

长期喷施波尔多液对葡萄园土壤、树体和径流中铜积累的影响

徐秋桐, 张莉, 章明奎*

(浙江大学 环境与资源学院, 杭州 310058)

摘要: 为了解长期喷施波尔多液对生态环境的影响, 在浙江省滨海平原选择喷施波尔多液不同年限的 7 个葡萄园, 研究长期喷施波尔多液对果园土壤、果树不同器官中铜积累及地表径流中铜浓度的影响。结果表明, 果园表土中全铜含量随喷施波尔多液年限呈显著地增加, 表土年铜积累速率平均为 4.33 mg/kg。果园土壤中积累的铜主要为残余态、氧化物结合态和有机质结合态, 交换态铜、氧化物结合态铜和有机质结合态铜的比例随波尔多液喷施年限增加而增加, 而残余态铜的比例随波尔多液喷施年限下降。随着波尔多液喷施年限的增加, 葡萄果肉、果皮、种子、新叶和树皮中铜含量呈现显著的增加, 相关系数分别为 0.859 5, 0.908 1, 0.888 1, 0.923 3 和 0.921 8。同时, 地表径流中铜浓度也随波尔多液喷施年限增加而增加; 地表径流中铜浓度可随季节发生变化, 波尔多液喷施时期的地表径流中铜浓度明显高于其它时期。

关键词: 葡萄园; 波尔多液; 地表径流; 铜积累

中图分类号: S157.1; X53

文献标识码: A

文章编号: 1009-2242(2014)02-0195-04

Accumulation of Copper in Soil, Plant Tissue, and Runoff in Vineyard as Affected by Long-term Application of Bordeaux Mixture

XU Qiu-tong, ZHANG Li, ZHANG Ming-kui

(College of Environmental and Resource Sciences, Zhejiang University, Hangzhou 310058)

Abstract: In order to understand the impact of long-term application of Bordeaux mixture on the ecological environment, seven representative vineyards with different application history of Bordeaux mixture in coastal plain of Zhejiang province were choose for studying the effects of long-term application of Bordeaux mixture on accumulation of copper in soil, different tissue of grapevine, and runoff in vineyard. The results showed that Cu content in soil increased significantly with years of spraying Bordeaux mixture, and mean annual Cu accumulation rate of surface soils was 4.33 mg/kg. The Cu accumulated in the orchard soil was mainly composed of residual form, oxide-bound and organic matter bound. Proportions of total Cu in exchangeable, oxide-bound and organic matter bound increased with increasing years of spraying Bordeaux mixture, while that of residual Cu decreased with the years of spraying Bordeaux mixture. The concentrations of Cu in grape pulp, peel, seeds, young leaves and bark increased significantly with increasing years of spraying Bordeaux mixture, and the correlation coefficients was 0.859 5, 0.908 1, 0.888 1, 0.923 3 and 0.921 8, respectively. At the same time, the Cu concentration in surface runoff also increased with Bordeaux mixture spraying period. Concentration of Cu in surface runoff could be varied with seasons, and it was higher in period of spraying Bordeaux mixture than other periods.

Key words: vineyard; Bordeaux mixture; runoff; Cu accumulation

葡萄是我国重要的果树,在我国各地都有广泛种植。葡萄生产过程中常常会受到黑痘病、霜霉病、灰霉病、炭疽病和白腐病等真菌性病害的影响,喷施药剂是葡萄园田间管理不可缺少的环节。其中,波尔多液因具有药效持久、不易产生抗药性、杀菌谱广、黏着力强、耐雨水冲刷、成本低,可补充缺铜作物、起到矫治作用等优点,是葡萄园应用频率较高的杀菌剂之一。波尔多液是无机铜素杀菌剂,其主要成分为硫酸铜,一般在葡萄生长季节需喷波尔多液 3~6 次,因此长期高剂量喷施波尔多液对生态环境中铜的污染一直受到人们的关注^[1,2]。据国内外重要葡萄产区的研究,长期种植葡萄可导致土壤中铜等重金属的积累^[2-4],导致土壤环境中的营养元素不

收稿日期:2013-11-04

基金项目:国家自然科学基金项目(21177108)

作者简介:徐秋桐(1990-),女,博士研究生,主要从事土壤污染环境效应方面的研究。E-mail:xmomko@gmail.com

通讯作者:章明奎(1964-),男,博士,教授,从事土壤与环境方面的研究。E-mail:mkzhang@zju.edu.cn

平衡,降低了果品的产量和质量,对人畜健康造成威胁^[5-7]。卜元卿等通过在徐州果园的试验认为^[8],波尔多液在该地的安全使用期为 10 年。以往研究较多关注喷施波尔多液对土壤中铜积累的影响,而对果树不同组织中铜的积累、对地表水的影响研究较少。为此,本文在浙江省滨海平原选择了喷施波尔多液不同年限的 7 个葡萄园,研究了长期喷施波尔多液对果园土壤、果树各器官中铜积累及地表径流中铜浓度的影响。

1 试验材料与方法

1.1 试验研究概况

在收集资料、田间访问的基础上,在浙江省东部沿海地区的绍兴市上虞区选择了喷施波尔多液不同年限的 7 个葡萄园进行喷施波尔多液对果园土壤、果树各器官中铜积累及地表径流中铜浓度的影响研究。选择的 7 个果园地貌类型和土壤类型均相同,分别为滨海平原和淡涂泥土属(属于潮土土类);由于分布邻近,这些葡萄园的管理方式和气候条件基本一致,土壤的基本理化性状也较为接近(表 1)。7 个葡萄园波尔多液喷施年限分别为 3, 8, 11, 15, 17, 23, 25 a, 每年喷施波尔多液 3~5 次,大致相当于年喷施铜 15~30 kg/hm²。于 2012 年 1 月,在每一葡萄园中采集表土混合样,分别由 10~12 个分样混合而成,采样深度为 0~20 cm。

为观测各葡萄园地表径流中铜的浓度,分别在每一果园的排水口设置径流池,采集 2012 年 1—12 月期间雨后的地表径流样。另在葡萄生长的不同时期采集葡萄树各器官组织样,其中新叶样于波尔多液第一次喷施前采集,老叶样、葡萄果肉样、果皮样、葡萄种子样和葡萄树主干树皮样在葡萄收获时采集。采集的果树器官组织样均为混合样,由 15~20 株葡萄树采样混合而成。

为观测各葡萄园地表径流中铜的浓度,分别在每一果园的排水口设置径流池,采集 2012 年 1—12 月期间雨后的地表径流样。另在葡萄生长的不同时期采集葡萄树各器官组织样,其中新叶样于波尔多液第一次喷施前采集,老叶样、葡萄果肉样、果皮样、葡萄种子样和葡萄树主干树皮样在葡萄收获时采集。采集的果树器官组织样均为混合样,由 15~20 株葡萄树采样混合而成。

1.2 样品预处理与分析方法

采集的土样经混匀、室内干燥后,分别过 2 mm 和 0.15 mm 塑料筛用于理化分析。土壤 pH、有机质、全磷和全氮等采用常规方法测定^[9]。土壤全铜用硝酸—高氯酸消化;土壤铜的化学形态采用美国土壤学会建议的方法鉴定^[10],把重金属分为交换态、碳酸盐结合态、氧化物结合态、有机质结合态和残渣态等 5 种化学形态;消化液和提取液中铜用原子吸收法测定。采集的植物样品经杀青处理并在 60 ℃ 下烘干至恒重后,研磨过 1 mm 塑料筛用于全铜的测定。植物样品中铜采用干灰—酸溶法测定^[11]。铜含量以干重为基准表示。

收集的地表径流样中铜参照文献分为水溶态、活跃态和稳定态 3 种形态^[12]。分析步骤:地表径流样混匀后分为 2 份,一份直接加浓硝酸至 pH=2 保存;另一份过 0.45 μm 滤膜,滤液加浓硝酸酸化至 pH<2 用于测定水溶性铜。直接加浓硝酸处理的样品在室温下放置 24 h 后,进一步分为 2 份:一份过 0.45 μm 滤膜分析溶解态铜,其除径流中的水溶性铜外,还包括径流中与碳酸盐、铁锰氧化物结合态发生共沉淀吸附在悬浮颗粒物上的铜,后者的铜易受水体环境变化而处于不稳定态,释放进入水体,称之为活跃态;活跃态铜为加酸处理后过 0.45 μm 滤膜分析溶解态铜与上述水溶性铜的差值;另一份酸化径流样经硝酸—氢氟酸—高氯酸消化后分析径流中总铜浓度。总铜与加酸处理后过 0.45 μm 滤膜分析溶解态铜差值为稳定态铜,主要包括悬浮物中有机—硫化物结合态和稳定的晶格态铜。以上消化液或提取液中的重金属浓度采用石墨炉原子吸收法测定。

2 结果与分析

2.1 表层土壤铜的积累与化学形态

由表 2 可知,随着波尔多液施用年限的增加,表层土壤铜含量呈现显著的增加。波尔多液施用年限为 3 a 的土壤铜含量为 39.61 mg/kg,而施用年限为 25 a 的土壤含铜量达 123.72 mg/kg。线性回归分析表明,葡萄园表层土壤铜含量(Y, mg/kg)与葡萄种植年限(X, a)有以下关系: $Y=12.99+4.33X$ ($r=0.9877, n=7$),由此可见研究葡萄园表土年铜积累速率平均约为 4.33 mg/kg。这一结果表明,种植葡萄可显著在增加土壤中铜的积累。若以土壤环境质量标准(GB15618—2008)中铜的二级标准作为超标下限(200 mg/kg),以回归方程中推算的葡萄种植年限为 0 a 的土壤铜含量(12.99 mg/kg)作为本底,大约种植 43 a 葡萄后土壤全铜可超过二级标准作为超标下限(200 mg/kg)。

国外对老葡萄园土壤铜的积累有较多的研究,据 Brun 等的资料^[13],法国 Bordeaux 葡萄园土壤铜平均含量可达 800 mg/kg,在 Alsace、Burgundy 和 Champagne 等地的葡萄园土壤铜含量在 400~500 mg/kg 之间;意大利的 Valled'Aosta、Lombardia、Trentino Alto Adige、Piemonte 和 Tuscany 等地的葡萄园土壤铜含量分别

表 1 供试葡萄园土壤基本理化性状 g/kg

序号	喷施年限/a	pH	有机质	黏粒	全磷	全氮
1	3	7.03	19.3	231	0.59	1.12
2	8	7.27	21.2	198	0.63	1.32
3	11	7.54	18.4	192	0.66	1.28
4	15	7.18	22.7	212	0.57	1.34
5	17	7.52	16.8	206	0.71	1.06
6	23	7.06	19.6	194	0.72	1.33
7	25	7.33	18.6	216	0.69	1.17

为 300,260,161,90,34 mg/kg。澳大利亚葡萄园土壤铜含量为 24~159 mg/kg 之间^[14]。欧洲葡萄园土壤铜含量为 130~1 280 mg/kg 之间^[15]。国内王正直等调查的山东泰安葡萄园土壤铜含量为 193 mg/kg^[1]。本研究与文献结果都表明,长期喷施波尔多液可导致土壤铜的明显积累。

随土壤铜积累,土壤中各形态铜含量均有不同程度增加。从波尔多液喷施 3~25 a,交换态铜、碳酸盐结合态铜、有机质结合态铜、氧化物结合态铜和残余态铜分别由 0.53,1.53,5.46,6.19,25.88 mg/kg 增加至 3.78,8.56,31.25,44.38,35.71 mg/kg。由表 2 可知,葡萄园土壤中积累的铜主要以残余态、氧化物结合态和有机质结合态存在,交换态和碳酸盐结合态的比例相对较低。随土壤铜积累,除残余态铜占全铜比例呈现下降外,其它形态的铜占

全铜的比例均呈增加趋势,从波尔多液喷施 3~25 a,交换态铜、碳酸盐结合态铜、有机质结合态铜和氧化物结合态铜占全铜的比例分别由 1.34%,3.87%,13.79%和 15.64%增加至 3.06%,6.92%,25.27%和 35.88%;而残余态铜占全铜的比例从 65.36%下降至 28.87%。相关分析表明,交换态铜、有机质结合态铜和氧化物结合态铜占全铜的比例与波尔多液喷施年限呈显著正相关,相关系数分别为 0.947 2*,0.929 5* 和 0.889 6* ($n=7$);残余态铜占全铜的比例与波尔多液喷施年限呈显著的负相关,相关系数为 -0.958 6* ($n=7$);碳酸盐结合态铜占全铜的比例与波尔多液喷施年限呈正相关,但没有达到显著水平,相关系数为 0.586 3($n=7$)。

2.2 果树各器官中铜的积累

由表 3 可知,喷施波尔多液也明显增加了葡萄树各器官组织中铜的含量。从波尔多液喷施 3~25 a,果肉、果皮、种子、新叶、老叶和主杆树皮中铜含量分别由 6.73,31.47,8.44,11.44,27.63,42.34 mg/kg 增加至 12.64,47.36,15.43,27.36,30.68,76.45 mg/kg,后者分别为前者的 1.87,1.50,1.83,2.39,1.11,1.81 倍。果肉、果皮、种子、新叶和主杆树皮中

铜含量与波尔多液喷施年限呈正相关,相关系数分别为 0.859 5*,0.908 1*,0.888 1*,0.923 3* 和 0.921 8* ($n=7$);但老叶中铜含量与波尔多液喷施年限无显著的相关,相关系数为 -0.136 0($n=7$)。葡萄果皮中铜的含量明显高于果肉和种子,老叶(葡萄收获时采集)中铜的含量明显高于新叶(波尔多液第一次喷施前采集),这可能是果皮、老叶中铜含量受当年喷施波尔多液残留影响有关。而老叶中铜含量与波尔多液喷施年限无显著相关表明了其受土壤铜积累影响较少,主要与当年波尔多液喷施铜残留有关。树皮中铜的含量明显高于其它器官,这可能是主干树皮受多年波尔多液喷施铜残留有关。

2.3 地表径流中铜的浓度

2012 年共有 13 次降水产生了明显的地表径流,对这 13 次地表径流的各形态铜的浓度测定表明,径流中各形态铜含量随葡萄园波尔多液喷施年限不同和季节不同有较大的变化,其总铜、水溶性铜、易释放态铜和稳定态铜分别在 43~220,17~93,8~54,11~81 $\mu\text{g/L}$ 之间。7 个葡萄园的地表径流中水溶性铜、易释放态铜和稳定态铜分别占全铜的比例为 30.88%~53.06%,20.88%~27.85% 和 23.47%~44.12%,平均分别为 42.26%,24.40% 和 33.33%。可见研究葡萄园地表径流中铜主要以水溶态为主,有较高的活性;其次为与土壤固相物质密切结合的稳定态,易释放态的比例相对较低。

不同月份地表径流中铜浓度的比较表明,最高浓度一般出现在 5—7 月份。波尔多液喷施年限为 3,8,11,15,17,23,25 a 的 7 个果园 4—7 月份收集的地表径流全铜浓度分别为 78,94,86,116,138,237,198 $\mu\text{g/L}$,而其它月份相应的平均浓度分别为 53,57,55,77,87,153,129 $\mu\text{g/L}$,前者为后者的 1.47,1.65,1.56,1.51,1.59,1.55,1.53 倍。4—7 月份是研究当年波尔多液喷施的主要时期,这表明当年喷施的波尔多液可随降水直接落入地表或进入地表径流,提高地表径流中铜的浓度。

表 2 喷施波尔多液不同年限葡萄园土壤中铜的积累与形态组成

序号	喷施年限/a	全铜/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	铜的化学形态/%				
			交换态	碳酸盐结合态	有机质结合态	氧化物结合态	残余态
1	3	39.61	1.34	3.87	13.79	15.64	65.36
2	8	53.79	1.54	5.14	18.24	13.40	61.68
3	11	56.70	2.17	6.63	20.66	17.72	52.82
4	15	84.70	1.89	4.87	24.88	21.30	47.06
5	17	93.81	2.66	6.28	22.67	36.75	31.64
6	23	120.58	3.17	5.13	26.49	37.39	27.82
7	25	123.72	3.06	6.92	25.27	35.88	28.87

表 3 喷施波尔多液不同年限葡萄各器官组织中铜的含量 mg/kg

序号	喷施年限/a	果肉	果皮	种子	新叶	老叶	树皮
1	3	6.73	31.47	8.44	11.44	27.63	42.34
2	8	6.94	30.54	9.18	10.68	29.65	41.23
3	11	8.23	39.76	8.56	15.47	26.44	48.77
4	15	7.16	44.13	9.68	21.67	28.59	58.76
5	17	9.63	39.65	12.64	20.53	31.63	52.43
6	23	13.14	48.97	14.73	23.18	25.48	67.87
7	25	12.64	47.36	15.43	27.36	30.68	76.45

表 4 喷施波尔多液不同年限葡萄园地表径流中铜的浓度

序号	喷施年限/ a	$\mu\text{g/L}$							
		总铜		水溶性铜		易释放铜		稳定态铜	
		范围	平均	范围	平均	范围	平均	范围	平均
1	3	43~92	68	17~29	21	8~23	17	15~43	30
2	8	53~99	79	20~34	28	11~32	22	17~38	29
3	11	49~94	70	23~42	33	12~27	19	11~29	18
4	15	69~126	98	44~68	52	10~32	23	13~40	23
5	17	79~149	117	39~66	49	11~42	29	22~43	39
6	23	108~213	182	49~93	78	10~48	38	36~78	66
7	25	118~220	166	51~91	74	17~54	36	37~81	56

由表 4 可知,各葡萄园地表径流中各形态铜的平均浓度均随葡萄园波尔多液喷施年限增加而增加,从波尔多液喷施 3~25 a,地表径流中总铜、水溶性铜、易释放态铜和稳定态铜浓度分别由 68,21,17,30 $\mu\text{g/L}$ 增加至 166,74,36,56 $\mu\text{g/L}$,后者分别为前者的 2.44,3.52,2.12,1.87 倍,其中以水溶性铜的增幅最为明显。相关分析表明,地表径流中总铜、水溶性铜、易释放态铜和稳定态铜浓度与喷施的波尔多液喷施年限和土壤铜含量均呈显著的正相关,它们与波尔多液喷施年限的相关系数分别为 0.927 2*, 0.974 7*, 0.937 7* 和 0.765 8* ($n=7$),与土壤全铜含量的相关系数分别为 0.959 4*, 0.986 4*, 0.962 4* 和 0.824 0* ($n=7$)。

3 结论

对浙江省不同种植年限的代表性葡萄园表土铜的全量分析表明,长期喷施波尔多液可促使铜在葡萄园土壤中明显积累,土壤中积累的铜主要为残余态、氧化物结合态和有机质结合态。其中,交换态铜、氧化物结合态铜和有机质结合态铜的比例随波尔多液喷施年限增加而增加,而残余态铜的比例随波尔多液喷施年限下降。随着波尔多液喷施年限的增加,葡萄果肉、种子、新叶、果皮和树皮中铜含量呈现显著的增加。葡萄果皮中铜的含量明显高于果肉和种子,老叶中铜的含量明显高于新叶。果肉、果皮、种子、新叶和主杆树皮中铜含量与波尔多液喷施年限存在显著的正相关,而老叶中铜含量与波尔多液喷施年限无显著相关。地表径流中铜浓度也随波尔多液喷施年限增加而增加。地表径流中铜浓度可随季节发生明显变化,波尔多液喷施时期的地表径流中铜浓度明显高于其它时期。地表径流中铜主要以水溶态为主,有较高的活性。施用波尔多液可对葡萄园生态环境产生积累性污染,在实际生产中应严格控制波用量和次数。

参考文献:

- [1] 王正直,刘春生,邱德峰,等. 果园土壤铜素的含量、形态及剖面特征研究[J]. 土壤通报,2002,33(5):369-371.
- [2] 单正军,王连生,蔡道基,等. 果园土壤铜污染状况及其对作物生长的影响[J]. 农业环境保护,2002,21(2):119-121.
- [3] Zhou D M, Wang Q Y, Cang L. Free Cu^{2+} ions, Cu fractionation and microbial parameters in soils from apple fungicides[J]. Pedosphere,2011,21(20):139-145.
- [4] Rusjan D, Strlic M, Pucko D, et al. Copper accumulation regarding the soil characteristics in sub-mediterranean vineyards of Slovenia[J]. Geoderma,2007,141:111-118.
- [5] Merry R H, Tiller K G, Alston A M. Accumulation of copper, lead, and arsenic in some Australian orchard soils[J]. Australian Journal of Soil Research,1983,21:549-561.
- [6] Abollino O, Aceto M, Malandrino M, et al. Heavy metals in agricultural soils from Piedmont, Italy: distribution, speciation and chemometric data treatment[J]. Chemosphere,2002,49:545-557.
- [7] Boon G T, Bouwman L A, Bloem J, et al. Effects of copper tolerant grass (*Agrostis capillaries*) on the ecosystem of copper-contaminated arable soil[J]. Environmental Toxicology and Chemistry,1998,17:1964-1971.
- [8] 卜元卿,石利利,单正军. 波尔多液在苹果和土壤中残留动态及环境风险评价[J]. 农业环境科学学报,2013,32(5):972-978.
- [9] 中国科学院南京土壤研究所. 土壤理化分析[M]. 上海:上海科技出版社,1978.
- [10] Sparks D L. Methods of Soil Analysis, Part 3: Chemical Methods[M]. WI: SSSA and ASA Madison,1986:739-768.
- [11] 鲍士旦. 土壤农化分析[M]. 北京:中国农业出版社,2005,154-157.
- [12] 张敏,王德淑. 长江铜陵段表层水中重金属含量及存在形态分布研究[J]. 安全与环境学报,2003,3(6):61-64.
- [13] Brun L A, Maillet J, Richarte J, et al. Relationship between extractable copper, soil properties and copper uptake by plants in vineyards soils[J]. Environmental Pollution,1998,102:151-161.
- [14] Wightwick A, Mollah M, Partington D, et al. Copper fungicide residues in Australian vineyard soils[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry,2008,56(7):2457-2464.
- [15] Komarek M, Cadkova E, Chrastna V, et al. Contamination of vineyard soils with fungicides: A review of environmental and toxicological aspects[J]. Environment International,2010,36(1):138-151.