

DOI: 10.13718/j.cnki.xdzk.2022.09.005

有机肥施用年限对菜地重金属累积迁移的影响

安雨丽, 李顺晋, 张育文, 王媛,
崔玉涛, 李浩然, 陈新平, 张伟

西南大学 资源环境学院, 重庆 400715

摘要: 集约化蔬菜生产系统中重金属的污染严重影响作物品质并威胁人体健康。为揭示菜地长期有机肥管理对土壤重金属累积迁移的影响, 对进一步降低重金属风险提供指导, 本研究以重庆市石柱县某典型辣椒-大白菜轮作系统为研究对象, 按照种植年限分为0年(林地)、1~3年、4~9年、10~15年, 选取4个村寨的24块典型地块, 测定了不同深度土壤中铁(Fe)、锰(Mn)、铜(Cu)、锌(Zn)、镍(Ni)、铅(Pb)、镉(Cd)、钴(Co)、铬(Cr)共9种重金属有效态质量分数和土壤pH值等, 分析了土壤重金属有效态质量分数随种植时间与土壤深度的累积迁移规律, 及其与有机肥年平均投入量和土壤pH值之间的相关性。研究表明, 菜地土壤中有效重金属质量分数从大到小依次为Fe, Mn, Pb, Zn, Cu, Ni, Co, Cd, Cr。菜地有效态重金属质量分数随种植时间的增加而显著增加, 与林地相比, 菜地Fe, Mn, Pb, Zn, Cu, Ni, Co, Cd, Cr质量分数分别增加了353%, 67%, 130%, 67%, 218%, 68%, 110%, 105%, 88%。就不同土层而言, 0~20 cm土层中重金属有效态质量分数显著高于下层(20~40 cm和40~60 cm)土壤重金属有效态质量分数, 且Fe和Co元素呈现显著向下迁移的趋势。土壤有效态重金属的累积与有机肥年平均投入量呈正相关关系, 与土壤pH值呈负相关关系。菜地土壤有效态重金属呈现逐年累积的趋势, 且种植时间越长有效态重金属质量分数越高, 0~20 cm是有效态重金属累积的主要土层, 蔬菜生产中应降低有机肥投入所造成的重金属污染以及改良土壤酸化情况。

关键词: 土壤重金属; 有机肥; 种植时间; 累积; 迁移

中图分类号: S963.91; X53

文献标志码: A

文章编号: 1673-9868(2022)09-0041-11

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



The Effect of Long-Term Application of Organic Fertilizer on the Accumulation and Migration of Heavy Metals in Vegetable Soil

AN Yuli, LI Shunjin, ZHANG Yuwen, WANG Yuan,
CUI Yutao, LI Haoran, CHEN Xinping, ZHANG Wei

College of Resources and Environment, Southwest University, Chongqing 400715, China

Abstract: Heavy metal pollution in the intensive vegetable production seriously affects the crop quality and

收稿日期: 2021-09-08

基金项目: 国家自然科学基金项目(U20A2047); 中央高校基本科研业务费专项(XDJK2019C062)。

作者简介: 安雨丽, 硕士研究生, 主要从事土壤养分管理研究。

通信作者: 张伟, 博士, 副教授。

threatens the human health. To reveal the effect of organic fertilizer application on heavy metals accumulation and migration, and provide guidance for further reducing the risk of heavy metals, the research was conducted with 24 typical pepper-Chinese cabbage rotation crop system from 4 villages randomly selected in Shizhu County in Chongqing according to four terms of cropping years: 0 years (forest land), 1-3 years, 4-9 years and 10-15 years. The soil pH value and the contents of iron (Fe), manganese (Mn), copper (Cu), zinc (Zn), nickel (Ni), lead (Pb), cadmium (Cd), cobalt (Co) and chromium (Cr) in different soil layers were determined. The results showed that the order of available heavy metal content in vegetable soil from high to low was Fe, Mn, Pb, Zn, Cu, Ni, Co, Cd, Cr. The content of available heavy metals in vegetable field increased significantly with the increase of planting time. Compared with forest land, the content of Fe, Mn, Pb, Zn, Cu, Ni, Co, Cd and Cr in vegetable fields increased by 353%, 67%, 30%, 67%, 218%, 68%, 110%, 105% and 88%, respectively. In terms of different soil layers, the content of available heavy metals in the 0-20 cm soil layer was significantly higher than that in the lower layer (20-40 cm and 40-60 cm). The accumulation of available heavy metals in soil was positively correlated with the average annual manure input, and negatively correlated with soil pH. In the study area, the available heavy metals in vegetable soil showed severe accumulation tendency. The 0-20 cm was the main soil layer accumulation of available heavy metals. In vegetable production, the heavy metals pollution caused by application of manure should be reduced and soil acidification should be controlled.

Key words: soil heavy metals; manure; planting time; accumulation; movement

土壤健康正逐渐成为农业安全生产的焦点,维护土壤健康不仅是国家发展的重大需求,也是保证作物高产优质的关键。但是,当前粗放的田间管理,如不平衡施肥等,严重威胁土壤生产力的提升^[1]。从全世界来看,重金属进入到土壤中的数量呈逐年增加趋势^[2]。柴冠群等^[3]指出,重金属在土壤中呈现大量累积,且累积程度越高,蔬菜的重金属含量越高,食用后对人体造成的健康风险指数越高。在集约化蔬菜生产系统中,土壤重金属累积明显,并通过增加可食用部分重金属含量潜在威胁人体健康^[4]。因此,进一步明确菜地土壤的重金属累积和迁移规律,对当前农业绿色发展至关重要,也与人体健康息息相关。

与其他作物相比,我国菜地土壤重金属累积速率较高,而菜地土壤重金属累积主要与种植时间、肥料的施用以及土壤酸碱性有关。Selles 等^[5]研究指出,施用肥料显著增加了土壤中的 Cd 含量以及有效态 Cd 的含量,进而增加了作物中 Cd 的含量。李树辉^[6]研究发现,土壤重金属的累积随着种植时间的增加显著增多,其中施用有机肥带入的重金属量远大于化肥。因此施用有机肥会导致重金属的累积,并与施用时间成正比。进一步的研究结果指出蔬菜生产系统的土壤酸化问题加大了土壤和蔬菜中 Cd 的累积^[3]。土壤的 pH 值对土壤中的许多化学反应以及化学反应过程都有很大的影响,比如对土壤中的沉淀溶解、氧化还原、吸附与解吸等起支配作用。此外,大量研究均证明了土壤酸碱性对重金属在土壤中的迁移累积与赋存状态转变过程中起着关键的作用,比如土壤酸化可以活化土壤重金属进而导致重金属累积^[7]。西南地区是我国蔬菜生产的主要区域之一,在高温高湿的特殊条件下,有机肥施用对西南土壤重金属的累积及迁移的影响需要进一步研究,这将为区域内合理的有机肥施用提供支撑。

近年来,国内外对于不同土地利用类型、不同区域、不同施肥方法与施肥时间的土壤中重金属含量累积迁移的研究较多,但在农户尺度上对西南地区长期有机肥施用的不同种植时间和不同土层的土壤中有效态重金属的累积迁移规律的研究较少。土壤元素有效量可被作物直接吸收利用,与土壤元素含量相比,能够更有效地反映植物营养元素的供给能力。因此,本研究从有效态重金属的角度,以调研问卷及采集土样进行室内测定分析的形式,明确重庆市石柱县长期施用有机肥的菜地土壤中有机肥携带的重金属年平均投入量,分析不同种植时间与不同深度土壤中有效态重金属的累积迁移规律,以及土壤有效态重金属质量分数与有机肥年平均投入量和土壤 pH 值的相关性,为减缓菜地土壤重金属潜在的土壤

污染提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 研究区域概况

研究区域位于重庆市石柱县(29°39′—30°32′N, 107°59′—108°34′E), 共有 30 个乡镇, 该地区属于中亚热带湿润季风区, 地表形态以中低山为主, 兼有平原、丘陵(<http://cqsxz.gov.cn/>)。根据中国气象数据网(<http://data.cma.cn/>)的数据, 石柱县 2003 年至 2018 年的年平均气温为 15 ℃, 年平均降雨量为 1 352 mm。该区域的主要土壤类型为黄壤土和紫色土, 0~20 cm 土层的 pH 值为 5.29(水土比 1:2.5), 可交换性钙和可交换性镁(1 mol/L NH₄OAc 提取)质量分数分别为 279 mg/kg, 31.3 mg/kg, 土壤平均黏粒比例为 20%~25%。

蔬菜是石柱县主要的种植作物之一, 石柱县被称为“中国辣椒之乡”, 辣椒和白菜是其蔬菜生产的主要种类, 辣椒种植面积约 2 万 hm², 每位农民平均 0.2 hm²。本研究以西南地区典型的辣椒-白菜轮作系统为研究对象, 每年 4 月移栽辣椒(*Capsicum annuum* L.), 8 月收获, 大白菜(*Brassica campestris* L.) 在 9 月移栽, 次年 1 月收获, 随后菜地一直休耕至 3 月。在辣椒、大白菜生长周期内, 平均每年灌溉 11 次, 施肥 7 次。

1.2 调研方式、样品采集与测定

通过问卷调查的方式调查了重庆市石柱县 71 块菜地, 主要包括辣椒、大白菜、番茄和黄瓜等蔬菜, 调查数据包括菜地面积、菜地集约化生产的年限以及施肥种类和数量。为保证一致性, 在 71 块菜地中选取了 24 块仅轮作辣椒和大白菜的菜地作为研究对象, 分布于石柱县大歇镇、六塘乡、三河镇和沙子镇等 4 个乡镇, 每个村庄调研 6 位菜农, 每位菜农对应一块菜地。对每一块菜地的种植管理情况进行详细地记录, 并确保每一块菜地的管理历史与调研时相似。这 24 块菜地种植大白菜和辣椒的时间不同, 但土壤类型一致。除菜地之外, 同时在每个村落附近选择与菜地相邻的 2 块林地作为对照(不施肥)。菜地的种植时间分为 1~3 年、4~9 年及 10~15 年。分别在每个村庄中随机选取各个种植时间段的 2 块菜地, 加上对照, 每个种植时间段共随机选取 8 块地。

调研数据显示, 菜地施用的化肥主要有尿素、碳酸氢铵、磷酸二铵、复混肥和磷酸钙, 当地菜农使用的有机肥主要有商品有机肥、牛粪、猪粪和鸡粪。根据农户提供的各地块每年施入有机肥的种类与数量, 按照不同有机肥重金属质量分数(表 1)^[8-13] 计算重金属的年平均投入量(重金属的年平均投入量=有机肥年平均施用量×有机肥中重金属质量分数)(表 2)。

于 2018 年 9 月初, 即在辣椒收获后, 对 24 块菜地及邻近的林地采集土壤样品, 用“S”形取样法, 在每块地采集 6 个点, 每个点分别采集 0~20 cm, 20~40 cm 和 40~60 cm 3 个土层的土样。在林地取土样时, 去除腐殖层后再进行土样采集。根据土壤耕作与作物根系分布的差异, 选择这 3 个土层进行研究。本研究区域的菜地, 0~20 cm 为耕作层, 每年进行 2 次旋耕施肥的人工扰动; 辣椒和大白菜的根最大生长深度小于 40 cm, 即作物根系会影响到 20~40 cm 土层的养分转化和吸收; 40 cm 以上的土层很难受到人类耕作或者根系生长的影响。将每个深度的子样本混合均匀, 得到每个地块不同土层的样本。将采集的土壤样品风干, 通过 2 mm 筛, 风干土用二乙三胺乙酸(DTPA)浸提后, 浸提液用电感耦合等离子体发射光谱仪对样品中 9 种元素进行测定^[14]。

表 1 不同有机肥重金属质量分数

肥料类型	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
商品有机肥	1.1	55	126.7	91.2	1 242.2	172	21	22	213.6
鸡粪	1.6	3.918	13.7	132.8	8 121.208	396.278	16.612	18.4	366.7
羊粪	1.3	0	8	28.7	5 412.424	549.215	12.4	12.4	2

mg/kg

表 2 各地块每年施入有机肥的种类与数量

地块	种植年限/年	有机肥类型	有机肥施用量/(kg·hm ⁻²)
林地 1	0		0
林地 2	0		0
林地 3	0		0
林地 4	0		0
林地 5	0		0
林地 6	0		0
林地 7	0		0
林地 8	0		0
菜地 1	1	鸡粪	1 412
菜地 2	2	鸡粪	1 424
菜地 3	3	鸡粪	968
菜地 4	3	鸡粪	1 857
菜地 5	3	鸡粪	1 230
菜地 6	3	羊粪	1 093
菜地 7	3	商品有机肥	820
菜地 8	3	商品有机肥	512
菜地 9	5	商品有机肥	2 028
菜地 10	5	商品有机肥	2 313
菜地 11	5	商品有机肥	603
菜地 12	5	商品有机肥	683
菜地 13	5	鸡粪	1 538
菜地 14	6	鸡粪	2 256
菜地 15	6	鸡粪	296
菜地 16	6	鸡粪	2 461
菜地 17	10	鸡粪	1 777
菜地 18	10	鸡粪	1 276
菜地 19	10	商品有机肥	1 914
菜地 20	10	商品有机肥	1 538
菜地 21	10	鸡粪	1 230
菜地 22	10	商品有机肥	2 028
菜地 23	10	鸡粪	1 686
菜地 24	15	鸡粪	1 709

1.3 累积指数计算方法

本研究设计了新的计算方法即累积指数法来计算菜地土壤相对于林地土壤中有效态重金属的累积情况,用于表征菜地系统重金属累积的程度.

$$Li-n = CHI-n/LHi-0$$

其中 $Li-n$ 为种植年限 n 年的菜地土壤中有效态重金属 i 的累积指数; $CHI-n$ 指种植年限为 n 年的菜地土壤中有效态重金属 i 的质量分数, mg/kg; $LHi-0$ 表示种植年限为 0 年的林地土壤中有效态重金属 i 的质

量分数, mg/kg.

1.4 统计分析

用 SPSS 20.0 进行数据统计分析, 并采用单因素方差分析法(ANOVA)进行统计学分析, 当差异有统计学意义时($p < 0.05$), 用邓肯多重比较来比较不同处理间的差异性. 利用 Excel 2010 软件对所有数据进行处理和图表制作.

2 结果与分析

2.1 重金属年平均投入量

本研究区域内农户施用的有机肥主要为鸡粪、商品有机肥, 每块地平均施用量分别为 $1\ 509\ \text{kg}/\text{hm}^2$, $1\ 382\ \text{kg}/\text{hm}^2$. 重金属年平均投入量由高至低依次为 Fe, Mn, Zn, Cu, Cr, Pb, Ni, Co, Cd. 其中 Fe 的年平均投入量最高, 在种植 10~15 年的菜地土壤中, Fe 的年平均投入量最高达 $8\ 650\ \text{kg}/\text{hm}^2$. Cd 的年平均投入量最低, 种植 10~15 年的菜地土壤中, Cd 的年平均投入量为 $2.29\ \text{kg}/\text{hm}^2$. 随着种植时间的增加, 重金属年平均投入量呈递增的趋势. 其中, 增加速率最快的为 Co 和 Cr 两种元素, 与种植 1~3 年相比, 种植 4~9 年和 10~15 年的菜地土壤中, Co 的年平均投入量分别增加了 3.34 倍、3.30 倍, Cr 的年平均投入量分别增加了 2.95 倍、2.94 倍(表 3).

表 3 重金属年平均投入量

kg/hm²

种植年限	Fe	Mn	Zn	Cu	Cr	Pb	Ni	Co	Cd
1~3 年	7 946±1 824a	445±80a	352±83a	134±27a	34.0±11.7a	21.2±2.7a	19.5±2.3a	12.5±5.6a	1.74±0.28a
4~9 年	7 531±2 869a	446±123a	451±110a	173±39a	100.0±39a	30.6±6.2a	28.4±5.7a	41.9±17.6a	2.08±0.47a
10~15 年	8 650±1 953a	498±61a	498±42a	190±12a	100.0±13a	32.7±2.7a	30.3±2.8a	41.4±17.5a	2.29±0.15a

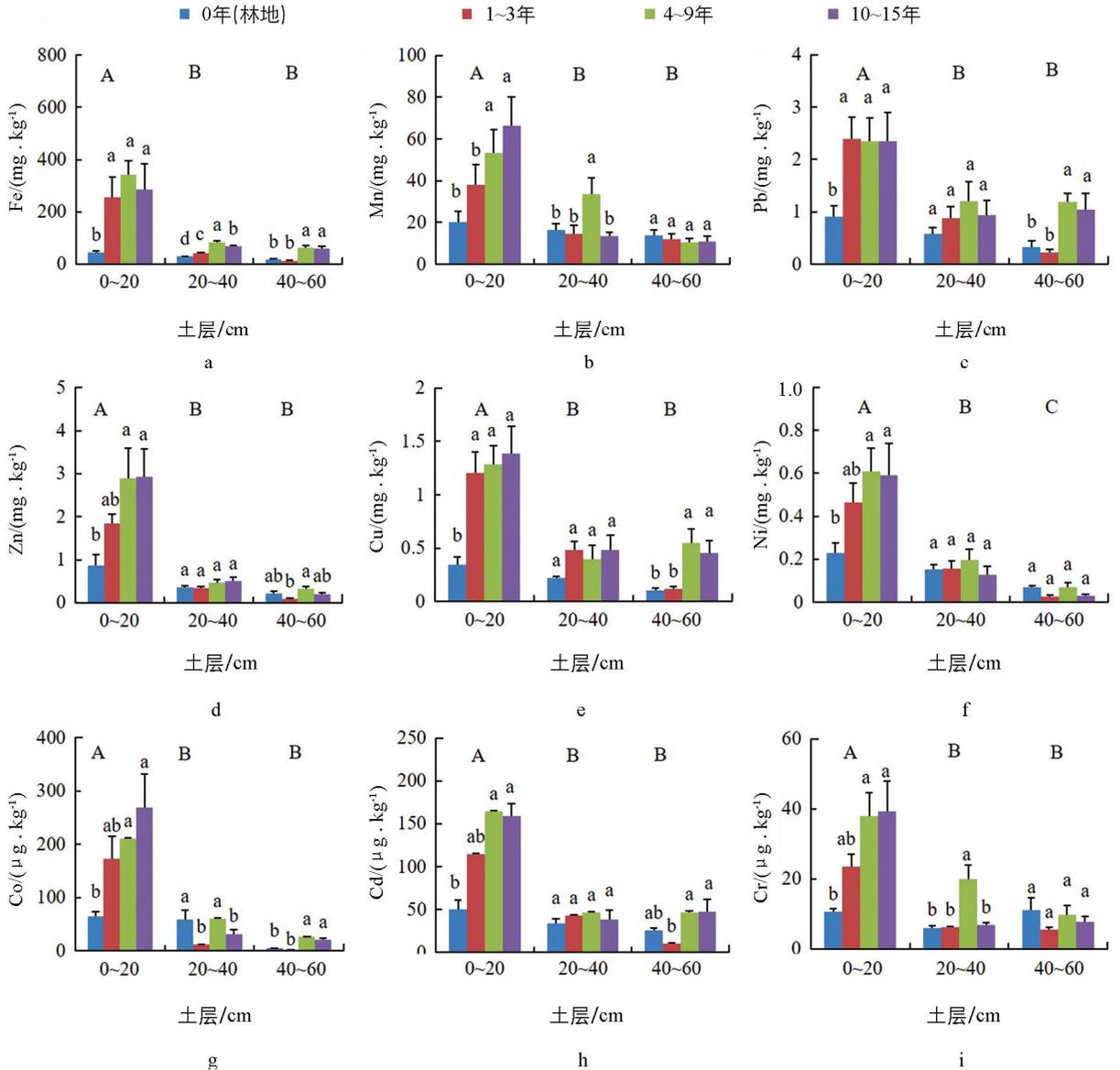
注: 同列数据后小写字母不同表示不同种植年限间的差异有统计学意义($p < 0.05$).

2.2 重金属在土壤中的累积与迁移

研究区域内不同土层土壤中 9 种有效态重金属质量分数统计结果表明, 在不同土层中, 有效态重金属质量分数最高的是 Fe 和 Mn, 质量分数相对较少的是 Cr 和 Co. 在表层(0~20 cm)土壤中, 有效态重金属变异系数从大到小依次为 Fe, Co, Cr, Zn, Mn, Cd, Ni, Pb, Cu, 这 9 种重金属均属于高度变异(50%~100%), 离散程度较大. 在 20~40 cm 土层中, 有效态重金属变异系数从大到小依次为 Co, Cr, Pb, Cu, Cd, Mn, Ni, Zn, Fe, 其中 Fe 属于中度变异(15%~50%), 而其余 8 种有效态重金属均属于高度变异. 在 40~60 cm 土层中, Co 和 Cu 的变异程度最大, 达到了极度变异(>100%), 其余 7 种有效态重金属均属于高度变异. 在研究区域土壤中, 有效态重金属累积程度从多到少依次为 Fe, Mn, Pb, Zn, Cu, Ni, Co, Cd, Cr. 总体上来看, 表层(0~20 cm)土壤中各有效态重金属质量分数显著高于下层(20~40 cm 和 40~60 cm)土壤($p < 0.05$). 各有效态重金属元素在表层土壤中的质量分数比在下层土壤中高 120.91%~1 290.90%, 其中有效态 Cr 和 Zn 两种元素的差别最大, 表层土壤中有有效态 Cr, Zn 质量分数分别是 20~40 cm 和 40~60 cm 土层的 14 倍和 3 倍、10 倍和 2 倍(表 4).

总体而言, 随着种植年限的增加, 土壤中有有效态重金属的累积显著增加. 在本研究区域的 0~20 cm 土壤中, 种植 0 年的林地的有效态 Fe, Pb, Cu 累积量显著低于种植 1~3 年、4~9 年、10~15 年的菜地的累积量, 种植 4 年以上的菜地土壤有效态 Mn, Zn, Ni, Co, Cd, Cr 的累积量显著增加($p < 0.05$). 在 40~60 cm 土壤中, 随着种植年限的增加, 有效态 Fe, Pb, Zn, Cu, Co, Cd 累积量呈现出显著增加趋势($p < 0.05$). 总体来看, 与林地相比, 菜地土壤中有有效态 Fe, Mn, Pb, Zn, Cu, Ni, Co, Cd, Cr 质量分数分别增加了 353%, 67%, 130%, 67%, 218%, 68%, 110%, 105%, 88%. 各重金属元素在 0~20 cm 土层中的

有效态质量分数相对于 40~60 cm 土层中增加幅度最大(186.52%~1 291.59%),与 40~60 cm 相比,0~20 cm 土层中增加幅度最大的元素是 Co(1 291.59%),最小的为 Pb(186.52%)。结果显示,各有效态重金属元素均有不同程度的迁移。Fe 和 Co 两种元素均呈现出向 20~40 cm,40~60 cm 土层显著迁移的趋势($p < 0.05$)。Mn 和 Cr 向 20~40 cm 土层显著迁移,向 40~60 cm 土层显著迁移的元素有 Pb, Zn, Cu, Cd($p < 0.05$)(图 1)。



小写字母不同表示不同种植年限间差异有统计学意义($p < 0.05$),大写字母不同表示不同土层的差异有统计学意义($p < 0.05$)。

图 1 不同种植年限菜地的不同土层有效态重金属质量分数

对研究区域内土壤中 9 种有效态重金属的累积指数进行计算并分析,结果发现,由于调研土的变异性,导致不同地点土壤测定的有效态重金属质量分数变异性较大,进而使个别累积指数呈现出较大波动。其中,有效态 Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni 在 0~20 cm 土层中累积指数高于 20~40 cm 土层,有效态累积指数在 0~20 cm 土层中高于 40~60 cm 土层中的有效态重金属元素有 Cd, Cr, Fe, Mn, Ni,表明有效态重金属主要在表层(0~20 cm)土壤中大量累积。在时间尺度上,有效态重金属累积指数整体上呈现出随着种植时间的增加而增加的趋势,其中种植时间对 20~40 cm 土层中有效态 Cr, Fe 的累积指数以及 40~60 cm 土层中有效态 Cd, Cr, Fe 的累积指数均有显著影响(表 5)。

表 4 不同土层菜地土壤有效重金属质量分数

土层/cm	值	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
0~20	最小值	0.00	0.02	0.00	0.02	6.03	1.29	0.01	0.09	0.01
	最大值	0.52	0.49	0.09	2.58	758.89	143.59	1.51	4.64	6.79
	平均值	0.12	0.18	0.03	1.05	232.26	44.40	0.47	2.00	2.13
	标准差	0.09	0.15	0.02	0.66	215.39	33.17	0.32	1.30	1.60
	变异系数/%	73.96	81.19	76.09	62.61	92.74	74.71	68.58	65.25	74.85
20~40	最小值	0.00	0.00	0.00	0.00	20.70	3.10	0.00	0.03	0.00
	最大值	0.11	0.13	0.03	1.00	110.70	56.20	0.44	2.83	0.84
	平均值	0.04	0.04	0.01	0.40	55.11	19.59	0.16	0.90	0.42
	标准差	0.03	0.04	0.01	0.32	24.45	15.15	0.11	0.75	0.22
	变异系数/%	78.17	95.47	82.55	79.89	44.37	77.32	72.04	82.50	52.79
40~60	最小值	0.00	0.00	0.00	0.01	1.53	1.71	0.00	0.00	0.00
	最大值	0.11	0.07	0.03	1.23	112.74	22.73	0.19	2.00	0.50
	平均值	0.03	0.01	0.01	0.31	37.38	11.79	0.05	0.70	0.21
	标准差	0.03	0.02	0.01	0.32	30.36	6.77	0.05	0.66	0.15
	变异系数/%	90.32	131.78	84.00	103.12	81.20	57.45	96.20	94.10	74.94

表 5 不同种植年限菜地土壤有效态重金属累积情况

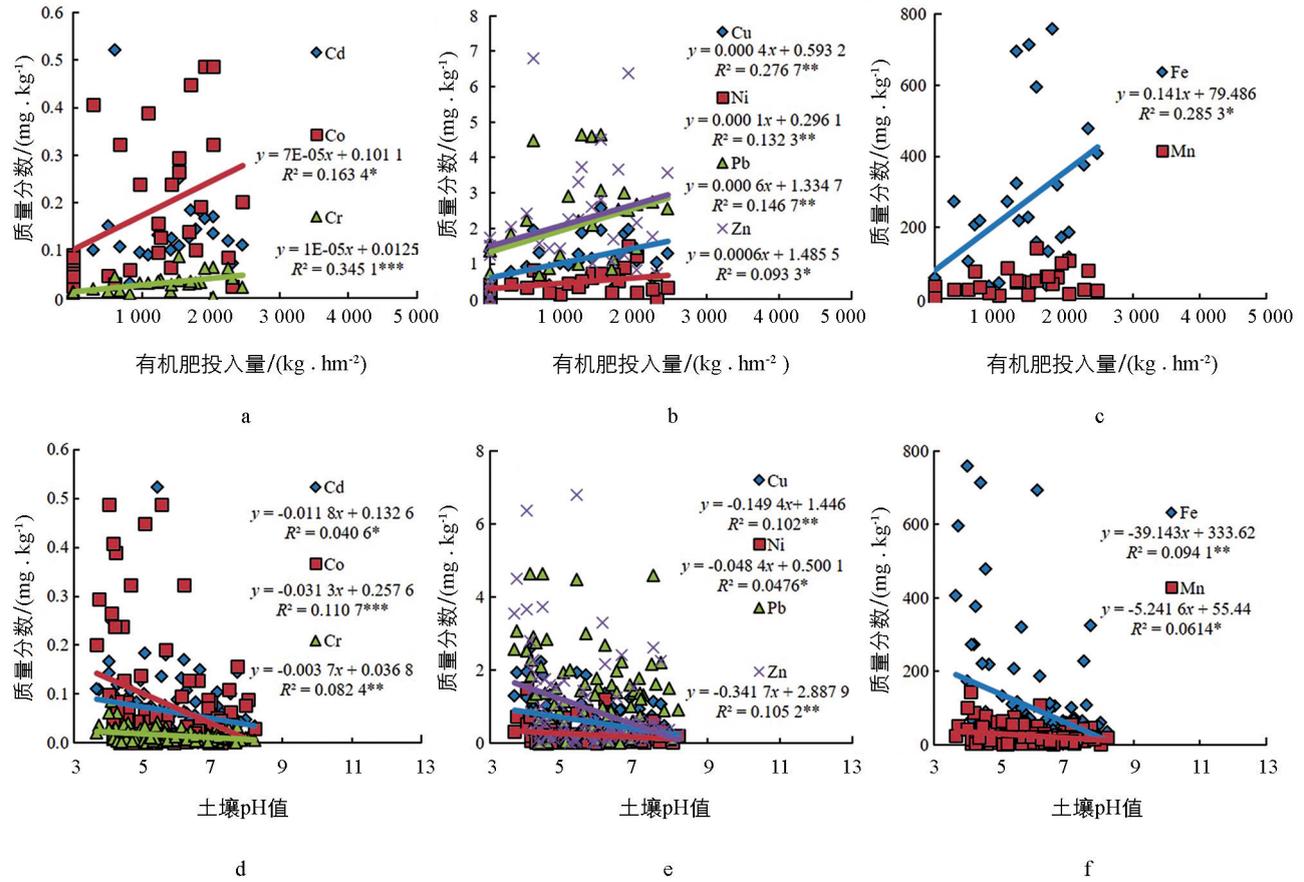
土层/ cm	种植年限/ 年	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
0~20	1~3	6.87±4.15a	3.13±0.82a	2.36±0.47a	11.4±5.95a	10.1±3.77a	4.70±1.77a	7.27±5.30a	9.42±5.09a	58.5±52.2a
	4~9	7.07±3.19a	3.89±1.36a	3.73±0.68a	14.4±8.46a	19.7±9.46a	14.0±10.1a	12.9±10.7a	7.76±3.81a	83.4±77.3a
	10~15	8.86±5.05a	4.87±1.35a	3.75±0.77a	11.1±5.13a	14.4±7.99a	10.9±5.29a	6.66±4.5a	6.22±2.65a	45.3±36.6a
20~40	1~3	39.8±38.7a	0.64±0.32a	1.07±0.07b	2.28±0.38a	1.53±0.19b	1.27±0.48a	1.30±0.46a	8.53±6.91a	1.01±0.14a
	4~9	7.05±5.45a	4.17±2.19a	3.42±0.70a	1.98±0.66a	3.14±0.43a	3.83±1.68a	1.51±0.59a	2.48±0.70a	1.42±0.28a
	10~15	28.3±27.3a	0.63±0.16a	1.18±0.14b	2.40±0.74a	2.53±0.16a	1.30±0.46a	1.06±0.43a	7.58±5.97a	1.52±0.34a
40~60	1~3	0.47±0.15b	0.28±0.05a	1.53±0.64a	2.04±0.60a	0.97±0.31b	2.01±1.11a	0.52±0.15a	5.72±2.82a	2.19±1.62a
	4~9	1.76±0.28a	10.3±6.26a	2.68±1.44a	20.1±11.2a	4.67±1.57ab	1.51±0.73a	1.05±0.28a	43.6±21.0a	4.97±3.12a
	10~15	1.68±0.49a	5.78±1.78a	1.49±0.47a	12.8±6.59a	3.90±1.02a	2.04±1.32a	0.55±0.20a	30.0±22.9a	3.47±2.34a

注: 同土层的平均数采用单因素方差分析, 小写字母不同表示不同种植年限间的差异有统计学意义($p < 0.05$).

2.3 相关性分析

试验对本研究区域表层土壤(0~20 cm)中的有效态重金属质量分数与有机肥年平均投入量进行相关性分析($N=24$). 结果可以看出, 表层土壤中各有效态重金属质量分数随着农户有机肥年平均投入量的增加而增加. 在该研究区域内, 表层土壤中有效态 Cr 的质量分数与农户有机肥年平均投入量存在极显著的线性正相关关系($p < 0.001$), 有效态 Co, Cu, Ni, Pb, Zn, Fe 的质量分数随着有机肥年平均投入量的增加呈现出显著的增加($p < 0.05$), 有效态 Cd 和 Mn 的质量分数随着有机肥年平均投入量的增加呈一定的增加趋势(图 2-a, b, c).

从本研究区域土壤中各有效态重金属质量分数与土壤 pH 值的相关性分析来看, 土壤中各有效态重金属质量分数随着土壤 pH 值的升高而减少. 有效态 Co 的质量分数随土壤 pH 值的升高而极显著降低 ($p < 0.001$), 有效态 Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, Fe, Mn 的质量分数随着土壤 pH 值的升高显著减少 ($p < 0.05$), 有效态 Pb 的质量分数与土壤 pH 值也呈负相关趋势(图 2-d, e, f).



* 表示差异在 $p < 0.05$ 有统计学意义; ** 表示差异在 $p < 0.01$ 有统计学意义; *** 表示差异在 $p < 0.001$ 有统计学意义.

图 2 土壤有效态重金属质量分数与有机肥年平均投入量和土壤 pH 值的相关性

3 讨论

本研究中, 农户施用商品有机肥以及鸡粪等有机肥的同时带入了重金属, 且带入量随着种植时间的增加而增加. 研究发现, 鸡粪、猪粪、牛粪等畜禽粪便以及商品有机肥中均含有重金属. 李发等^[15]测定淮海地区 120 种鸡粪商品有机肥中 Cu, Cd, Pb, Zn 和 As 质量分数, 发现 Cd, As 和 Pb 分别超标 6.7%, 47.05% 和 14.28%, 商品有机肥的重金属超标问题仍然需要引起进一步关注. Wang 等^[16]研究指出猪粪中含有多种重金属, 其中主要含 Zn, Cu, Mn 等元素. 贾武霞等^[17]通过对我国部分城市的集约化养殖场畜禽粪便进行取样调查, 发现重金属大量存在于猪粪、鸡粪、鸭粪和牛粪中, 且 Cu, Zn, As 等存在超标现象. 在农业生产过程中有机肥的投入会将重金属带入到土壤中不断累积, 进而增加作物对重金属的吸收, 威胁人体健康. 吴荣等^[18]研究发现添加有机肥显著增加了土壤重金属含量, 同时小白菜、生菜和玉米等作物中重金属的累积量也显著提升, 且与施用量和施用时间成正比.

试验结果可以看出, 本研究区域内土壤有效态的 Fe, Mn, Pb, Zn, Cu, Ni, Co, Cd, Cr 等 9 种重金属出现不同程度的累积和迁移. 其中有效态 Fe 的累积量最高, 这与 Fe 的年平均投入量最高相对应. 不同种植年限、不同土层中的有效态 Fe 质量分数(最小值: 12.67 mg/kg)是中国土壤背景值(全量: 2.94 mg/kg)

的 4.3 倍, 在种植 1~15 年的菜地表层(0~20 cm)土壤中有有效态 Cd 的质量分数均超过了中国土壤背景值(全量: 0.097 mg/kg)^[19]. 赵小学等^[20]对土壤重金属有效态含量与全量的关系进行研究, 发现土壤重金属有效态含量与全量呈显著正相关, 由此可见该研究区域土壤中 Fe 可能已经出现非常严重的累积, 表层土壤中 Cd 也可能出现了较严重的累积. 李章平等^[21]研究发现, 重庆主城区土壤 Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn 的累积量分别为 0.98, 26.58, 24.63, 25.64, 32.61, 96.77 mg/kg, 与此相比, 本研究区域土壤中有有效态 Cd 等 6 种重金属累积量均低于重庆主城区. 在本研究中, 土壤 Cd, Cr, Cu, Pb, Zn 的有效态最高质量分数比中国农田土壤整体水平分别低 31.49%, 99.93%, 95.21%, 92.68%, 96.61%^[22]. 总体而言, 菜地 20~40 cm 和 40~60 cm 土层中 9 种有效态重金属质量分数均高于林地($p < 0.05$), 表明有效态重金属在研究区域地块中有向下迁移的现象, 并且在表层土壤中存在明显的累积. 有效态重金属的累积还与地块的种植年限相关, 种植年限长的地块土壤中有有效态重金属的累积量显著高于种植年限短的地块, 表明长期施用有机肥会造成土壤有效态重金属的累积. 王腾飞等^[23]研究了长期施肥对土壤重金属累积和有效性的影响, 得出施用有机肥提高了土壤重金属的有效性, 并增加了重金属在土壤中的累积. 总体而言, 表层土壤中 9 种有效态重金属含量的变化幅度较大, 这可能与有机肥主要施用在表层土壤有关, 表明该研究区域各地块表层土壤受人类活动的影响较大^[24]. 由此可见, 菜地长期的有机肥施用会增加土壤有效态重金属的累积量, 主要体现在表层土壤中的累积, 并存在逐渐向下层土壤迁移的趋势.

对有机肥年平均投入量、土壤 pH 值和有效态重金属质量分数进行相关性分析表明, 有效态 Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, Fe 质量分数与有机肥年平均投入量呈显著正相关关系, 即这 7 种重金属有效态质量分数随着有机肥年平均投入量的增加而显著增加. 除 Pb 外, 其他 8 种重金属有效态质量分数与土壤的 pH 值均呈显著的负相关关系, 即重金属有效态质量分数随土壤 pH 值的降低而显著增加. 而李随民等^[25]研究发现土壤 Cd 含量随酸度的增加而减小, 这是因为在酸性土壤中包括重金属在内的各阳离子容易淋失而导致 Cd 含量降低. 综上所述, 本研究区域土壤重金属有效态累积的原因主要有两方面: 一是有机肥投入时携带重金属进入土壤环境, 从而增加了土壤中重金属的累积进而增加了有效态重金属向深层土壤迁移的风险; 二是土壤 pH 值降低, 即土壤酸化对重金属有活化作用, 进而增加了土壤中有有效态重金属的质量分数. 本文主要针对有机肥进行了分析, 而菜地长期施用化肥, 尤其是酸性氮肥会导致土壤严重酸化, 这也是土壤有效态重金属质量分数增加的另一原因. 因此, 在农业生产过程中, 需选择重金属质量分数达标的肥料, 控制施用量, 以防重金属的带入, 减少肥料的过量施用, 有效防止土壤的酸化.

在农业生产过程中, 可以通过优化管理方法来降低重金属在农田中的累积与污染. 首先, 从重金属来源进行阻控, 根据作物养分需求与土壤重金属最大环境容量, 在保证作物产量的前提下, 严格控制化肥与有机肥施用量, 以及利用重金属去除技术对有机肥进行无害化处理. 李树辉^[6]研究指出, 减少化肥和有机肥用量显著降低了重金属在土壤中的累积迁移; 杨鹏^[26]研究中对有机肥进行去除重金属的无害化处理后, 显著降低了 Zn, Cu, Ni 等重金属在土壤以及玉米中的累积量. 其次, 可以对酸性土壤进行改良, 钝化土壤重金属, 从而降低土壤重金属污染. Ownby 等^[27]研究发现加入改良剂可明显降低 Pb, Zn 的生物有效性. 对于蔬菜种类和品种而言, 农业上可以选择种植对重金属吸收能力弱的作物类型与品种, 或培育对重金属耐性高的品种. 刘建国^[28]研究得出不同糙米品种对 Cd 的吸收不同, Li 等^[29]通过试验得出了甘蓝型油菜的几种 HMA 基因(*BnHAM2;2*, *BnHAM2;3*, *BnHAM2;5*)在 Cd 胁迫下有响应, 验证得出 *BnHMA2;3* 可能在甘蓝型油菜叶片 Cd 转运中起重要作用. 在农业生产中, 对于日益严峻的土壤重金属污染, 需要根据不同的作物类型、土壤环境、气候条件、污染程度等^[30]选择合理的治理方法. 在农业生产中优化管理措施, 最大化降低土壤的重金属污染风险, 保障作物安全生产.

4 结论

1) 本文通过对重庆市石柱县农户菜地有机肥管理调查,发现农户主要施用的有机肥种类为商品有机肥和鸡粪。有机肥带入的重金属中 Fe 的年平均投入量最高, Cd 的年平均投入量最低。随着种植时间的增加,重金属年平均投入量呈现递增的趋势。

2) 对研究区域内土壤中 9 种有效态重金属质量分数进行测定分析,得出重庆市石柱县菜地不同土层土壤中有效态重金属质量分数从大到小依次为 Fe, Mn, Pb, Zn, Cu, Ni, Co, Cd, Cr。土壤有效态重金属的累积与种植年限有关,种植年限越长,累积量与累积指数显著增高;表层土壤(0~20 cm)有效态重金属累积程度最高。

3) 研究区域内不同地块表层土壤的有效态 Fe, Mn, Cu, Ni, Pb, Zn, Co, Cr 的质量分数与有机肥年平均投入量呈显著正相关关系,不同地块不同土层有效态 Fe, Mn, Cu, Ni, Zn, Cd, Co, Cr 的质量分数与土壤 pH 值呈显著负相关关系,说明有机肥的投入和土壤的酸化显著增加了土壤有效态重金属的质量分数。

参考文献:

- [1] KHAN A, LU G Y, AYZAZ M, et al. Phosphorus Efficiency, Soil Phosphorus Dynamics and Critical Phosphorus Level under Long-Term Fertilization for Single and Double Cropping Systems [J]. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 2018, 256: 1-11.
- [2] NRIAGU J O, PACYNA J M. Quantitative Assessment of Worldwide Contamination of Air, Water and Soils by Trace Metals [J]. *Nature*, 1988, 333(6169): 134-139.
- [3] 柴冠群, 杨娇娇, 范成五, 等. 镉高地地质背景区设施栽培对土壤与蔬菜镉积累的影响 [J]. *土壤通报*, 2020, 51(6): 1489-1495.
- [4] CHANG J, WU X, LIU A Q, et al. Assessment of Net Ecosystem Services of Plastic Greenhouse Vegetable Cultivation in China [J]. *Ecological Economics*, 2011, 70(4): 740-748.
- [5] SELLES F, CLARKE J M, ZENTNER R P, et al. Effects of Source and Placement of Phosphorus on Concentration of Cadmium in the Grain of Two Durum Wheat Cultivars [J]. *Canadian Journal of Plant Science*, 2003, 83(3): 475-482.
- [6] 李树辉. 北方设施菜地重金属的累积特征及防控对策研究 [D]. 北京: 中国农业科学院, 2011.
- [7] 孙莹莹, 徐绍辉. 不同 pH 值和离子强度下土壤 $Zn^{2+}/Cd^{2+}/NH_4^+$ 的运移特征 [J]. *农业工程学报*, 2013, 29(12): 218-227.
- [8] 黄绍文, 唐继伟, 李春花. 我国商品有机肥和有机废弃物中重金属、养分和盐分状况 [J]. *植物营养与肥料学报*, 2017, 23(1): 162-173.
- [9] 郭启新, 张蕾, 舒平. 微波消解-ICP-OES 法同时测定有机肥、复混肥和尿素中多种元素含量的研究 [J]. *中国土壤与肥料*, 2015(5): 122-126.
- [10] 莫晓玲. 分光光度法测定有机肥料中铜、铁、锌、锰含量 [J]. *中国土壤与肥料*, 2011(2): 88-91.
- [11] 刘荣乐, 李书田, 王秀斌, 等. 我国商品有机肥料和有机废弃物中重金属的含量状况与分析 [J]. *农业环境科学学报*, 2005, 24(2): 392-397.
- [12] 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 [J]. *植物营养与肥料学报*, 2005, 11(6): 822-829.
- [13] 全国农业技术推广服务中心. 中国有机肥料养分志 [M]. 北京: 中国农业出版社, 1999.
- [14] 鄂倩. DTPA-LDHs-DGT 提取典型元素有效态适用条件研究 [D]. 北京: 中国农业科学院, 2020.
- [15] 李发, 徐应明, 王林, 等. 黄淮海地区鸡粪有机肥重金属含量特征及环境风险 [J]. *环境科学*, 2018, 39(9): 4375-4384.

- [16] WANG M L, LIU R H, LU X Y, et al. Heavy Metal Contamination and Ecological Risk Assessment of Swine Manure Irrigated Vegetable Soils in Jiangxi Province, China [J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2018, 100(5): 634-640.
- [17] 贾武霞, 文炯, 许望龙, 等. 我国部分城市畜禽粪便中重金属含量及形态分布 [J]. *农业环境科学学报*, 2016, 35(4): 764-773.
- [18] 吴荣, 刘善江, 孙昊, 等. 长期化肥配施不同有机肥对土壤和玉米中重金属累积的影响 [J]. *植物营养与肥料学报*, 2020, 26(11): 2010-2019.
- [19] 杨安, 王艺涵, 胡健, 等. 青藏高原表土重金属污染评价与来源解析 [J]. *环境科学*, 2020, 41(2): 886-894.
- [20] 赵小学, 姚东平, 成永霞, 等. 铅冶炼区土壤重金属总量和有效态含量的函数分析 [J]. *中国环境监测*, 2017, 33(1): 68-74.
- [21] 李章平, 陈玉成, 杨学春, 等. 重庆市主城区土壤重金属的潜在生态危害评价 [J]. *西南农业大学学报(自然科学版)*, 2006, 28(2): 227-230, 251.
- [22] 胡文友, 陶婷婷, 田康, 等. 中国农田土壤环境质量管理现状与展望 [J]. *土壤学报*, 2021, 58(5): 1094-1109.
- [23] 王腾飞, 谭长银, 曹雪莹, 等. 长期施肥对土壤重金属积累和有效性的影响 [J]. *农业环境科学学报*, 2017, 36(2): 257-263.
- [24] 沈城, 刘馥雯, 吴健, 等. 再开发利用工业场地土壤重金属含量分布及生态风险 [J]. *环境科学*, 2020, 41(11): 5125-5132.
- [25] 李随民, 栾文楼, 魏明辉, 等. 河北省唐-秦地区表层土壤地球化学质量评价 [J]. *中国地质*, 2009, 36(4): 932-939.
- [26] 杨鹏. 臭氧-电动力处理对生活污泥中重金属在玉米土壤系统中富集转移的影响 [D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2018.
- [27] OWNBY D R, GALVAN K A, LYDY M J. Lead and Zinc Bioavailability to *Eisenia Fetida* after Phosphorus Amendment to Repository Soils [J]. *Environmental Pollution*, 2005, 136(2): 315-321.
- [28] 刘建国. 水稻品种对土壤重金属镉铅吸收分配的差异及其机理 [D]. 扬州: 扬州大学, 2004.
- [29] LI N N, XIAO H, SUN J J, et al. Genome-Wide Analysis and Expression Profiling of the HMA Gene Family in *Brassica Napus* under Cd Stress [J]. *Plant and Soil*, 2018, 426(1-2): 365-381.
- [30] LI Z C, LU W C, HUANG J L. Monitoring, Diffusion and Source Speculation Model of Urban Soil Pollution [J]. *Processes*, 2020, 8(11): 1339.

责任编辑 王新娟