

郭军康, 赵 瑾, 魏 婷, 等. 西安市郊不同年限设施菜地土壤Cd和Pb形态分析与污染评价[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(11): 2570–2577.

GUO Jun-kang, ZHAO Jin, WEI Ting, et al. Speciation and pollution assessment of cadmium and lead in vegetable greenhouse soil from a Xi'an Suburb with different cultivating years[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, 37(11): 2570–2577.

西安市郊不同年限设施菜地土壤Cd和Pb形态分析与污染评价

郭军康, 赵 瑾, 魏 婷, 李艳萍, 吕 欣, 任 倩, 王小红

(陕西科技大学环境科学与工程学院, 西安 710021)

摘 要:为探究不同种植年限设施菜地土壤重金属的形态与污染程度变化,以西安市郊不同年限设施菜地土壤为研究对象,通过测定不同年限土壤理化性质和重金属含量,利用BCR连续提取法研究土壤中Cd和Pb的不同形态,分析土壤中Cd和Pb不同赋存形态与土壤理化性质之间的关系,并采用地积累指数法和潜在生态风险指数法对设施菜地重金属污染进行风险评价。结果表明:随着种植年限增加,西安市设施菜地土壤呈酸化趋势,且速效养分含量升高;不同年限设施菜地土壤重金属Cd和Pb的总量分别为0.28~1.51 mg·kg⁻¹和0.14~0.5 mg·kg⁻¹,Cd有效态含量介于0.14~0.5 mg·kg⁻¹,均超过其地方土壤背景值,大棚使用年限为11~15、16~20、21~25 a中Cd总量分别为0.615、1.465、1.515 mg·kg⁻¹,在21~25 a中Cd有效态含量为0.5 mg·kg⁻¹,均超出标准限值;弱酸态和还原态是大棚土壤中Cd的主要存在形态,而Pb主要存在形态为残渣态。其中土壤中Cd的有效态、Pb的还原态和残渣态与土壤N、P含量显著相关($P<0.05$),Pb的还原态与K含量相关。随着年限增长,设施菜地土壤中Cd的地积累指数增加,污染程度达到中度污染。研究区21~25 a设施菜地为中等生态风险,Cd生态风险系数对潜在风险指数的贡献高达94.36%,重金属Cd和Pb存在一定的累积叠加污染风险。高年限设施菜地土壤Cd的潜在生态风险系数大于Pb。

关键词:西安市;种植年限;设施菜地;重金属;形态分析;污染评价

中图分类号:X825 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2018)11-2570-08 doi:10.11654/jaes.2018-0892

Speciation and pollution assessment of cadmium and lead in vegetable greenhouse soil from a Xi'an Suburb with different cultivating years

GUO Jun-kang, ZHAO Jin, WEI Ting, LI Yan-ping, LÜ Xin, REN Qian, WANG Xiao-hong

(School of Environmental Science and Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: The physiochemical properties, content and speciation of heavy metals changes the increasing planting years. To investigate the speciation and pollution levels of heavy metals in vegetable greenhouse soils with different planting years, a field study was conducted using vegetable greenhouse soil from a Xi'an Suburb. The physiochemical properties, content, and speciation of Cd and Pb in soil were investigated, the relationship between Cd and Pb speciation and their physiochemical properties in soil were analyzed, and heavy metal pollution in soil was evaluated using the geoaccumulation and potential ecological risk indices. The results indicated that soil became acidic and the availability of nutrients increased an increase in planting years. The total Cd and Pb content of soil ranged between 0.28~1.51 mg·kg⁻¹ and 0.14~0.5 mg·kg⁻¹, respectively, and the available content of Cd was between 0.14~0.5 mg·kg⁻¹; all of these values exceeded the background level. The total contents of Cd in 11~15, 16~20 a and 21~25 a were 0.615, 1.465 mg·kg⁻¹, and 1.515 mg·kg⁻¹, respectively, and that of 21~25 a were 0.5 mg·kg⁻¹, which exceeded the standard value. The acid soluble and reducible fractions were the main speciations of Cd. The main form of Pb was the residual fraction. The available Cd, and the reduction and residue fractions of Pb were significantly correlated with the N

收稿日期:2018-07-10 录用日期:2018-08-27

作者简介:郭军康(1980—),男,陕西扶风人,教授,主要从事土壤重金属污染修复研究。E-mail:frankerry@163.com

基金项目:国家自然科学基金项目(41473115);陕西省重点研发计划重点项目(2018ZDXM-SF-022)

Project supported: The National Natural Science Foundation of China (41473115); The Shaanxi Province Key Research & Development Plan (2018ZDXM-SF-022)

and P contents of soil ($P < 0.05$), and the reduction fraction of Pb was correlated with K. The geoaccumulation index of Cd in soil increased, and the pollution reached a moderate level as the number of planting years increased. The soil of 21~25 a was at a moderate ecological risk. The contribution of the Cd ecological risk coefficient to the potential risk index was 94.36%. Cd and Pb create a certain risk of superimposed pollution, and the potential ecological risk coefficient of Cd in high-age fields is greater than that of Pb.

Keywords: Xi'an; planting years; greenhouse vegetable soil; heavy metals; speciation analysis; pollution assessment

设施栽培是我国蔬菜生产的主要方式,为经济发展和人民群众生活水平改善做出了巨大的贡献,自推进“菜篮子”工程建设以来,设施菜地面积不断扩大。目前我国蔬菜产业已形成较大规模,其产值已成为继粮食产业之后农业第二大产业^[1]。2015年,西安市设施菜地种植面积达2.8万 hm^2 ,占蔬菜总种植面积40%以上,预计到2020年,设施菜地面积将达到6.67万 hm^2 ,成为蔬菜产业的主体^[2]。但随着设施菜地种植年限的延长,不当的管理措施产生的负面影响日益严重,土壤氮磷钾含量明显增加,pH降低^[3-4],重金属累积^[5]等问题导致土壤质量下降。其中土壤重金属含量直接关系到食品安全及人类和动物健康^[6],然而重金属的生态危害性不仅与其总量有关,更大程度上取决于重金属的形态特征^[7]。重金属的不同形态直接影响到重金属的毒性及其在自然界中的迁移转化过程。

西安市位于关中平原核心地带,是我国西部唯一“国家中心城市”。随着西安城市化进程加快,城市郊区设施菜地土壤受到污染的风险增加^[8-10]。研究西部大型城市周边不同年限设施菜地的重金属分布特征、土壤理化性质及重金属形态变化与污染风险评价,能够对西部生态脆弱区设施农业土壤质量变化和安全利用提供重要的科学支撑。

为探讨西安市郊不同种植年限设施菜地土壤重金属的形态变化及污染程度,本研究以西安市郊不同年限设施菜地土壤为研究对象,研究设施菜地理化性质,探讨了主要重金属污染元素(Cd、Pb)在设施菜地中的含量和赋存形态,采用地积累污染指数法和潜在生态风险指数法评价研究区重金属污染程度。实验对研究重金属环境生物效应及其迁移转化规律具有重要意义,同时可为设施菜地的可持续发展提供数据支持和理论参考。

1 材料与方法

1.1 研究区概况和样品采集

西安市地处北纬 $33^{\circ}39' \sim 34^{\circ}45'$ 、东经 $107^{\circ}40' \sim 109^{\circ}49'$,属暖温带半湿润易旱季风气候,年平均气温

为 13.6°C ,年降水总量在 $595.9 \sim 732.9 \text{ mm}$ 。本次采集的设施菜地土壤来自西安市设施菜地的主要分布地区(长安区和高陵区),设施类型均为塑料拱棚,土壤为黄土母质,土壤类型为壤土。通过实地调查,研究区设施菜地生产类型与管理方式相同,主要生产青菜等,一年种植4~5茬,采用轮作制,肥料主要为有机肥和复合肥(磷酸二氢钾和尿素等),按照 $180 \sim 270 \text{ kg} \cdot \text{hm}^{-2}$ 一茬一施。灌溉水为地下水。为保证耕作管理措施和土壤本底值的一致性,选取相邻菜地,并用GPS定位采样地点和海拔高度(田间调查问卷数据,未发表)。对选取的设施菜地进行长条形折线法采样。取0~20 cm层土样,每棚采集3点,组成混合样,四分法留样装入塑料袋中标记密封,总样本数为60。样本带回实验室风干、研磨、过筛后备用。

1.2 实验方法

1.2.1 土壤理化性质的测定

土壤理化性质的测定参考《土壤农业化学分析方法》^[11]:pH值测定采用电位法,水土比为2.5:1;水解性氮测定采用碱解扩散法;有机质测定采用重铬酸钾滴定法;碱解氮测定采用碱解扩散法;速效磷测定采用 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 碳酸氢钠浸提-钼锑抗比色法;速效钾测定采用 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 醋酸铵浸提-火焰光度比色法。

1.2.2 重金属总量测定和形态分析

重金属总量测定:将土壤样品研磨,过筛,烘干。称取0.25 g待测样品于消化管内,加入10 mL硝酸和4 mL氢氟酸,放入电热消解仪(Digi Block ED54, Lab Tech)进行消解,赶酸,直至约1 mL左右,冷却,用1% HNO_3 定容至25 mL。按照相同的程序做空白试验^[12]。

重金属形态分析:采用欧洲标准测试分析委员会提出的四步分级提取法(简称BCR法)^[13]。提取形态依次为酸提取态(F1)、可还原态(F2)、可氧化态(F3)、残渣态(F4)。

所有待测的样品重金属含量均采用原子吸收光谱仪(AAS; ZEE nit 700P/650P, Analytik-Jena, Germany)测定,所有样品测定3次。为了进行质量控制,同

步分析了国家标准物质陕西洛川黄土 GBW 07454 (GSS-25),结果显示各重金属元素含量相对标准偏差均小于5%。

1.3 土壤环境质量评价方法

参照《温室蔬菜产地环境质量评价标准》(HJ 333—2006),采用地积累指数法和潜在生态风险指数法对西安市郊设施菜地土壤Cd和Pb污染程度展开评价。

地积累指数法^[14](Mull指数):

$$I_{geo} = \log_2 \left(\frac{C_n}{k \times B_n} \right)$$

式中: C_n 是元素 n 在沉积物中的含量; B_n 是沉积物中该元素的地球化学背景值; k 为考虑各地岩石差异可能会引起背景值的变动而取的系数, $k=1.5$ 。

潜在生态风险指数法(Hakanson)^[15]:

$$E_i = T_i \times C_i = T_i \times \left(\frac{C_i}{C_n^i} \right)$$

$$RI = \sum E_i$$

式中: C_i 为某重金属单项污染系数; C_n^i 为重金属的实测含量; C_n^i 为重金属的参比值。

本文采用陕西省西安市土壤重金属元素背景值为参比值^[16]。 T_i 、 E_i 和 RI 分别为单项重金属毒性响应参数、潜在生态风险系数和综合潜在生态风险指数。重金属Pb、Cd的毒性响应参数分别为5和30^[14-15]。重金属污染系数和生态危害指数分级标准见表1。

1.4 数据处理

利用Excel 2016和Origin 9.0进行数据分析和作图,利用SPSS 21.0进行统计分析,一维方差分析法进行显著性检验, $P<0.05$ 为差异显著。

2 结果与讨论

2.1 不同种植年限设施菜地土壤理化性质的变化

连年高负荷耕种使设施菜地土壤理化性质发生变化(表2)。除干物质外,其他理化性质呈现显著性变化,整体上有效钾、氮、磷含量随种植年限的增加而

表1 重金属生态风险等级划分标准
Table 1 Criteria for classification of ecological risk of heavy metals

I_{geo}	风险程度	E_i	风险程度	RI	风险程度
<0	无污染	<40	低风险	<120	低风险
0~1	轻污染	40~80	中等风险	120~240	中等风险
1~2	中度污染	80~160	高风险	240~480	高风险
2~3	中强污染	160~320	偏高风险	>480	极高风险
3~4	强度污染	>320	极高风险		
4~5	偏强污染				
>5	极强污染				

增加,在21~25 a内达到最大,比初建棚土壤分别增加了201.1%、131.2%、190.5%。有机质随着年限的延长呈现先增长后降低的趋势。这可能与城市化快速发展和居民对蔬菜消费量日益增加导致设施菜地土壤耕作频繁有关,加上关中地带设施菜地有机肥的投入量少,偏施氮肥,营养分配不均匀^[17],多茬生长的蔬菜种植过程中土壤有机质得不到有效补充,造成了年限较高的设施菜地有机质含量下降、水解性氮偏高^[18]。这与李玉娣等^[19]探讨陕西省泾阳县蔬菜大棚种植年限对土壤养分影响的结果相一致。而研究区不同年限设施菜地土壤pH值在7.58~8.07之间,均低于初建棚时的8.27,表现为随着种植年限的增加而缓慢下降,呈酸化的趋势。这与曾希柏等^[20]探讨山东寿光不同种植年限设施土壤的酸化与盐渍化的结果相似。土壤氮磷钾以及有机质随着种植年限的延长而增加,不合理施用设施菜地农药肥料导致pH降低^[21]。

2.2 不同种植年限设施菜地土壤重金属含量变化

近年来,设施菜地土壤重金属超标问题日益受到研究者关注^[19-21]。通过与《温室蔬菜产地环境质量评价标准》(HJ 333—2006)中重金属含量对比,西安市不同年限设施菜地重金属Cd和Pb总量超标率分别为60%和20%(表3)。从不同年限设施菜地重金属

表2 不同种植年限设施菜地的理化指标
Table 2 Physiochemical indexes of greenhouse vegetable soil with different planting years

年限/a	pH	干物质/%	有机质/g·kg ⁻¹	有效磷/mg·kg ⁻¹	速效钾/mg·kg ⁻¹	水解性氮/mg·kg ⁻¹
1~5(n=12)	8.27±0.29a	97.99±0.01a	13.02±1.34c	47.34±5.83e	109.02±9.80d	71.72±5.07d
6~10(n=12)	8.03±0.08a	97.62±0.02a	31.32±3.29b	62.25±5.05d	201.37±1.10c	96.79±12.06c
11~15(n=15)	8.07±0.36a	98.04±0.01a	32.67±2.83b	72.97±3.27c	212.20±11.56c	106.03±7.32c
16~20(n=12)	7.90±1.26ab	97.89±0.01a	37.48±1.20a	109.86±11.8b	283.89±16.96b	137.20±9.27b
21~25(n=9)	7.58±0.07b	98.31±0.01a	29.53±2.30b	137.51±9.42a	328.18±12.99a	165.83±11.36a

注:同列不同小写字母表示不同年限间差异显著($P<0.05$),总样本数 $n=60$ 。
Note: The same column with different lowercase letters indicates significant difference between different years ($P<0.05$). Total sample number: $n=60$.

表3 不同年限设施菜地重金属含量变化($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)Table 3 changes of heavy metal contents in greenhouse vegetable fields in different years($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)

项目	Cd		Pb	
	总量	有效态含量	总量	有效态含量
1~5 a($n=12$)	0.28±0.02d	0.14±0.05bc	36.58±4.13c	10.64±1.77a
6~10 a($n=12$)	0.34±0.01c	0.13±0.01c	48.51±5.85b	12.32±1.97a
11~15 a($n=15$)	0.61±0.09b	0.18±0.04bc	45.57±3.34b	12.96±3.12a
16~20 a($n=12$)	1.46±0.15a	0.23±0.08b	46.47±3.28b	12.81±0.63a
21~25 a($n=9$)	1.51±0.12a	0.50±0.07a	75.31±0.03a	12.65±0.79a
背景值		0.12		21.5
标准限值 pH>7.5		0.40		50

注:同列不同小写字母表示不同年限间差异显著($P<0.05$);标准限值来源于《温室蔬菜产地环境质量评价标准》(HJ 333—2006),总样本数 $n=60$ 。

Note: The same column with different lowercase letters indicates significant difference between different years ($P<0.05$); The standard limit is derived from *Environmental quality evaluation standard for farmland of greenhouse vegetable production* (HJ 333—2006). Total sample number: $n=60$.

含量(以5 a为时段)的变化幅度来看,Cd的总量随着年限延长呈增加趋势,分别增加了21.4%(6~10 a)、79.4%(11~15 a)、139.3%(16~20 a)、3.4%(21~25 a),在16~20 a内增长幅度最高,且均超过其陕西省土壤背景值,11 a后每5年时间段的土壤Cd分别是标准限值的1.53、3.65、3.78倍。同时土壤Pb的总量随着年限增加而缓慢增加,均超过背景值,除11~15 a,其他年限段分别增加了32.6%、1.9%、61.8%。在11~15 a, Pb总量降低,这可能与土壤环境有关。芦小军等^[22]发现土壤微生物会促进印度芥菜对土壤Pb的吸收,导致土壤Pb含量的下降。

不同年限设施菜地土壤重金属元素BCR形态分析结果表明,随着使用年限的增加,土壤Cd、Pb有效态含量呈递增趋势,除6~10 a外,其他年限段Cd有效态含量分别增加了28.6%、27.8%、117.4%,均超过背景值,在21~25 a内增长幅度最高且超过标准限值。而Pb有效态含量均未超出背景值,在6~10 a和11~15 a内分别增加了15.8%和5.2%,使用20 a后有效态Pb含量降低。这可能与植物吸收有效态Pb有关^[22]。

与初建设施菜地土壤相比,土壤重金属Cd、Pb总量和有效态随种植年限延长而有所增加,李一蒙等^[23]对河南开封土壤重金属调查发现Cd超标问题最为突出。井永苹等^[24]研究山东寿光不同种植年限对设施菜地土壤重金属累积量的影响,结果显示土壤Cd、Pb含量随种植年限增加而升高。邓焕广等^[25]研究表明随着年限延长酸提取态As含量呈持续增加的趋势,除残渣态外,其他形态As与土壤理化性质均存在相关性。从已有的研究结果来看,我国各地的设施土壤重金属均呈现明显的累积趋势,与本研究所得的结果一致。

2.3 不同种植年限设施菜地土壤重金属的形态分布

土壤中重金属元素迁移能力的强弱与它们的化学形态密切相关。不同年限的土壤重金属形态分布不同(图1和图2);在0~15 a内,Cd的形态特征表现为可还原态(45.08%)>酸提取态(23.76%)>残渣态(18.23%)>可氧化态(12.20%)>水溶态(0.72%);而在使用15 a后,Cd的形态特征表现为残渣态(46.40%)>可还原态(33.06%)>酸提取态(14.12%)>可氧化态(6.01%)>水溶态(0.41%)。值得注意的是残渣态Cd随着年限增加呈增长趋势,在16~20 a,增加幅度最高;通过田间调查发现,酸提取态含量与研究区农户管理模式有关,即每隔5年添加未被污染的大田土壤从而改善设施菜地连年耕作造成土壤质量下降的现象(田间调查问卷数据,未发表)。可还原态和酸提取态是设施菜地土壤中Cd的主要存在形态,酸提取态与可还原态之和大于可氧化态与残渣态之和,说明不同年限设施菜地中Cd的生物有效性大,迁移的风险更大。在年限0~15 a内,Pb的形态特征表现为残渣态(38.16%)>酸提取态(28.42%)>可还原态(19.48%)>可氧化态(8.80%)>水溶态(5.15%);而使用15 a后,Pb的形态特征表现为残渣态(41.21%)>可还原态(29.90%)>酸提取态(14.28%)>可氧化态(13.11%)>水溶态(1.50%)。土壤Pb由酸提取态向可还原态转化,说明不同年限设施菜地土壤理化性质的变化会导致Pb生物迁移能力减弱。残渣态Pb占总量的百分数比其他形态高,其范围为35.42%~42.20%,说明不同年限设施菜地中Pb的生物迁移能力低,残渣态Pb是设施菜地土壤中Pb的主要存在形态。随着年限延长,可还原态Pb逐渐增加,这可能与土壤中Fe和Mn的氢氧化物特别是Mn的氢氧化物对 Pb^{2+} 有很强的专性吸附

能力有关^[26]。

2.4 不同年限设施菜地土壤污染评价

通过分析设施菜地土壤重金属总量不能全面反映其潜在生态危害性,因此在地积累污染评价和潜在生态风险评价中采用有效态含量^[27]。根据1.3中公式计算两种重金属的地积累污染指数和潜在生态风险系数(表4)。由表4可知,不同年限设施菜地土壤重金属Cd的地积累污染指数依次为21~25 a>16~20 a>11~15 a>1~5 a>6~10 a,在11~20 a内, $0 < I_{geo} < 1$,在21~25 a内 $I_{geo} > 1$,随着年限增长设施菜地土壤中Cd的污染程度由无污染到中度污染;而不同种植年限设施菜地土壤Pb的 I_{geo} 均小于0,说明研究区各年限设施菜地Pb无污染。根据重金属 E_r^i 、 RI 值与风险程度的关系(表1),不同年限设施菜地Cd的 E_r^i 介于33.60~125.07之间,平均值为59.08,其中11~15、16~20、21~25 a年限段有中等生态风险,其他为低生态风险;各年限设施菜地Pb的 E_r^i 均小于40,属于低生态风险。各年限设施菜地的 RI 值介于36.48~128.03之间,平均

值为61.95,除21~25 a设施菜地为中等生态风险,其他都为低生态风险,因此设施菜地Cd是不同年限设施菜地的主要风险来源,其生态风险系数对潜在风险指数的贡献高达94.36%,重金属Pb对潜在生态风险指数的平均贡献仅占5.64%。即设施菜地土壤中重金属的生态风险Cd>Pb。这与李雪芳^[10]研究的西安市市郊菜地重金属污染趋势一致。由此可知:不同年限设施菜地土壤中重金属Cd的污染较为严重,尤其是高年限设施菜地,应引起有关部门的高度重视。

2.5 土壤重金属各形态与土壤理化性质间的相关性分析

对不同年限设施菜地土壤中重金属各形态之间及其与理化性质等指标进行了相关性分析(表5和表6),设施菜地土壤中Cd酸提取态与可还原态、残渣态、水溶态(F0)存在显著性正相关关系,其中Cd酸提取态与可还原态及水溶态呈极显著性相关,可还原态与残渣态呈极显著性相关,表明除可氧化态Cd外,设施菜地土壤中Cd的其他形态之间可相互转化,其中

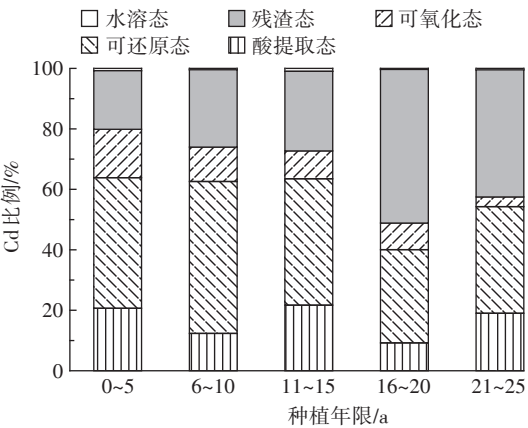


图1 不同年限设施菜地重金属Cd形态分布

Figure 1 Distribution of Cd speciation in greenhouse vegetable soil with different years

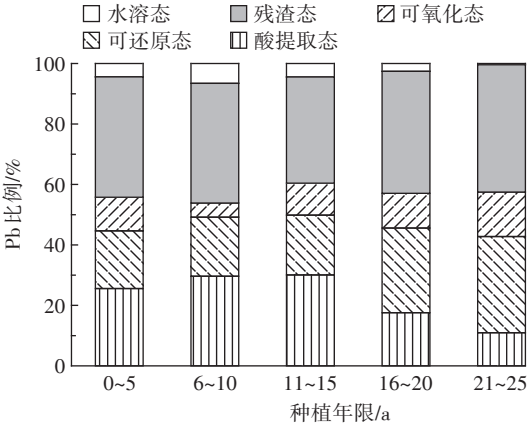


图2 不同年限设施菜地重金属Pb形态分布

Figure 2 Distribution of Pb speciation in greenhouse vegetable soil with different years

表4 不同年限重金属风险评价

Table 4 Risk assessment of heavy metals with different years

年限/a	Cd			Pb			潜在生态风险指数RI	潜在生态风险程度
	I_{geo}	E_r^i	风险程度	I_{geo}	E_r^i	风险程度		
1~5(n=12)	-0.39	34.32	无	-1.59	2.49	无	36.81	低等
6~10(n=12)	-0.42	33.60	无	-1.38	2.88	无	36.48	低等
11~15(n=15)	0.02	45.50	轻度	-1.31	3.03	无	48.53	低等
16~20(n=12)	0.34	56.93	轻度	-1.33	2.99	无	59.92	低等
21~25(n=9)	1.47	125.07	中度	-1.34	2.96	无	128.03	中等

注:总样本数n=60。
Note: Total sample number: n=60.

酸提取态与可还原态在土壤中转化能力较强,同时有效态Cd和水溶态Cd与速效磷、水解性氮呈正相关,可氧化态Cd与速效钾呈极显著相关,表明有效态和水溶态及可氧化态Cd极有可能来自设施菜地种植过程中化肥等肥料的使用^[28]。设施菜地土壤中Pb酸提取态分别与可还原态、残渣态及水溶态呈显著性负相关,可还原态与残渣态呈极显著正相关,同时可还原态Pb和残渣态Pb与速效磷、水解性氮呈正相关,表明可还原态和残渣态来源相似,通过实地调查发现研究区设施菜地周围无大型工业污染源,且用地下水灌溉,输入源主要以磷肥和氮肥为主,因此可能来自设施菜地施用的肥料。重金属Cd、Pb不同形态与土壤pH值的变化表现出显著的负相关性,说明设施菜地土壤理化性质改变,尤其是土壤酸化有利于重金属Cd与Pb的活化,导致蔬菜暴露污染风险增大^[29]。

3 结论

(1)设施菜地土壤理化性质(除干物质外)随着种植年限的增加变化显著。随着种植年限的延长,表现为设施菜地土壤中有效磷、有效钾和水解性氮含量增加,有机质先增加后减少,土壤呈酸化趋势。

(2)西安市不同种植年限设施菜地土壤中重金属Cd和Pb的总量均超过背景值,且随着年限的增加,在使用设施菜地11 a后Cd总量超过标准限值,Cd的有效态含量与总量的趋势一致,年限21~25 a的土壤超过标准限值。Pb的总量也呈增加趋势,21~25 a的土壤Pb总量超过标准限值。

(3)随着年限的增加,Cd酸提取态与可还原态之和大于可氧化态与残渣态之和,表明设施菜地土壤Cd的生物有效性大,迁移的能力较强。而Pb残渣态

表5 Cd不同形态与理化性质的相关性分析

Table 5 Correlation analysis of Cd speciation and physicochemical properties

	F1Cd	F2Cd	F3Cd	F4Cd	F0Cd	pH	OM	P	K	N
F1Cd	1	0.960**	0.739	0.907*	0.978**	-0.914*	0.360	0.942*	0.865	0.932*
F2Cd		1	0.700	0.965**	0.887*	-0.955*	0.285	0.934*	0.852	0.923*
F3Cd			1	0.587	0.716	-0.866	0.882*	0.852	0.962**	0.901*
F4Cd				1	0.803	-0.895*	0.143	0.816	0.734	0.814
F0Cd					1	-0.836	0.381	0.918*	0.833	0.901*
pH						1	-0.536	-0.958*	-0.954*	-0.973**
OM							1	0.542	0.738	0.611
P								1	0.961**	0.994**
K									1	0.984**
N										1

注:*在0.05水平(双侧)上显著相关,**在0.01水平(双侧)上显著相关。

Note:*was significantly correlated at 0.05 level(bilateral). ** was significantly correlated at 0.01 level(bilateral).

表6 Pb不同形态与理化性质的相关性分析

Table 6 Correlation analysis of Pb speciation and physicochemical properties

	F1Pb	F2Pb	F3Pb	F4Pb	F0Pb	pH	OM	P	K	N
F1Pb	1	-0.903*	0.837	-0.924*	0.920*	-0.757*	-0.052	0.833	0.667	0.772
F2Pb		1	0.834	0.967**	-0.896*	-0.928*	0.456	0.988**	0.920*	0.966**
F3Pb			1	0.715	-0.984**	-0.687	0.106	0.819	0.653	0.766
F4Pb				1	-0.816	-0.896*	0.394	0.930*	0.863	0.905*
F0Pb					1	-0.752	-0.111	-0.866	-0.699	-0.811
pH						1	-0.536	-0.958*	-0.954*	-0.973**
OM							1	0.542	0.738	0.611
P								1	0.961**	0.994**
K									1	0.984**
N										1

注:*在0.05水平(双侧)上显著相关,**在0.01水平(双侧)上显著相关。

Note:*was significantly correlated at 0.05 level(bilateral). ** was significantly correlated at 0.01 level(bilateral).

的比例较大,表明残渣态Pb是大棚土壤中Pb的主要存在形态。

(4)随着年限的增加,设施菜地土壤中Cd的地积累指数增加,污染程度由无污染到中度污染;而不同种植年限设施菜地土壤Pb无污染。设施菜地土壤中Cd达中等生态风险;Pb为低生态风险。各年限设施菜地的Cd生态风险系数对潜在风险指数的贡献最高。西安市设施菜地Cd是不同年限设施菜地的主要风险来源。

参考文献:

- [1] 李斯更,王娟娟.我国蔬菜产业发展现状及对策措施[J].中国蔬菜,2018(6):1-4.
LI Si-geng, WANG Juan-juan. Development status and countermeasures of vegetable industry in China[J]. *China Vegetables*, 2018(6): 1-4.
- [2] 王爽,李荣华,张增强,等.陕西潼关农田土壤及农作物重金属污染及潜在风险[J].中国环境科学,2014,34(9):2313-2320.
WANG Shuang, LI Rong-hua, ZHANG Zeng-qiang, et al. Assessment of the heavy metal pollution and potential ecological hazardous in agricultural soils and crops of Tongguan, Shaanxi Province[J]. *China Environmental Science*, 2014, 34(9): 2313-2320.
- [3] 曾希柏,徐建明,黄巧云,等.中国农田重金属问题的若干思考[J].土壤学报,2013,50(1):186-194.
ZENG Xi-bai, XU Jian-ming, HUANG Qiao-yun, et al. Some thoughts on the problem of heavy metal in farmland in China[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2013, 50(1): 186-194.
- [4] 杜新民,吴忠红,张永清,等.不同种植年限日光温室土壤盐分和养分变化研究[J].水土保持学报,2007,21(2):78-80.
DU Xin-min, WU Zhong-hong, ZHANG Yong-qing, et al. Study on changes of soil salt and nutrient in greenhouse of different planting years[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2007, 21(2): 78-80.
- [5] Li W Q, Vanderzee S, et al. Salt contents in soils under plastic greenhouse gardening in China[J]. *Pedosphere*, 2001, 11(4): 359-367.
- [6] Khan S, Cao Q, Zheng Y M, et al. Health risks of heavy metals in contaminated soils and food crops irrigated with wastewater in Beijing, China[J]. *Environmental Pollution*, 2008, 152(3): 686-692.
- [7] 庞文品,秦樊鑫,吕亚超,等.贵州兴仁煤矿区农田土壤重金属化学形态及风险评估[J].应用生态学报,2016,27(5):1468-1478.
PANG Wen-pin, QIN Fan-xin, LÜ Ya-chao, et al. Chemical speciations of heavy metals and their risk assessment in agricultural soils in a coalmining area from Xingren County, Guizhou Province, China[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2016, 27(5): 1468-1478.
- [8] 刘小诗,李莲芳,曾希柏,等.典型农业土壤重金属的累积特征与源解析[J].核农学报,2014,28(7):1288-1297.
LIU Xiao-shi, LI Lian-fang, ZENG Xi-bai, et al. Accumulation characteristics and source apportionment of heavy metals in typical agricultural soils[J]. *Journal of Nuclear Agricultural Sciences*, 2014, 28(7): 1288-1297.
- [9] 韩仲宇,唐希望,同延安.陕西关中地区5个小冶炼厂周边农田土壤重金属污染特征研究[J].西北农林科技大学学报,2017,45(6):115-122.
HAN Zhong-yu, TANG Xi-wang, TONG Yan-an. Characteristics of soil heavy metal pollution in farmlands near five small smelters in Guanzhong area, Shaanxi[J]. *Journal of Northwest A&F University*, 2017, 45(6): 115-122.
- [10] 李雪芳.西安市郊菜地土壤重金属污染及其在蔬菜体内的累积效应[D].杨凌:西北农林科技大学,2014.
LI Xue-fang. Heavy metals contamination in Xi'an City suburb and their accumulation in vegetables[D]. Yangling: Northwest A&F University, 2014.
- [11] 鲁如坤.土壤农业化学分析方法[M].北京:中国农业科技出版社,2000.
LU Ru-kun. Soil argrochemistry analysis protocols[M]. Beijing: China Agriculture Science Press, 2000.
- [12] 郭军康,周冉,任心豪,等.不同年限设施菜地番茄细胞壁果胶Cd累积的研究[J].农业环境科学学报,2018,37(1):45-51.
GUO Jun-kang, ZHOU Ran, REN Xin-hao, et al. Accumulation of Cd in cell wall pectin of tomato plants grown in greenhouse soil of different planting years[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, 37(1): 45-51.
- [13] Chen Q, Lu X Y, Guo X R, et al. Differential responses to Cd stress induced by exogenous application of Cu, Zn or Ca in the medicinal plant *Catharanthus roseus*[J]. *Ecotoxicol Environ Saf*, 2018, 157: 266-275.
- [14] 黄莹,李永霞,高甫威,等.小清河表层沉积物重污染区重金属赋存形态及风险评价[J].环境科学,2015,36(6):2046-2053.
HUANG Ying, LI Yong-xia, GAO Fu-wei, et al. Speciation and risk assessment of heavy metals in surface sediments from the heavily polluted area of Xiaoqing River[J]. *Environmental Science*, 2015, 36(6): 2046-2053.
- [15] 晋王强,南忠仁,王胜利,等.兰州市城市污水处理厂污泥中重金属形态分布特征与潜在生态风险评价[J].农业环境科学学报,2010,29(6):1211-1216.
JIN Wang-qiang, NAN Zhong-ren, WANG Sheng-li, et al. Fractionation and environmental assessment of heavy metals in the sludge from Lanzhou municipal wastewater treatment plants[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2010, 29(6): 1211-1216.
- [16] 魏复盛,杨国治,蒋德珍,等.中国土壤元素背景值基本统计量及其特征[J].中国环境监测,1991(1):1-6.
WEI Fu-sheng, YANG Guo-zhi, JIANG De-zhen, et al. Basic statistics and characteristics of soil background values in China[J]. *Environmental Monitoring in China*, 1991(1): 1-6.
- [17] 秦巧燕,贾陈忠,同延安,等.陕西关中蔬菜设施栽培土壤中硝态氮的累积现状[J].长江大学学报,2005(4):12-20.
QIN Qiao-yan, JIA Chen-zhong, TONG Yan-an, et al. Accumulation of nitrate nitrogen in soil of vegetable cultivation in Guanzhong[J]. *Shaanxi Journal of Yangtze University*, 2005(4): 12-20.
- [18] 王克安,杨宁,李絮花,等.不同种植年限日光温室土壤养分变化规律研究[J].山东农业科学,2010(9):56-59.

- WANG Ke-an, YANG Ning, LI Xu-Hai, et al. Variation laws of soil nutrients in solar green houses with different cultivation ages[J]. *Shandong Agricultural Science*, 2010(9):56-59.
- [19] 李玉娣, 谷洁, 付青霞, 等. 陕西云阳蔬菜大棚土壤养分及微生物群落功能多样性研究[J]. 农业环境科学学报, 2014, 33(4):765-771.
- LI Yu-di, GU Jie, FU Qing-xia, et al. Effects of planting years on soil nutrients and microbial functional diversity in vegetable plastic tunnel in Yunyang, Shaanxi[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2014, 33(4):765-771.
- [20] 曾希柏, 白玲玉, 苏世鸣, 等. 山东寿光不同种植年限设施土壤的酸化与盐渍化[J]. 生态学报, 2010, 30(7):1853-1859.
- ZENG Xi-bai, BAI Ling-yu, SU Shi-ming, et al. acidification and salinization in greenhouse soil of different cultivating years from Shouguang City, Shandong[J]. *Acta Ecological Sinica*, 2010, 30(7):1853-1859.
- [21] 钱晓雍. 塑料大棚设施菜地土壤次生盐渍化特征[J]. 中国土壤与肥料, 2017(5):73-79.
- QIAN Xiao-yong. Characteristics of secondary salinization of vegetable soil in plastic film greenhouse[J]. *Soil and Fertilizer Sciences in China*, 2017(5):73-79.
- [22] 芦小军, 李博文, 杨卓, 等. 微生物对土壤Cd Pb和Zn生物有效性的影响研究[J]. 农业环境科学学报, 2010, 29(7):1315-1319.
- LU Xiao-jun, LI Bo-wen, YANG Zhuo, et al. Effects of microorganisms on the bioavailability of cadmium, lead and zinc in soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2010, 29(7):1315-1319.
- [23] 李一蒙, 马建华, 刘德新, 等. 开封城市土壤重金属污染及潜在生态风险评价[J]. 环境科学, 2015, 36(3):1037-1044.
- LI Yi-meng, MA Jian-hua, LIU De-xin, et al. Assessment of heavy metal pollution and potential ecological risks of urban soils in Kaifeng City[J]. *Environmental Science*, 2015, 36(3):1037-1044.
- [24] 井永苹, 李彦, 薄录吉, 等. 不同种植年限设施菜地土壤养分、重金属含量变化及主导污染因子解析[J]. 山东农业科学, 2016, 48(4):66-71.
- JING Yong-ping, LI Yan, BO Lu-ji, et al. Variation of soil nutrient and heavy metal accumulation in greenhouse soil with cultivation years and analysis on main pollution factors[J]. *Shandong Agricultural Sciences*, 2016, 48(4):66-71.
- [25] 邓焕广, 董杰, 张菊, 等. 不同种植年限蔬菜大棚土壤砷含量及形态变化研究[J]. 水土保持学报, 2015, 29(6):271-275.
- DENG Huan-guang, DONG Jie, ZHANG Ju, et al. Study on changes of arsenic content and speciation in soil of vegetable greenhouse with different cultivating years[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2015, 29(6):271-275.
- [26] 王其枫, 王富华, 孙芳芳, 等. 广东韶关主要矿区周边农田土壤铅、镉的形态分布及生物有效性研究[J]. 农业环境科学学报, 2012, 31(6):1097-1103.
- WANG Qi-feng, WANG Fu-hua, SUN Fang-fang, et al. Fractionation and bioavailability of Pb and Cd in agricultural soils around mining area in Shaoguan, Guangdong Province, China[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2012, 31(6):1097-1103.
- [27] 许超, 夏北成, 吴海宁. 尾矿库尾砂及周边农田土壤重金属形态分布及其生物有效性[J]. 农业环境科学学报, 2009, 28(11):2293-2296.
- XU Chao, XIA Bei-cheng, WU Hai-ning. Speciation and bioavailability of heavy metals in tailings and agricultural soils[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2009, 28(11):2293-2296.
- [28] 尹伟, 卢瑛, 甘海华, 等. 佛山市某工业区周边蔬菜地土壤重金属含量与评价[J]. 农业环境科学学报, 2009, 28(3):508-512.
- YIN Wei, LU Ying, GAN Hai-hua, et al. Heavy metals concentrations and evaluation in soils around an industrial area in Foshan[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2009, 28(3):508-512.
- [29] Li Y P, Yang J, Liu S Q. Effect of ultrasound and acidification on morphology and elution efficiency of heavy metal from soil contaminated by electronic waste pickling[J]. *Journal of Agricultural Science & Technology*, 2016, 18(2):148-155.