

长期施肥对砂姜黑土重金属形态特征的影响

赵婷^{1,2}, 束良佐^{2*}, 于红梅¹, 曹利锋², 曹双², 张存岭^{3,4}, 张景华⁴

(1. 浙江师范大学地理与环境科学学院, 金华 321000; 2. 淮北师范大学生命科学学院, 淮北 235000;

3. 安徽省濉溪县科学技术协会, 濉溪 235100; 4. 安徽省濉溪县杨柳试验点, 濉溪 235119)

摘要: 在31年的长期定位试验研究基础上, 分析了5个不同施肥处理下土壤重金属Cu、Zn、Cd、Pb的含量变化及其分级特征。施肥处理包括CK、NP、M、MNP(等N)及HMNP(高氮)。结果表明, 不同施肥处理Cu、Zn含量差异显著, 尤其NP处理大幅度提高了土壤中锌的含量。而不同处理对Cd、Pb含量影响不大。5个不同施肥处理下的Cu、Zn、Cd、Pb均以残留态的含量为主, 平均占总量为44.4%、45.6%、35.4%以及80.3%。不同施肥处理影响了重金属在各个形态间的分配比例和顺序。Cu、Zn的各个形态的含量表现为残留态>碳酸盐结合态>铁锰氧化态>有机态含量>可交换态, Pb的各形态分配顺序与Cu、Zn完全不同, 依次为残留态>有机态>可交换态>酸盐结合态>铁锰氧化态, 不同施肥处理影响到各个形态分配的量。不同施肥处理对Cd的形态分配影响较大。在长期NP、MNP施肥下, Cd的含量高低依次为残留态>有机态>铁锰氧化态>碳酸盐结合态>可交换态, 而在其它施肥处理下, Cd的含量高低依次为残留态>碳酸盐结合态>有机态>铁锰氧化态>可交换态。

关键词: 长期定位试验; 重金属形态; 砂姜黑土

中图分类号: X592

文献标识码: A

文章编号: 1672-352X(2013)05-0855-05

Effects of long-term localized fertilization on chemical fractionation of heavy metals in Shajiang Black Soil

ZHAO Ting¹, SHU Liang-zuo², Yu Hong-mei¹, Cao Li-feng², CAO Shuang², Zhang Cun-ling^{3,4}, Zhang Jing-hua⁴

(1. Geographic and Environmental Science College, Zhejiang Normal University, Jinhua 321004;

2. HuaiBei Normal University, HuaiBei 235000;

3. Association for Scientific and Technical in Suixi Country, Suixi 235100;

4. Willow Pilot Site in Anhui Suixi City, Suixi 235119)

Abstract: The content and chemical fractionations of heavy metals Cu, Zn, Cd and Pb in five different treatments were studied based on the 31-year long-term localized fertilization on Shajiang Black Soil. The fertilizer treatments included CK, NP, M, MNP (equal nitrogen) and HMNP (high nitrogen). The results showed that the heavy metal contents of Cu, Zn were significantly different under different fertilizer treatments, especially, the NP treatment improved total soil Cu content to an extent of 85%. However, fertilizer treatments had no significant influence on the total contents of Cd and Pb. Among the chemical fractionations, the residual form of Cu, Zn, Cd and Pb was the main fractionation of the heavy metals in the soil in despite of different fertilizations, and accounting for 44.4%, 45.6%, 35.4% and 80.3% of their total content respectively. Fertilizer treatments affected the distribution of total heavy metal to fractionations and their sequence. The contents of Cu and Zn in different fractionations showed the order from high to low as residual form, carbonate form, Fe-Mn oxide form, organic form and exchangeable form. The contents of different Pb showed the sequence as residual form, organic form, exchangeable form, carbonate form and Fe-Mn oxide form, totally different with those of Cu, Zn. Fertilizer treatments affected the amount of different fractions. However, the sequence of different forms of Cd was significantly affected by fertilizer treatments. Under the long-term fertilization of NP、MNP, the sequence of the fractionations of Cd from high to low was residual form, organic form, Fe-Mn oxide form, carbonate form and exchangeable

收稿日期: 2013-03-26

基金项目: 教育部高校留学回国人员科研项目及国家自然科学基金(31071868)共同资助。

作者简介: 赵婷, 女, 硕士研究生。E-mail: shiyushilin@sohu.com

* 通信作者: 束良佐, 男, 博士, 教授。E-mail: shulz69@163.com

form. However, the other treatments showed the sequence as residual form, carbonate form, organic form, Fe-Mn oxide form, and exchangeable form.

Key words: long-term localized fertilization; chemical fractionation of heavy metal; Shajiang Black Soil

长期定位施肥试验, 是研究长期使用不同肥料及其相互配合对作物产量、土壤肥力和生态环境影响的可靠方法, 可广泛利用于众多学科如农学、土壤学、生物学、生态学、气象学和环境科学等有关的科学问题。长期土壤定位试验以长期固定的土壤管理模式使土壤性质按不同方向不断地改变, 从而形成具有不同肥力性状和生物活性的各种土壤类型^[1]。不论是追踪发展变化的过程还是结果, 长期土壤肥力试验为土壤科学和其他相关学科提供了极为珍贵的研究对象。利用土壤是人类生存和发展的基本物质基础, 也是农业生产的基础^[1]。土壤环境质量直接影响农产品的质量及人类健康。土壤中重金属的含量是评价土壤环境重要的指标^[2], 重金属元素是农田施肥中最大的污染物质, 尤其是大量的化肥的施用带入了较多有害重金属, 主要包括镉、铅、铜、锌等。重金属在土壤中难以移动, 能够长期累积, 造成土壤质量的恶化^[3], 使得土壤中的重金属累积造成土壤环境的变化, 并通过与作物间的物质和能量交换进入农产品进而危害人体健康。不同的重金属元素具有不同的生物化学特性, 影响着作物对它的吸收积累^[4]。土壤重金属无论是分解还是积累, 都是十分缓慢的, 短期的试验往往很难看出其差异。为此, 利用已有的长期定位试验, 研究在不同施肥条件下土壤重金属的含量与分级状况。本研究以皖北砂姜黑土为对象, 通过研究土壤中 Cu、Zn、Pb、Cd 的形态、含量及分布状况, 探讨其形态及分布的影响因子, 为合理施肥和调控土壤环境提供基础依据。为农田各方面作业提供长期而科学的依据。

1 材料与方法

1.1 研究区域概况

试验从 1981 年开始, 布设于安徽省淮北市濉溪县。地处 116°23'E~117°02'之间, 33°16'N~34°14'N 之间。属大陆性气候与湿润气候之间的季风气候, 气候温和, 日照充足, 四季分明, 冬季寒冷干燥, 夏季炎热多雨, 年平均气温为 14.8℃。全年主导风向夏季多为东南风, 冬季主导风向为东北风。年平均无霜期 203 d, 年平均降水量 830 mm, 年平均相对湿度 71%, 日照时数 2 315.8 h。试验前 0~20 cm 土壤有机质 10.22 g·kg⁻¹, 全 N 0.78 g·kg⁻¹, 全 P 0.47 g·kg⁻¹, 碱解 N 64.1 mg·kg⁻¹, 速效 P 2.5 mg·kg⁻¹, pH

为 7.6。1992~1993 年年均降水 pH 平均值, 淮北为 6.10, 为非酸雨区^[1]。

1.2 试验设计

试验采用冬小麦—夏玉米轮作制, 设 5 个施氮处理, 2 次重复, 共 10 个小区。小区面积为 180 m²(40×4.5)。处理 I 为单施化肥 N 300 kg·hm⁻²、P₂O₅ 98 kg·hm⁻²(简称 NP); 处理 II 单施有机肥 N 300 kg·hm⁻²(简称 M); 处理 III 有机肥+化肥(等 N), 为处理 I+处理 II 施肥量的一半(简称 MNP); 处理 IV 有机肥+化肥(高 N)为处理 I+处理 II 施肥量的 80%(简称 HMNP); 不施肥(CK)。施肥的 4 个处理实行定 N, 处理 III、IV 施入的 N 素采用有机与无机各半计量, 有机 N 的施量均按土杂肥养分分析后的实际含 N 量折算。有机肥为当地土杂肥, 含有机质 65~195 g·kg⁻¹、含 N₂~7 g·kg⁻¹, 含 P(P₂O₅) 3~6 g·kg⁻¹, 含 K(K₂O) 6~10 g·kg⁻¹。N 素化肥为尿素, P 肥为过磷酸钙。有机肥全部用作小麦底肥, 各施肥处理一年两季, 除氮素之外, 其他元素相同。

重金属处理按照 Tessier^[5]提出的连续提取法。按提取顺序, 土壤中的重金属可被划分为 5 种形态: 交换态(包括水溶态, 简称 Ex)、碳酸盐结合态(包括专性结合态, 简称 CAB)、铁锰氧化物态(简称 Fe-Mn)、有机结合态(又称有机物-硫化物结合态, 简称 O.M)、残留态(即硅酸盐态, 简称 RES)。

1.3 测定项目及方法

于 2011 年 10 月 7 日小麦播种前采集表层(0~20 cm) 土壤样品。将采集的土壤风干过 100 目筛, 用于测定土壤中重金属镉、铅、铜、锌的含量。利用原子吸收测定, 土壤中重金属的形态分级采用 1979 年 Tessier 的连续提取法^[5]。

1.4 数据分析

采用 Microsoft Excel 2003 进行数据计算, SPSS 17.0 统计软件进行方差分析。

2 结果与分析

2.1 不同施肥处理对铜、锌、镉、铅含量的影响

如图 1 所示, 长期施用氮肥土壤 Cu 含量有所提高。与不施肥处理相比, MNP、NP 使土壤 Cu 含量分别增加了 6.56、6.81 mg·kg⁻¹, 提高了 23.55% 和 24.44%。而 CK、M、HMNP 处理 Cu 含量则较低, 且相互间没有显著差异。表明化肥 NP 以及化肥与

中量有机肥配施 (MNP) 有促进砂姜黑土中铜积累的趋势, 而单施有机肥 (M) 以及化肥与高量有机肥配施 (MNPH) 对铜的累积或者吸收没有显著影响, 这可能是作物在不同施肥处理下对土壤中铜差异化吸收造成的。长期定位施肥对土壤微量元素的影响虽有些报导, 但因土壤性质和生态环境因素等的不同, 其变化规律亦各异^[6]。金星耀等也发现长期施肥对土壤中铜素累积的影响变化较为紊乱, 无一定的规律性, 并认为与作物对铜的需要量少、土壤铜含量低, 以及农药带入铜有关^[7]。

与不施肥处理 CK 相比, 从图 1 可以得出 MNP、NP、M、HMNP 处理土壤中 Zn 含量分别增加了 5.98、67.17、23.85 和 19.33 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 增加幅度分别达到 5.0%、58.2%、20.5% 以及 17.9%。由此可见, 施用化肥 NP 处理有利于土壤中 Zn 的累积。可能与植物对磷和锌的吸收具有拮抗关系有关。有研究表明, 磷肥的大量施用降低小麦等作物体内锌的浓度和运转, 降低土壤中锌的生物有效性^[8-9]。而有机肥的施用降低了土壤中锌的累积, 可能与有机肥含有较均衡的养分, 改善了作物对锌的吸收有关。

Cd、Pb 类金属是生物毒性显著的重金属元素, 其中镉的毒性大于铅。如图 1 所示, 31 年施肥后, MNP、NP、CK、M、HMNP 各个处理土壤 Cd 含量均较低, 分别为 2.25、2.18、2.10、2.14 和 2.21 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 不同施肥处理间土壤 Cd 含量差异均未达

显著水平。土壤中 Pb 含量变化在 22.65 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (M) 至 24.11 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (MNP), 各个处理间也无显著差异, 说明长期施肥对砂姜黑土土壤中 Cd、Pb 的含量没有显著影响。

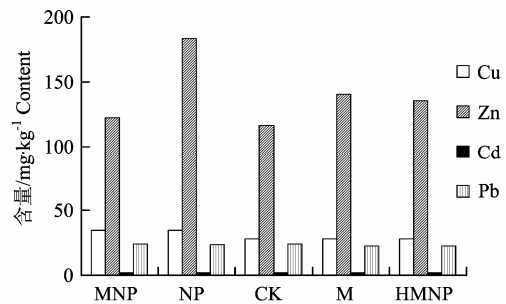


图 1 不同施肥处理土壤中铜、锌、镉和铅重金属含量
Figure 1 The contents of heavy metal Cu, Zn, Cd and Pb in soils with different fertilizer treatments

2.2 不同施肥处理对铜、锌、镉和铅形态分级及组成的影响

2.2.1 不同施肥处理对铜形态分级及组成的影响
长期施肥不仅对土壤各形态铜含量有影响, 而且也影响着铜在各形态间的分配^[10]。从表 1 看出, 与不施肥处理相比, NP、MNP 处理各形态的铜含量均增加; 而 M、HMNP 处理残留态、碳酸盐结合态增加, 其中 HMNP、MNP 交换态显著增加, 表明这两种处理有利于铜向可交换态与残留态两端转化。

表 1 不同施肥处理铜的形态分布

Table 1 Distribution of chemical fractionation of Cu in soils with different fertilizer treatments

处理 Treatment	EX	CAB	Fe-Mn	O.M	RES
MNP	0.027 ^b	6.854 ^b	6.545 ^a	5.985 ^a	12.470 ^a
NP	0.067 ^a	6.423 ^b	7.012 ^a	6.045 ^a	12.072 ^a
CK	0.022 ^c	5.742 ^c	2.786 ^b	2.204 ^b	9.368 ^c
M	0.021 ^c	6.330 ^b	2.456 ^c	2.051 ^c	10.530 ^b
HMNP	0.028 ^b	7.543 ^a	2.747 ^b	2.318 ^b	12.139 ^a

表 2 不同施肥处理锌的形态分布

Table 2 Distribution of chemical fractionation of Zn in soils with different fertilizer treatments

处理 Treatment	EX	CAB	Fe-Mn	O.M	RES
MNP	9.779 ^{cd}	24.447 ^d	18.335 ^c	12.223 ^d	53.782 ^d
NP	14.674 ^a	36.685 ^a	27.514 ^a	18.343 ^a	80.708 ^a
CK	9.300 ^d	23.251 ^d	17.438 ^d	11.625 ^e	51.152 ^e
M	11.209 ^b	28.021 ^b	21.016 ^b	14.011 ^b	61.647 ^b
HMNP	10.847 ^c	27.117 ^c	20.338 ^{bc}	13.559 ^c	59.658 ^c

由表 1 可见残留态是铜的重要形态, 残留态占总铜的比例达到 38.2-49.2%, 以 M 处理比例最高。各形态铜的分布趋势为: 残留态 > 碳酸盐结合态、

铁锰氧化态 > 有机态 > 可交换态。

2.2.2 不同施肥处理对锌各形态分级及组成的影响
从表 2 可见, 各形态锌含量主要由残留态组成。单

施化肥处理下锌的各个形态均高于其他处理,这一结果与李志军对关中土壤微量元素的研究结果相反^[11],但与图1相符。主要是由于NP处理大量增加了锌的总量。虽然有机肥给土壤带入了一定量的锌,但可能因为有机肥利于作物对养分的吸收,促进生长,降低锌的含量,所以表层土壤中各个形态的锌的含量则相对减少了。残留态锌含量变化趋势为单施化肥处理>有机肥>有机肥化肥(高氮)>有机肥化肥(等氮)>对照,有机肥可以在一定程度上活化残留态锌,从而促使其他形态的锌含量相对的增加。土壤中各形态锌处于一个动态平衡,某个形态锌含量的变化势必造整个平衡破坏,而这些

形态锌在重新平衡过程中含量也随之发生变化^[12]。

从表2可看出,施肥促进了锌在各形态间的重新分配,不同处理各形态锌的分布趋势均为:残留态>碳酸盐结合态>铁锰氧化态>有机态>可交换态,其中各个处理残留态锌占总锌比例均在45%左右。

2.2.3 不同施肥处理对镉各形态分级及组成的影响从表3可见,大部分的施肥处理对残留态、有机态的镉影响不大,而其它形态的镉具有较大的差异。如NP处理Fe-Mn、EX态相对高于CK,而CAB态较低。但是这些差异在处理间缺乏规律性。

表3 不同施肥处理镉的形态分布

Table 3 Distribution of chemical fractionation of Cd in soils with different fertilizer treatments

处理 Treatment	EX	CAB	Fe-Mn	O.M	RES
MNP	0.247 ^a	0.338 ^d	0.339 ^b	0.359 ^a	0.707 ^{ab}
NP	0.221 ^b	0.225 ^c	0.347 ^a	0.353 ^a	0.661 ^b
CK	0.212 ^{bc}	0.451 ^b	0.324 ^c	0.356 ^a	0.720 ^a
M	0.179 ^c	0.491 ^a	0.334 ^b	0.353 ^a	0.748 ^a
HMNP	0.229 ^b	0.411 ^c	0.340 ^{ab}	0.352 ^a	0.707 ^{ab}

表4 不同施肥处理铅的形态分布

Table 4 Distribution of chemical fractionation of Pb in soils with different fertilizer treatments

处理 Treatment	EX	CAB	Fe-Mn	O.M	RES
MNP	1.698 ^{ab}	0.507 ^b	0.222 ^c	2.269 ^b	19.304 ^a
NP	1.676 ^b	0.513 ^b	0.189 ^d	2.205 ^b	18.239 ^b
CK	1.740 ^a	0.520 ^b	0.270 ^b	2.732 ^a	17.694 ^b
M	1.744 ^a	0.659 ^a	0.170 ^e	1.995 ^c	16.989 ^c
HMNP	1.662 ^b	0.368 ^c	0.333 ^a	1.869 ^c	17.931 ^b

从表3可看出,不同施肥处理影响了镉在各形态间重新分配,残留态是镉的重要形态组成,平均占总镉的35.5%。NP、MNP处理各形态镉分布趋势均为:残留态>有机态>铁锰氧化态>碳酸盐结合态>可交换态。其他处理各形态分布趋势为:残留态>碳酸盐结合态>有机态>铁锰氧化态>可交换态。因此,镉的总量虽然没有变化(图1),但是不同施肥处理影响了镉在各个形态间的分配和毒性。

2.2.4 不同施肥处理对铅各形态分级及组成的影响从表4可见,不同处理对可交换态以及残留态Pb虽然有影响,但是影响幅度并不大。不同施肥处理的铅主要由残留态组成,这与杨维的结果相一致^[13]。各处理形态铅的分布趋势均为:残留态>有机态>可交换态>酸盐结合态>铁锰氧化态。而施肥处理对铅向不同形态分配的比例有一定的影响。CAB态以M最高,HMNP最低,高出79.2%;Fe-Mn

态铅最高的有机肥与化肥配施(HMNP)比最低的M处理高出95.9%。

3 结论

历经31年定位试验的不同施肥处理耕层各形态铜、锌含量都有明显变化,其中Zn变化最显著,NP处理的增加幅度达到58.2%。MNP与NP的Cu含量较高,而各处理中Cd和Pb总量没有显著差异。土壤中不同重金属的形态分布具有一定的差异,Cu、Pb、Zn和Cd的形态分布以残留态最多,尤其残留态铅,占总量的80%左右。各形态铜的分布趋势为:残渣态>碳酸盐结合态、铁锰氧化态>有机态>可交换态。不同处理各形态锌的分布趋势均为:残留态>碳酸盐结合态>铁锰氧化态>有机态>可交换态。镉的分配顺序受施肥影响较大,其中单施化肥(NP)及MNP处理各形态镉的分布趋势均为:

残留态>有机态>铁锰氧化态>酸盐结合态>可交换态; 其他处理各形态分布趋势为: 残留态>碳酸盐结合态>有机态>铁锰氧化态>可交换态。各处理形态铅的分布趋势均为: 残留态>有机态>可交换态>酸盐结合态>铁锰氧化态。因此, 不同重金属的累积以及形态分配有其自身的规律, 除受到土壤特性影响外, 还受到施肥以及作物吸收的影响。施肥不仅影响到重金属的形态分配, 甚至使得形态分配的顺序发生明显的变化, 尤其是镉。因此对于镉的形态分配以及施肥调控、对作物吸收的影响尤其要关注。

参考文献:

- [1] 安徽省水利局勘测设计院, 中国科学院南京土壤研究所. 安徽淮北平原土壤[M]. 上海: 上海人民出版社, 1976: 60-61.
- [2] 王颖, 韩晓日, 孙杉杉, 等. 长期定位施肥对棕壤重金属的影响及其环境质量评价[J]. 沈阳农业大学学报, 2008, 39(4): 442-446.
- [3] 温明霞, 高焕梅, 石孝均. 长期施肥对作物铜、铅、铬、镉含量的影响[J]. 水土保持学报, 2010, 8(24): 119-122.
- [4] 张玉龙. 沈阳东郊沈抚公路两侧农田下层土壤铅含量分布规律的研究[J]. 土壤通报, 1993, 24(1): 37-39.
- [5] Tessier A, Campbell P G C, Bisson M. Sequential extraction procedure for the specification of particulate trace metals[J]. Anal Chem, 1979, 51: 844-850.
- [6] 刘杏兰, 高宗, 刘存寿, 等. 无机肥配施的增产效应及对土壤肥力的影响的定位研究[J]. 土壤学报, 1996, 33(2): 12-13.
- [7] 金星耀, 梅守荣, 杨永清. 肥料定位试验中微量元素的变化[J]. 上海农业科技, 1984(6): 12-13.
- [8] 赵荣芳, 邹春琴, 张福锁. 长期施用磷肥对冬小麦根际磷、锌有效性及其作物磷锌营养的影响[J]. 植物营养与肥料学报, 2007, 13(3): 368-37.
- [9] Buerkert A, Haake C, Ruckwield H, Marschner H. Phosphorus application affects the nutritional quality of millet grain in the Sahel[J]. Field Crops Res, 1998, 57: 223-325.
- [10] 胡美玲, 关天霞, 何红波, 等. Cu 在黑土中形态特性分析及施用有机肥的影响[J]. 环境科学学报, 2012, 32(9): 2189-2196.
- [11] 李志军, 李平儒, 史银光, 等. 长期施肥对关中娄土微量元素有效性的影响[J]. 植物营养与肥料学报, 2010, 16(6): 1456-1463.
- [12] 王亚平, 黄毅, 王苏明, 等. 土壤和沉积物中元素的化学形态及其顺序提取法[J]. 地质通报, 2005, 24(8): 728-734.
- [13] 杨维, 高雅玲, 康志勇, 等. 毗邻铁矿的景区土壤重金属形态及生物有效性[J]. 环境科学与技术, 2010, 33(11): 82-86.