

# 植物物料对淹水土壤 物理化学性质的影响

陈怀满 郑春荣

(中国科学院南京土壤研究所)

## 摘 要

在淹水条件下研究了紫云英和稻草对青黑土、黄棕壤、红壤和砖红壤一些理化性质的影响,以估价植物物料的环境效应。结果表明,添加植物物料后,青黑土和黄棕壤溶液中Cd的浓度明显上升,而红壤和砖红壤溶液中的Cd显著下降。反映了植物物料和土壤性质之间交互作用的复杂性:土壤溶液中的Cr、Ni、Al等元素有随植物物料添加量的增加而增大的趋势,但在试验期间内(9周)稻草的环境效应不及紫云英明显。作者认为,土壤因添加植物物料而产生的环境效应是一个值得重视的理论和实际相结合的课题。

向土壤中添加植物物料,例如秸秆还田和施用绿肥,对土壤有机质的积累,土壤团粒结构的改善,土壤微生物和酶活性的增加,均有良好的作用,从而可改善土壤养分供应状况,增强土壤肥力水平。但是,从“生态农业”的观点出发,对于有机肥料对土壤的影响不应仅从肥力角度考虑,还应注意它们对环境的影响。本文报道了紫云英和稻草对4种淹水土壤的某些物理化学性质、特别是对土壤溶液中一些金属元素的影响,以估价植物物料的环境效应。

## 一、材 料 和 方 法

供试土壤为青黑土(安徽宿县)、黄棕壤(江苏江宁)、红壤(江西进贤)、砖红壤(广东徐闻),其部分性质列于表1。由表可见,这些土壤的化学组成差异较大。此外,X-光和电镜分析表明,这些土壤所含的矿物亦不相同,青黑土以蒙脱为主,其次有水云母,少量绿泥石和高岭石;黄棕壤以水云母为主,有较多的针铁矿,结晶粗大,还有少量高岭石、蛭石和蒙脱石;红壤以高岭石、水云母为主,有较多的结晶粗大的针铁矿,一定量的蛭石;砖红壤以高岭石为主,氧化铁较多,有少量蛭石和三水铝石。将上述土壤风干后捣碎,过1厘米筛,与不同比例的稻草或紫云英碎屑(0; 0.5; 1.0; 2.0%)均匀混和,所有处理的土壤中均含有10mg/kg的Cd(以CdCl<sub>2</sub>添加),以不加植物物料者为对照。试验容器为装有6公斤土的瓷盆,将其置放温室中。稻草和紫云英的部分性质如表2所示。土壤淹水后定期(1, 3, 5, 7, 9周)以重力法采集土壤溶液<sup>[1]</sup>。收集到的土壤溶液,在氮气保护下于测量池中测定pH和Eh,然后将溶液以HCl酸化,以DCP法测定元素的含量。

## 二、结 果 和 讨 论

土壤溶液具有明确的热力学意义,能在一定程度上反映土壤理化性质的变化。直接测定土壤溶液中pH、Eh、以及各种元素含量的变化,既可估计土壤的供肥状况,又可评价某些

表1 供试土壤的某些性质

| 性 质                                | 青黑土   | 黄棕壤   | 红 壤   | 砖红壤   |
|------------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| pH(1:2.5)                          | 7.45  | 6.50  | 4.95  | 4.58  |
| 有机质(%)                             | 1.06  | 0.72  | 0.76  | 1.42  |
| CEC(meg/100g)                      | 34.8  | 21.8  | 14.1  | 10.5  |
| SiO <sub>2</sub> (%)               | 69.3  | 70.5  | 64.2  | 32.7  |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%) | 4.62  | 4.99  | 6.57  | 17.5  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%) | 13.6  | 12.8  | 17.4  | 29.9  |
| Cu(mg/kg)                          | 24.3  | 24.9  | 29.1  | 101   |
| Zn(mg/kg)                          | 49.1  | 62.0  | 83.5  | 109   |
| Co(mg/kg)                          | 10.9  | 15.9  | 16.6  | 77.4  |
| Ni(mg/kg)                          | 31.6  | 33.5  | 44.9  | 241   |
| Cr(mg/kg)                          | 72.3  | 69.9  | 94.4  | 301   |
| Cd(mg/kg)                          | 0.097 | 0.059 | 0.043 | 0.029 |

表2 稻草和紫云英中一些元素的含量 (mg/kg)

|     | Fe  | Al  | Mn   | Cu | Zn | Co  | Ni  | Cr  |
|-----|-----|-----|------|----|----|-----|-----|-----|
| 稻草  | 559 | 341 | 1075 | 10 | 46 | 1.9 | 0.9 | 0.6 |
| 紫云英 | 427 | 342 | 34   | 13 | 21 | 3.2 | 2.0 | 0.9 |

元素的潜在危害,较之取样—提取—分离—测定的常规分析方法更接近于土壤中的实际情况。试验结果表明,土壤在添加植物物料后,其电化学性质和元素的行为产生了明显的变化。

(一) pH和Eh 表3列出了淹水1周时植物物料对不同土壤溶液pH和淹水9周时Eh的影响,由表可见,添加植物物料对土壤溶液pH影响的大小和方向随土壤性质而

异。淹水1—9周的统计结果表明,砖红壤和红壤溶液的pH随紫云英施用量的增加而显著上升,其用量与土壤溶液pH的相关系数 $r(n=45)$ 分别为0.54\*和0.62\*;青黑土反而显著下降( $r=-0.59^*$ ),黄棕壤pH虽亦下降,但尚未达到显著水平( $p>0.5$ )。施用稻草可提高砖红壤溶液的pH( $r=0.52^*$ ),对红壤溶液pH亦有增高的作用;但它和紫云英一样,都降低了青黑土和黄棕壤溶液的pH。植物物料的分解所产生的产物——有机酸,有可能使土壤pH下降;而另一方面,淹水条件下,Fe<sup>3+</sup>的还原却可导致土壤pH的上升:



表3 植物物料对土壤溶液pH(淹水后1周)和表现Eh(淹水后9周)的影响

| 处 理    | 土 壤 溶 液 pH |      |      |      | 土 壤 溶 液 表 观 Eh(mv) |     |     |     |
|--------|------------|------|------|------|--------------------|-----|-----|-----|
|        | 青黑土        | 黄棕壤  | 红 壤  | 砖红壤  | 青黑土                | 黄棕壤 | 红 壤 | 砖红壤 |
| 紫云英(%) |            |      |      |      |                    |     |     |     |
| 0      | 7.06       | 6.36 | 4.99 | 5.29 | 263                | 378 | 365 | 513 |
| 0.5    | 5.95       | 5.70 | 4.89 | 5.70 | 246                | 398 | 138 | 98  |
| 1.0    | 5.66       | 5.51 | 5.31 | 6.00 | 129                | 94  | 151 | 99  |
| 2.0    | 5.38       | 5.37 | 5.67 | 6.06 | 79                 | 69  | 124 | 80  |
| 稻草(%)  |            |      |      |      |                    |     |     |     |
| 0.5    | 6.38       | 6.09 | 5.32 | 5.30 | 219                | 156 | 122 | 160 |
| 1.0    | 6.16       | 6.07 | 5.31 | 5.80 | 215                | 142 | 103 | 102 |
| 2.0    | 5.97       | 5.90 | 5.41 | 5.52 | 161                | 91  | 95  | 77  |

青黑土和黄棕壤中的反应可能受分解产物的影响为主,因而使得pH下降;而红壤和砖红壤中的反应可能受富铁还原的影响占优势,两者相消后使pH上升。植物物料对土壤溶液pH的影响随着时间的推移有逐步缩小的趋势。

施用紫云英都将降低砖红壤、红壤和黄棕壤的Eh,淹水1—9周的统计结果表明,添加植物物料量与Eh的相关系数( $n=45$ )分别为-0.76\*\*, -0.81\*\*, -0.44\*;添加等量紫云英的土壤溶液其Eh下降的大小顺序为砖红壤>红壤>黄棕壤。等量稻草的影响顺序为砖红壤>黄棕壤>青黑土(施用量与Eh的相关系数 $r$ 分别为-0.59\*\*, -0.51\*和-0.53\*)。Eh的下降显然是由于植物物料在分解过程中还原物质的释放,而添加量的不同造成了这些还原物质的差异,

因而Eh下降的幅度也就不一。此外，添加植物物料的量亦影响Fe<sup>2+</sup>的释放量，例如，土壤溶液中Fe<sup>2+</sup>的含量(mg/l)与紫云英的添加量(%, x)之间有如下关系(n=15):

$$\text{青黑土 } \log(\text{Fe}^{2+}) = 2.21 + 0.52(x) \quad r = 0.88^{**} \quad (2)$$

$$\text{黄棕壤 } \log(\text{Fe}^{2+}) = 2.19 + 0.52(x) \quad r = 0.93^{**} \quad (3)$$

$$\text{红壤 } (\text{Fe}^{2+}) = -11.72 + 45.0(x) \quad r = 0.64^{**} \quad (4)$$

$$\text{砖红壤 } (\text{Fe}^{2+}) = -79.76 + 219.4(x) \quad r = 0.69^{**} \quad (5)$$

而Fe(OH)<sub>3</sub>-Fe<sup>2+</sup>体系在大部分淹水土壤中占有重要的地位，且pH 对该体系有着强烈的影响，其关系可表示为[2]:

$$\text{Eh} = 1.06 - 0.059\log\text{Fe}^{2+} - 0.177\text{pH} \quad (6)$$

由此不难理解植物物料对土壤Eh的影响。在种稻土壤中水溶性Fe<sup>2+</sup>的增加有着重要的意义，它不仅消除了所有土壤中缺Fe的可能性，而且抑制了酸性土壤中Mn的毒性[3]。但如果水溶性Fe<sup>2+</sup>大量增加，除本身可能产生植物毒性外，亦可能对地下水造成污染。

土壤溶液pH和Eh之间有着密切的关系，淹水后1—9周的统计结果表明了它们之间的关系为(n=45):

$$\text{青黑土 } \text{Eh} = 520.7 - 56.1(\text{pH}) \quad r = -0.39^{**} \quad (7)$$

$$\text{黄棕壤 } \text{Eh} = 713.1 - 83.9(\text{pH}) \quad r = -0.45^{**} \quad (8)$$

$$\text{红壤 } \text{Eh} = 1106.7 - 161.1(\text{pH}) \quad r = -0.86^{**} \quad (9)$$

$$\text{砖红壤 } \text{Eh} = 1701.6 - 251.2(\text{pH}) \quad r = -0.84^{**} \quad (10)$$

上述4个方程表明，虽然4种土壤的pH和Eh之间均有显著相关性，但青黑土和黄棕壤的相关系数较低。方程(7)一(10)中截距的大小顺序与土壤全Fe含量(表1)的顺序相一致。

(二)Cd 添加植物物料对土壤溶液中Cd的浓度有着明显的影响，供试土壤中所含有的10mg/kg的Cd是人为添加的。表4列出了不同处理间淹水1周后土壤溶液中的Cd浓度(μg/l)。由表可见，植物物料的影响随物料的类型和土壤而异；例如，添加紫云英后，青黑土和黄棕壤溶液的含Cd量有上升的趋势，而红壤和砖红壤呈下降的倾向(表5)。与紫云英的情况不同，稻草使土壤溶液中Cd的浓度有所减少，虽然这种减少对黄棕壤来说并不明显。添加植物物料促使土壤溶液中Cd浓度的增加或减少，对Cd的环境效应来说是非常重要的。向已经为Cd所污染的红壤特别是砖红壤中添加植物物料时，有可能使植物对Cd的吸收和Cd对地下水的污染减少；而对已受Cd污染的青黑土和黄棕壤来说，添用紫云英则有可能加重Cd的污染。紫云英和稻草对Cd行为的不同影响可能是由于它们本身的化学组成和腐解产物的不同[4,6]，从而

表4 植物物料添加量对土壤溶液Cd浓度的影响  
(淹水1周)

| 植物物料添加量及处理 | 土壤溶液Cd浓度 (μg/l) |      |      |      |
|------------|-----------------|------|------|------|
|            | 青黑土             | 黄棕壤  | 红壤   | 砖红壤  |
| 紫云英(%)     |                 |      |      |      |
| 0          | 57.2            | 125  | 2717 | 1169 |
| 0.5        | 82.5            | 1344 | 2688 | 743  |
| 1.0        | 581             | 2059 | 2459 | 187  |
| 稻草(%)      |                 |      |      |      |
| 0.5        | 7.1             | 230  | 1258 | 887  |
| 1.0        | 5.0             | 82.5 |      | 472  |

对Cd的络合或吸附作用不相同所致。紫云英对青黑土和黄棕壤与对红壤和砖红壤的影响不同，这可能与植物物料的腐解产物与土壤组成(特别是Fe)之间相互作用不同的结

表5 植物物料添加量(%, x)和logCd的相关性(r值)

(3—9周;物料添加量为0,0.5,1.0%,n=12)

| 处理  | 青黑土    | 黄棕壤     | 红壤      | 砖红壤    |
|-----|--------|---------|---------|--------|
| 紫云英 | 0.34NS | 0.68*   | -0.38NS | -0.62* |
| 稻草  | -0.65* | -0.16NS | -0.70*  | -0.70* |

果；例如，砖红壤带有大量正电荷，对主要带负电荷的有机络合剂的吸附力应该较强<sup>[6]</sup>，土壤表面的 $Fe^{2+}$ 与有机配位基络合(螯合)后，其表面的负电吸附位相对增加，因而有可能增加对Cd的固定能力。此外，青黑土和黄棕壤添加紫云英的量愈多其pH下降越大；而红壤和砖红壤的pH则上升越快，这也可能是造成上述差别的重要原因。

(三)Cr 铬是人们所关注的污染元素之一，在农业土壤的pH范围内，它是唯一能以3价阳离子和6价阴离子存在于土壤中的重金属离子<sup>[7]</sup>，在 $pH > 5.5$ 时， $Cr(OH)_3$ 的溶解度极小。在实验条件下，添加植物物料对土壤溶液中Cr的浓度均有影响。在淹水1—9周后，紫云英的添加量(x, 0.5; 1.0; 2.0%)与土壤溶液中Cr(y,  $\mu g/l$ )的关系为(n=15)：

$$\text{青黑土 } Cr = -1.56 + 15.34(x) \quad r = 0.70^{**} \quad (11)$$

$$\text{黄棕壤 } Cr = 2.34 + 23.43(x) \quad r = 0.73^{**} \quad (12)$$

$$\text{红壤 } Cr = 16.84 + 19.52(x) \quad r = 0.66^{**} \quad (13)$$

$$\text{砖红壤 } Cr = 15.73 + 25.59(x) \quad r = 0.66^{**} \quad (14)$$

添加稻草亦使土壤溶液中Cr量增加，但这种增加在实验期间内未达到显著水平。紫云英和稻草的水溶性有机物质在频率为 $1700-1650cm^{-1}$ 左右处都有明显的吸收峰<sup>[5]</sup>，表明—COOH和—CONH<sub>2</sub>基团的大量存在，这类基团能与多种金属离子形成稳定常数不同的络合物。同时，可溶性有机物质亦是Cr(VI)的良好还原剂和Cr(III)的良好络合剂，在富里酸的COOH/Cr=1时，Cr(III)络合物的可溶性一直保持到pH7.5，而在COOH/Cr=10时，其可溶性可保持到pH>8<sup>[7]</sup>；柠檬酸亦有相似的功能，虽然其保持Cr(III)可溶态的pH有所差异。添加植物物料有助于Cr的溶解状态存在，从而有助于它在剖面中的迁移，亦有助于植物的吸收。另一方面，就其对植物的毒性来说， $Cr^{6+}$ 远比 $Cr^{3+}$ 为大，所以添加植物物料有助于减轻 $Cr^{6+}$ 所污染的土壤的毒性。但在一定条件下，土壤中 $Cr^{3+}$ 亦容易氧化为 $Cr^{6+}$ <sup>[8]</sup>，从而加重对植物的毒害， $Cr^{3+}$ 的有机络合物至少可能部分地减少这种氧化的机会。

(四)Ni 微量的Ni可刺激植物生长，它亦是某些酶的功能所必需的，但过量的Ni可造成对植物的毒害<sup>[9]</sup>，当溶液中Ni的含量达0.5—5 mg/l时，可使数种植物中毒而减产或死亡。添加植物物料能使土壤溶液中Ni的含量显著上升(表6)。从淹水后1—9周的统计结果来看，植物物料添加量(x, 0.5; 1.0; 2.0%)与土壤溶液中Ni含量( $\mu g/l$ )有着下列的回归关系(n=15)：

$$\text{青黑土 紫云英 } Ni = -45.6 + 346.6(x) \quad r = 0.77^{**} \quad (15)$$

$$\text{稻草 } Ni = 19.7 + 25.0(x) \quad r = 0.64^{**} \quad (16)$$

$$\text{黄棕壤 紫云英 } Ni = -30.8 + 328.1(x) \quad r = 0.78^{**} \quad (17)$$

$$\text{稻草 } Ni = 17.9 + 17.6(x) \quad r = 0.55^{**} \quad (18)$$

$$\text{红壤 紫云英 } Ni = -1.1 + 47.5(x) \quad r = 0.95^{**} \quad (19)$$

$$\text{稻草 } Ni = 7.8 + 4.41(x) \quad r = 0.37 \text{ NS} \quad (20)$$

$$\text{砖红壤 紫云英 } Ni = -2.1 + 68.6(x) \quad r = 0.64^{**} \quad (21)$$

$$\text{稻草 } Ni = 4.1 + 7.2(x) \quad r = 0.62^{**} \quad (22)$$

在实验条件下，添加有机物料可能有助于土壤中Ni的释放和植物的吸收与生长。但在Ni污染的情况下，施用植物物料有可能促进Ni在环境中的迁移，以及对植物和微生物的毒害。

(五)Al 铝是地壳中最丰富的金属元素，Al在土壤中的毒性随其形态而变<sup>[10]</sup>，在干旱土中，Al主要为原生硅酸盐矿物和硅酸盐粘土的一部分而存在；而在氧化土中多为结晶的三水铝石，其活性小，只有pH很低时(pH4.0—4.5)才可能对植物产生毒害。土壤中Al的活性受

表6 植物物料对土壤溶液中Ni浓度的影响  
(淹水后一周)

| 处 理    | 土壤溶液中Ni浓度(μg/l) |     |     |     |
|--------|-----------------|-----|-----|-----|
|        | 青黑土             | 黄棕壤 | 红 壤 | 砖红壤 |
| 紫云英(%) |                 |     |     |     |
| 0      | 12              | 20  | 25  | 18  |
| 0.5    | 65              | 30  | 250 | 274 |
| 1.0    | 131             | 52  | 476 | 583 |
| 2.0    | 250             | 114 | 924 | 974 |
| 稻草(%)  |                 |     |     |     |
| 0.5    | 13              | 8   | 36  | 43  |
| 1.0    | 9               | 18  | 54  | 73  |
| 2.0    | 19              | 14  | 76  | 114 |

土壤 pH 和土壤中交换性 Al 量的影响, 当 pH > 5.2 或 5.5 时, 由于 Al 的沉淀而不再产生毒性。在本实验条件下, 供试土壤在淹水一定时期后其 pH 均在 5.5 以上, 因而不大可能产生 Al 对植物的毒害; 但是在添加植物物料后, 土壤溶液中可溶性 Al 明显增加。例如, 青黑土、黄棕壤添加紫云英量 (x, 0.5; 1.0; 2.0%) 和土壤溶液中 Al 含量 (mg/l) 的关系为 (n = 15):

$$\text{青黑土 } Al = -0.03 + 2.05(x) \\ r = 0.74^{**} \quad (23)$$

$$\text{黄棕壤 } Al = -0.15 + 2.19(x) \\ r = 0.70^{**} \quad (24)$$

与此两土类相比, 红壤和砖红壤溶液中的 Al 含量一是含量较低, 其最高含量约为青黑土和黄棕壤最高含量的一半; 二是溶液中的含 Al 量与添加的紫云英量无明显的相关性。但从总体上看, 所有供试土壤的溶液中 Al 的含量均因添加了植物物料而有所提高, 这可能与络合态 Al 的形成有关, 从而可降低 Al 对植物的毒性。但从 Al 作为人类的衰老剂这一点来看, 添加植物物料所产生的对环境 and 人类健康的影响却是一个值得重视的问题。

(六) 其它元素 土壤溶液中其它一些重金属元素, 例如, Cu 和 Co 亦有随植物物料添加量的增加而明显上升的趋势; 某些大量元素, 例如, 土壤溶液中 Ca, Mg 含量亦因添加植物物料而发生明显变化。这些都有可能影响到食物链和地下水的水质。

综上所述, 添加植物物料对淹水土壤中元素的释放以及土壤溶液的 pH 和 Eh 有着明显的影响。目前需要注意的是, 人们在考虑植物物料对土壤肥力影响的同时, 还要重视它们的环境效应。

#### 参 考 文 献

- [1] 陈怀满, 土壤溶液动态变化和  $CdCO_3$ ,  $CdS$  的平衡研究。土壤学报, 21: 258-267, 1984.
- [2] Ponnampetuma, F. N., et al., Soil Sci. 102: 408-413, 1966.
- [3] Ponnampetuma, F. N., IRRRI Research Paper Series, No. 5, p. 16, 1977.
- [4] 程励勋、文启孝、吴顺令、徐宁, 植物物料的化学组成和腐解条件对新形成腐殖质的影响。土壤学报, 18:360-367, 1981.
- [5] 丁昌瓊、Ceccanti, B. 土壤中水溶性有机物质的数量、性质及其变化。土壤学报, 24: 210-217, 1987.
- [6] 保学明、于天仁, 土壤中水溶性亚铁络合物的稳定常数。土壤学报, 23: 40-43, 1986.
- [7] James, B. R. and Bartlett R. J., J. Environ. Qual. 12: 169-172, 1983.
- [8] Bartlett, R. J. and James, B., J. Environ. Qual., 8: 31-35, 1979.
- [9] Hutchinson, T. C., Nickel. In Effect of Heavy Metal Pollution on Plants (ed. by N. W. Lepp). App. Sci. Pub. London and New Jersey. Vol. 1: 171-203, 1981.
- [10] Peterson, P. J. and Girling, C. A., Other Trace Metals. In Effect of Heavy Metal Pollution on Plants (ed. by N. W. Lepp). Vol. 1: 214-218, 1981.