

# Measurement of the Anion in Vegetable Field Soil of Greenhouse in Xinxiang by Using Ion Chromatography

Bihua Chen, Weili Guo, Xinzheng Li, Guangyin Wang\*

Henan Institute of Science and Technology, Xinxiang Henan

Email: [wanguangyin@hist.edu.cn](mailto:wanguangyin@hist.edu.cn)

Received: Dec. 22<sup>th</sup>, 2014; accepted: Jan. 8<sup>th</sup>, 2015; published: Feb. 16<sup>th</sup>, 2015

Copyright © 2015 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## Abstract

In order to study evolution characteristics of the anion in vegetable field soil of greenhouse, the soil samples of different cultivating years (0 a, 5 a, 10 a, 15 a, 20 a, 25 a, 30 a) were collected, and their anion contents were determined by using ion chromatograph. The results showed that the contents of  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$  and  $\text{SO}_4^{2-}$  were most significantly correlated with the cultivating years. Annual growth of  $\text{Cl}^-$  content was about  $25.72 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  during 15 - 30 a, which was 9.2 times that during 0 - 15 a, and it increased 8 times in 30 a; the content of  $\text{HCO}_3^-$  was decreased at annual rate of  $1.7 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ; the content of  $\text{NO}_3^-$  reached about  $1038 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  in the soil of 30 a, 25.7 times compared to that in open field soil; annual growth of  $\text{NO}_2^-$  content was  $0.85 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ; and annual growth of  $\text{SO}_4^{2-}$  content was  $33 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ .

## Keywords

Ion Chromatography, Cultivating Years, Vegetable Field Soil, Anion

# 离子色谱法测定新乡市大棚菜田土壤中的阴离子

陈碧华, 郭卫丽, 李新峥, 王广印\*

\*通讯作者。

河南科技学院, 河南 新乡  
Email: [wanguangyin@hist.edu.cn](mailto:wanguangyin@hist.edu.cn)

收稿日期: 2014年12月22日; 录用日期: 2015年1月8日; 发布日期: 2015年2月16日

## 摘要

为了研究大棚菜田土壤阴离子的演变特征, 采集了不同种植年限(0、5、10、15、20、25、30 a)的大棚菜田0~20 cm土壤样品, 用离子色谱法测定了土壤阴离子的含量。结果表明:  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NO}_2^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  与种植年限极显著相关, 其中 $\text{Cl}^-$ 在15~30 a期间每年增速为 $25.72 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 左右, 是0~15 a增速的9.2倍, 到30 a时增加8倍;  $\text{HCO}_3^-$ 含量以每年 $1.7 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的速度降低;  $\text{NO}_3^-$ 在种植30 a的蔬菜大棚土壤 $\text{NO}_3^-$ 含量高达 $1038 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 左右, 较没有大棚覆盖的大田增加25.7倍; 土壤中 $\text{NO}_2^-$ 含量的增速为 $0.85 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{a}^{-1}$ ;  $\text{SO}_4^{2-}$ 以每年 $33 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的速率持续增加。

## 关键词

离子色谱法, 种植年限, 菜田土壤, 阴离子

## 1. 引言

随着农业产业结构的调整, 设施蔬菜已成为我国农业发展的主导产业。但是在设施蔬菜发展过程中, 设施土壤次生盐渍化问题普遍发生[1], 严重制约了设施蔬菜的可持续发展。新乡市牧野无公害蔬菜生产基地是以塑料大棚春提早黄瓜、秋延后番茄生产为主, 这样连年重茬种植的结果, 生产上出现土传病害严重, 植物生长势弱, 抗逆性下降导致减产甚至绝收。为了减少这一现象的发生, 农民就不顾《无公害蔬菜生产技术规程》的规定, 大量施用化肥、农药, 甚至施用剧毒农药, 无视农药安全间隔期, 造成蔬菜产品的农药污染[2]。而大量化学肥料的使用势必导致土壤中阴、阳离子的失衡, 从而影响蔬菜作物根系的生长和吸收, 使蔬菜产量降低、品质变差。

本文研究了新乡市不同种植年限(0 a、5 a、10 a、15 a、20 a、25 a、30 a)蔬菜大棚土壤中阴离子变化特征, 探讨大棚土壤阴离子变化特征与种植年限的关系, 明确大棚土壤盐渍化的原因与机理, 对指导大棚土壤的科学管理, 保证设施蔬菜生产的可持续发展提供理论依据。

## 2. 材料与方法

### 2.1. 样品的前处理

准确称取 0~20 cm 土层过 2 mm 土壤筛的风干土样 50.0 g, 放入 500 mL 浸提瓶中, 然后加入去离子水 250 mL, 在真空恒温振荡机上振荡 5 分钟, 立即用真空抽滤泵进行抽滤, 滤清液储存于聚乙烯瓶中用于土壤阴离子的测定。

### 2.2. 水溶性阴离子的测定

#### 2.2.1. 精密仪器

ICS2000 离子色谱仪(美国 Dionex 公司), 色谱柱: AS18 阴离子分析柱(美国 Dionex 公司), 抑制器型

号 ASRS300, 内径为 4 mm, 流动相: Potassium Hydroxide 淋洗液(美国 Dionex 公司), 淋洗液流速 1.0 mL·min<sup>-1</sup>, 淋洗液浓度 23 mmol·L<sup>-1</sup>, 进样量 25 μL。离子色谱分析进样前用 13 mm × 0.22 μm 的针头过滤器过滤。

### 2.2.2. 药品规格

HNO<sub>3</sub>、NaCl、NaNO<sub>2</sub>、NaNO<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、NaHCO<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 均为分析纯, 试验用去离子水为美国 Milipore 公司制水机制得(电阻率 18.2 MΩ·cm)。试验用超纯水为德国 SG 公司生产的超纯水仪制得。

### 2.2.3. 线性关系考查

分别称取 NaCl、NaNO<sub>2</sub>、NaNO<sub>3</sub>、NaSO<sub>4</sub>、NaHCO<sub>3</sub>、NaCO<sub>3</sub> 配制成 500 mmol·L<sup>-1</sup> 的标准储备液, 再按 0.01 mmol·L<sup>-1</sup>、0.02 mmol·L<sup>-1</sup>、0.05 mmol·L<sup>-1</sup>、1 mmol·L<sup>-1</sup> 4 个梯度配置混合标准溶液。用离子色谱仪(ICS2000)对其进行色谱分析, 得到各离子标准色谱峰型图见附图 1。

## 2.3. 统计分析

数据统计分析用 Microsoft Office Excel 2003 和 DPS 7.55 软件进行处理。

## 3. 结果与分析

### 3.1. 蔬菜大棚土壤中 Cl<sup>-</sup>、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 含量的演变特征

试验中还测定了蔬菜大棚土壤中阴离子 Cl<sup>-</sup>、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, 其含量随种植年限的变化见图 2, 从图 2 可知土壤中 Cl<sup>-</sup> 含量在 0~15 a 期间呈缓慢增加趋势, 15~30 a 限内呈快速增加趋势。进一步分析知, 土壤中 Cl<sup>-</sup> 含量在 0~30 a 随大棚种植年限变化可以用线性回归关系式表示为:

$$y_{0-15} = 2.8171x + 56.648 \quad (r = 0.8693^{**})$$

$$y_{15-30} = 25.72x - 303.63 \quad (r = 0.9655^{**})$$

式中  $y$  代表每公斤土壤中含 Cl<sup>-</sup> 的毫克数, mg·kg<sup>-1</sup>,  $x$  为种植年限。大棚种植 15 a 时土壤 Cl<sup>-</sup> 含量达到 98.9

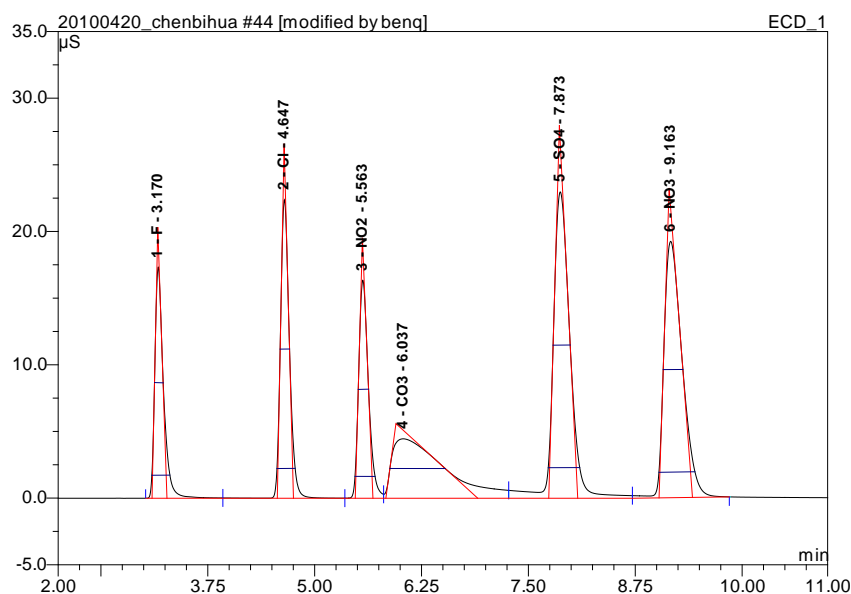


Figure 1. Type ion chromatographic peak figure

图 1. 离子色谱峰型图

$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 左右,相对于没有大棚种植的菜田增加0.75倍;在15~30 a期间每年增速为 $25.72\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 左右,是0~15 a增速的9.2倍,到30 a时的蔬菜大棚土壤 $\text{Cl}^-$ 含量最高达到 $509\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 左右,增加8倍。

蔬菜大棚土壤 $\text{HCO}_3^-$ 含量与种植年限的回归关系式为: $y = -1.7089x + 56.033$  ( $r = -0.9459^{**}$ , 式中 $y$ 代表每公斤土壤中含 $\text{HCO}_3^-$ 的毫克数,  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,  $x$ 为种植年限),由此关系式的斜率可知, $\text{HCO}_3^-$ 含量以每年 $1.7\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 左右的速度降低,种植30 a时降低到 $12\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 左右,降低3.7倍。

### 3.2. 蔬菜大棚土壤中 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NO}_2^-$ 含量的演变特征

试验过程中测定的土壤阴离子 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NO}_2^-$ 含量随种植年限的变化见图3,从图3可知蔬菜大棚土壤中 $\text{NO}_3^-$ 离子在0~15 a增加缓慢,15~30 a期间则呈现快速增长趋势。二者关系可用关系式: $y_{0-15} = 6.2314x + 38.88$  ( $r = 0.9017^{**}$ ),  $y_{15-30} = 59.228x - 776.75$  ( $r = 0.9945^{**}$ )表示,式中 $y$ 代表每公斤土壤中含 $\text{NO}_3^-$ 的毫克数,  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,  $x$ 为种植年限,从关系式的斜率可知,大棚种植15 a以后 $\text{NO}_3^-$ 的增加是0~15 a的10倍,种植30 a的蔬菜大棚土壤 $\text{NO}_3^-$ 含量高达 $1038\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 左右,较没有大棚覆盖的大田增加25.7倍。

土壤中 $\text{NO}_2^-$ 含量与种植年限的关系可以用线性回归关系式 $y = 0.8472x + 2.2229$  ( $r = 0.9953^{**}$ , 式中 $y$

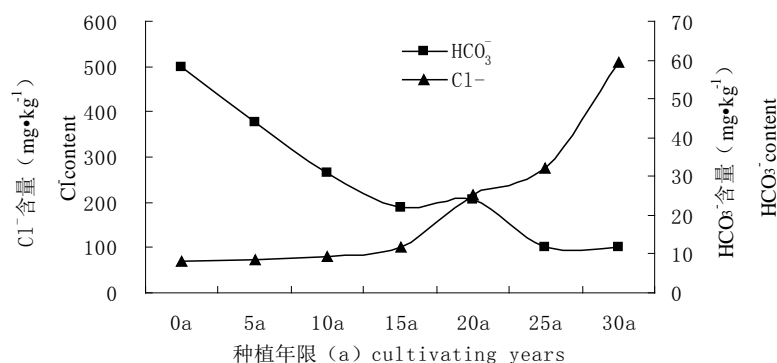


Figure 2. The relationship between  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$  content and cultivating years of vegetable plastic house soil

图2. 蔬菜大棚土壤 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 含量与种植年限的关系

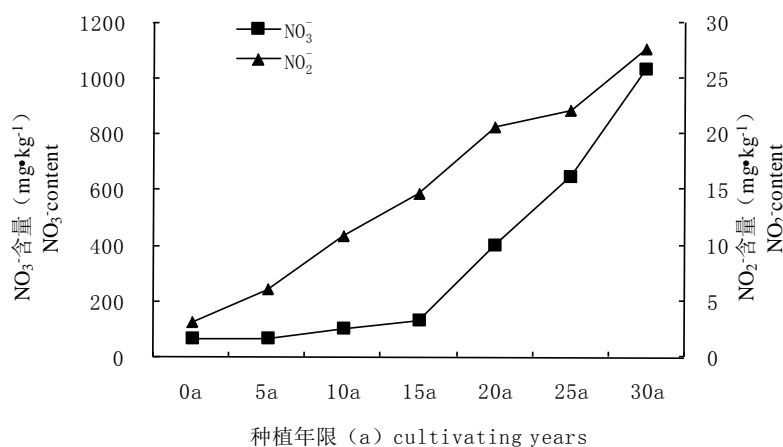


Figure 3. The relationship between  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$  content and cultivating years of vegetable plastic house soil

图3. 蔬菜大棚土壤 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NO}_2^-$ 含量与种植年限的关系

代表每公斤土壤中  $\text{NO}_2^-$  的毫克数,  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,  $x$  为种植年限)表示, 由此关系式分析可知, 随种植年限的增加土壤中  $\text{NO}_2^-$  含量的增速为  $0.85 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{a}^{-1}$ 。

### 3.3. 蔬菜大棚土壤中 $\text{SO}_4^{2-}$ 含量随种植年限的变化

试验中测试的土壤中  $\text{SO}_4^{2-}$  含量随种植年限的变化见图 4, 从图 4 可知, 土壤中  $\text{SO}_4^{2-}$  含量在 0~25 a 基本呈线性增加, 其与种植年限的回归关系式为:  $y = 33.193x + 128.13$  ( $r = 0.9832^{**}$ , 式中  $y$  代表每公斤土壤中含  $\text{SO}_4^{2-}$  的毫克数,  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,  $x$  为种植年限), 从此关系式可知, 在 0~25 a 期间  $\text{SO}_4^{2-}$  含量的增速为  $33.19 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , 到 25 a 时达到  $957.88 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , 增加了 6.5 倍。试验中测得 30 a 的  $\text{SO}_4^{2-}$  含量远远高出前 25 a, 可能是因为采集土样时 30 a 的大棚刚刚施过硫酸钾导致的。

## 4. 小结与讨论

本研究结果表明, 土壤阴离子含量比与种植年限呈极显著正相关。其中,  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  在 15 a 前增加缓慢, 15 a 以后增速加快, 其中  $\text{Cl}^-$  和  $\text{NO}_3^-$  在 15~30 a 的种植过程中, 年递增率分别达到 25.7 和  $59 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。此外,  $\text{SO}_4^{2-}$  在大棚种植开始后就以每年  $33 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  的速率持续增加, 是盐总离子中贡献最大的一个离子。

造成蔬菜大棚土壤盐渍化的重要原因可能与  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$  等离子的大量积累有关, 而这些离子的积累可能的原因是硫酸钾、硝胺、尿素等氮肥的大量使用导致的。项玉英等[3]对 25 份 2 a 棚龄不同施肥量的土壤进行分析, 结果土壤含盐量在 0.2% 以下的 15 个样品, 一季化肥投入量折纯养分为  $720 \text{ kg}\cdot\text{hm}^{-2}$ , 相当于施用氮、磷、钾含量各 15% 的复合肥  $1599.0 \text{ kg}\cdot\text{hm}^{-2}$ ; 土壤含量在 0.3% 以上的 10 个样品, 一季化肥投入量折纯养分为  $1027.5 \text{ kg}\cdot\text{hm}^{-2}$ , 相当于施用氮、磷、钾含量各 15% 的复合肥  $2283.0 \text{ kg}\cdot\text{hm}^{-2}$ 。我们在试验区调查结果也显示, 试验区域施用的化肥主要为氮磷钾复合肥, 年均投入量  $7.5 \text{ t}\cdot\text{hm}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$ , 最高为  $9 \text{ t}\cdot\text{hm}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$ , 尿素做为追肥年均投入量  $1\sim 2 \text{ t}\cdot\text{hm}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$ , 另外硫酸钾或磷酸二氢钾的年均投入量为  $3 \text{ t}\cdot\text{hm}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$ 。其中硫酸钾的使用导致了  $\text{SO}_4^{2-}$  离子的大量积累, 含 N 肥料尿素的过量使用经过硝化作用积累  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$  的积累可能原因是由于大棚栽培时常常冲施人粪尿等农家肥较多,  $\text{Cl}^-$  伴随粪尿肥进入土壤, 导致其含量增高[4]。养分的投入远远高于作物对养分的需求量, 从而导致了土壤盐渍化的逐年升高。可见, 大棚土壤次生盐渍化的直接原因与大量施肥有关。

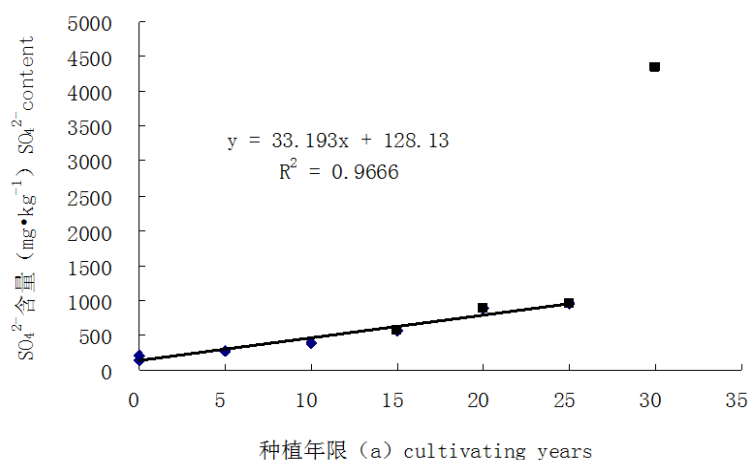


Figure 4. The relationship between  $\text{SO}_4^{2-}$  content and cultivating years of vegetable plastic house soil

图 4. 蔬菜大棚土壤  $\text{SO}_4^{2-}$  含量与种植年限的关系

由于在保护地蔬菜栽培中人们往往偏重施用氮肥, 加上保护地土壤内硝化作用强烈, 这就极易产生大量的  $\text{H}^+$  和  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  在经过亚硝酸还原酶的作用转化成  $\text{NO}_2^-$  积累在土壤中, 而过量  $\text{H}^+$  超出土壤对酸的缓冲能力后有可能导致土壤 pH 的下降[5]。  $\text{HCO}_3^-$  含量随种植年限的增加表现出与其它盐分离子及全盐量相反的趋势, 这可能是随种植年限的增加, 土壤酸化现象日趋严重, 大量的  $\text{H}^+$  打破了土壤中  $\text{CO}_2$  与  $\text{HCO}_3^-$  的平衡[6], 从而使得  $\text{HCO}_3^-$  含量随种植年限的增加表现出减低趋势。

## 基金项目

河南省重大科技攻关项目(092101310300); 河南省现代农业产业技术体系建设专项(S2010-03-G06); 河南科技学院 2012 年度博士科研启动经费(207010612014)资助。

## 参考文献 (References)

- [1] 于锡宏, 于广健 (2002) 高寒地区节能日光温室存在问题及其解决途径. *北方园艺*, **5**, 14-15.
- [2] 王玉芳, 王春风, 夏黎, 董化旺 (2005) 新乡市牧野区无公害蔬菜生产存在的问题及对策. *河南科技学院学报 (自然科学版)*, **2**, 55 -57.
- [3] 项玉英, 杨祥田, 张光 (2006) 设施栽培土壤次生盐渍化的调查及防治对策. *浙江农业科学*, **1**, 17-19
- [4] 郭文忠, 刘声锋, 徐新福 (2004) 不同硝酸钙和氯化钠浓度处理土壤对番茄植株养分吸收的影响. *西北植物学报*, **11**, 2043-2047.
- [5] Malhi, S.J., Nyborg, M. and Harapiak, J.T. (1998) Effects of long-term N fertilizer-induced acidification and liming on micronutrients in soil and in bromegrass hay. *Soil & Tillage Research*, **48**, 91-100.
- [6] 曾希柏, 白玲玉, 苏世鸣, 李莲芳 (2010) 山东寿光不同种植年限设施土壤的酸化与盐渍化. *生态学报*, **7**, 1853-1859.

汉斯出版社为全球科研工作者搭建开放的网络学术中文交流平台。自2011年创办以来，汉斯一直保持着稳健快速发展。随着国内外知名高校学者的陆续加入，汉斯电子期刊已被450多所大中华地区高校图书馆的电子资源采用，并被中国知网全文收录，被学术界广为认同。

汉斯出版社是国内开源（Open Access）电子期刊模式的先行者，其创办的所有期刊全部开放阅读，即读者可以通过互联网免费获取期刊内容，在非商业性使用的前提下，读者不支付任何费用就可引用、复制、传播期刊的部分或全部内容。

