金属铜和锌的含量均呈显著增加趋势,这种趋势可用一元线性方程表示为 $Y = 1.4904x + 22.925$,由此可以计算出设施土壤中铜含量随种植年限的累积速率为 $1.49 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{a}^{-1}$ ($R^2 = 0.5647$; $p < 0.05$)。同样,可以求得设施土壤中锌含量随种植年限变化的方程式为 $Y = 2.5851x + 90.834$,根据该方程式求得的设施土壤锌含量的累积速率为 $2.59 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{a}^{-1}$ ($R^2 = 0.4174$; $p < 0.05$)。如果按照上述2个方程式来推算,经过10a的连续耕作后,研究地区设施土壤中铜和锌的累计增加量分别可达 $14.9 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $25.9 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,其累积趋势是十分明显的。若以当前设施菜地铜和锌的含量分别为 $33.91 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $124.2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 为基准进行估算,维持现有耕作方式不变的前提下,则超过土壤环境质量II级标准