

有机肥施用对土壤铜形态的影响研究^①

刘平^{1,2}, 王辉^{1,2*}, 董元华¹, 张绪美³

(1 中国科学院土壤环境与污染修复重点实验室(南京土壤研究所), 南京 210008; 2 中国科学院大学, 北京 100049;

3 太仓市土壤肥料管理站, 江苏太仓 215400)

摘要:选取以猪粪为原料的商品有机肥,通过室内培养试验,采用BCR连续萃取法,研究了不同用量、含不同Cu浓度、不同Zn浓度有机肥的施用对土壤Cu形态变化的影响。选取15, 30, 45 Mg/hm²的施肥量进行对比,发现增施有机肥使土壤Cu的氧化物结合态显著减少,有机结合态显著增加,土壤中Cu的活性态含量总体减少。Cu浓度较高的有机肥施入土壤后,使土壤Cu的酸提取态和有机结合态明显增加,增强了土壤Cu的活性。土壤中Cu、Zn的交互作用体现了两种元素对土壤不同组分吸附的竞争优势,相对来说Cu与土壤有机物的亲和力更强,Zn浓度升高能置换出土壤中氧化物结合态Cu。

关键词:有机肥;土壤;铜锌;形态分布

中图分类号:X171.1

畜禽粪便腐熟后作为有机肥施用到农田土壤中是合理配置资源的有效方法,但是近年来也有人意识到,畜禽粪便中含有大量的抗生素、重金属等,它对土壤环境和植物生长的影响已经引起人们关注。Cu、Zn、As等元素在畜禽饲料中被广泛使用,而动物对此类微量元素的吸收有限,大量的金属元素残留在畜禽粪便中^[1]。根据刘荣乐等^[2]的研究,商品有机肥中重金属含量与所使用的堆腐有机原料中重金属含量具有显著相关性,按照德国腐熟堆肥限量标准,Zn、Cu、Cr、Cd、Ni等在畜禽粪便中均有不同程度的超标,其中猪粪中以Cu、Zn为主。

重金属的危害性与其在土壤环境中的形态分布密切相关,形态分析在土壤重金属毒性研究中应用越来越广泛。目前较多应用的形态分析方法有欧盟标准物质局提出的BCR连续萃取方法,它将重金属分为以下4种形态:酸提取态(Aci,包括水溶态、可交换态和碳酸盐结合态),铁锰氧化物结合态(Red),有机物及硫化物结合态(Oxi),残渣态(Res)。除残渣态比较稳定不易被植物吸收,其余3种形态都可称为活性态。一般情况下,植物对这几种形态的利用率依次递减^[3]。

有机肥施入土壤后通过影响土壤理化性质进而

影响重金属各形态的分布,同时其本身含有的有机物、络合基团等也会影响对重金属的吸附,使土壤中重金属形态发生变化。Walker等^[4]发现,以27 g/kg干重比例添加堆肥会引起土壤pH升高,这是降低重金属有效性的最重要原因。堆肥对土壤CEC的影响因土壤类型而异,在砂质壤土中,施入堆肥增加了土壤CEC值,而对黏性土的CEC影响较小,同时减少了土壤中Cu和Zn的生物有效性。施有机肥对土壤金属形态的影响还与施肥时间有关,施用3个月1%的有机肥使土壤有效态铜浓度减少^[5],而连续7年施入12 Mg/(hm²·a)的畜禽粪便会增加土壤CEC,但并未影响其有效态含量^[6]。土壤中的有机质和氧化物含量也会影响Cu、Zn的形态。由于Cu与有机质的亲和性,有机质对Cu形态分布影响要大于pH和CEC^[7],更易吸附在铁锰氧化物表面,尤其在pH升高的时候吸附效应更强^[8]。也有研究表明,在石灰土中,碳酸盐结合是固定土壤中Cu的最重要原因^[9]。有机肥或者有机质能够通过改变土壤的理化性质,影响土壤Cu、Zn的形态。Cu、Zn在土壤中的形态变化受各种因素的影响,与土壤原生金属元素相比,有机肥中的金属更加不稳定,有机肥施入的重金属在土壤中的归趋与变化将不同于

①基金项目:国家自然科学基金项目(41371319)和国家公益性行业科研专项经费项目(2013467036, 200903011)资助。

* 通讯作者(hwang@issas.ac.cn)

作者简介:刘平(1988—),女,山东泰安人,硕士研究生,主要从事土壤环境研究。E-mail: pliu@issas.ac.cn

土壤本身所含重金属的变化。然而大多数研究只针对单一用量，或者固定金属浓度的有机肥来研究，对不同施肥量，含 Cu、Zn 浓度不同的有机肥施用后造成的影响研究比较少。

因此，为了更加完整地说明不同施肥情况下，有机肥对土壤 Cu、Zn 形态的影响，通过室内培养模拟田间施肥，采用 BCR 连续萃取分析方法，研究不同 Cu、Zn 浓度以及不同用量的有机肥施用后，土壤中 Cu 的形态变化过程。

表 1 土壤与商品有机肥本底值(风干样品值)
Table 1 Background contents of copper fraction in soil and organic fertilizer

样品	pH	有机质 (g/kg)	酸可提取态铜 (mg/kg)	氧化物结合态铜 (mg/kg)	有机结合态铜 (mg/kg)	残渣态铜 (mg/kg)	全量铜 (mg/kg)
土壤	4.77	34.48	2.00	16.66	8.21	42.28	69.15
有机肥	7.33	115.45	1.40	3.00	20.99	25.41	50.80

1.2 试验方法

根据王辉^[10]对江苏省不同畜禽粪便中重金属的残留状况调查，猪粪中的 Cu 浓度范围为 8.4 ~ 1 711.7 mg/kg，平均值为 299.61 mg/kg，Zn 含量范围为 39.5 ~ 11 378.9 mg/kg，平均值为 599.14 mg/kg。所以本次试验将有机肥 Cu、Zn 本底值作为最低浓度(Cu 50.80 mg/kg，A；Zn 274.39 mg/kg，a)，分别添加不同浓度的外源 Cu、Zn 到有机肥中来模拟不同金属浓度的有机肥试验。

1.2.1 不同用量有机肥对土壤 Cu 形态的影响 选取 Aa 浓度组合(即没有人为添加 Cu、Zn)，向固定量的土壤中以 15 Mg/hm²(PM1)，30 Mg/hm²(PM2)，45 Mg/hm²(PM3)的施肥比加入不同量的有机肥，对比不同施肥量对土壤 Cu 形态的影响。

1.2.2 添加不同 Cu 浓度有机肥对土壤 Cu 形态的影响 向有机肥中加入 CuSO₄，外源 Cu 加入后稳定 10 天，使肥料中 Cu 浓度分别达到以下浓度 50.80 mg/kg(A)、150.00 mg/kg(B)、300.00 mg/kg(C)、600.00 mg/kg(D)、900.00 mg/kg(E)、1 200.00 mg/kg(F)，按照下列浓度组合处理：Aa、Ba、Ca、Da、Ea、Fa，将不同 Cu 浓度的有机肥按照 15 Mg/hm² 用量的比例与固定量的土壤充分混匀，研究不同 Cu 浓度有机肥施用对土壤 Cu 形态的影响。

1.2.3 添加不同 Zn 浓度有机肥对土壤 Cu 形态的影响 选取 Cu 浓度为 300.00 mg/kg(C)的有机肥，向有机肥中加入 ZnSO₄ 溶液，外源 Zn 加入后稳定 10 天，使肥料中 Zn 分别达到以下浓度 274.39 mg/kg(a)、300.00 mg/kg(b)、600.00 mg/kg(c)、1 200.00 mg/kg(d)、2 400.00 mg/kg(e)、4 800.00 mg/kg(f)，按照下列浓度

1 材料与方法

1.1 试验材料

供试土壤为江苏省苏州市相城区新埂村湖相沉积物上发育的菜园土，采集 0 ~ 20 cm 的表层土，有机肥为以猪粪为主要原料的商品有机肥。土壤和有机肥样品风干后，磨碎过 2 mm 筛，作为培养用；过 0.149 mm 筛的样品用于重金属含量和形态分析，土壤和商品有机肥基本理化性状与 Cu 形态分布状况见表 1。

组合处理：Ca、Cb、Cd、Ce、Cf，将不同 Zn 浓度的有机肥按照 15 Mg/hm² 用量的比例与土壤充分混匀，研究不同 Zn 浓度有机肥施用对土壤 Cu 形态的影响。

以上试验采用培养法进行，每个处理 4 个重复，在 25℃下培养。使用称重法，每天加入去离子水保持土壤含水量在田间含水量的 65%。在开始培养后的 7，14，21，28，60，120，180 天采样。

1.3 样品分析方法

根据土壤农化分析^[11]中的方法，土壤和有机肥的 pH 采用 1：5(土：水)的比例测定；有机质含量采用重铬酸钾-外加热法测定。

样品的重金属全量采用 HCl-HNO₃-HF-HClO₄ 消化法测定。样品 Cu 形态分析采用 BCR 连续萃取方法，4 种形态之和与全量误差控制在 5% 以内。将过 0.149 mm 筛的 1 g 土放入 100 ml 离心管中，按照以下步骤提取^[12]：

酸可提取态(ACi)：加入 40 ml 0.11 mol/L CH₃COOH，在 (22±5)℃下震荡 16 h。取出后以 3 000 r/min 的速度离心 20 min。取出上清液上机分析，若不能及时分析，则储存于 4℃ 冰箱中。清洗残留土样，向残留物中加入 20 ml 去离子水震荡 15 min 后，再以 3 000 r/min 的速度离心 20 min，弃掉清洗液。

铁锰氧化物结合态(Red)：上一步骤所剩残留物中加入当天配置的 40 ml 0.5 mol/L NH₂OH·HCl，同上述步骤震荡离心后取出上清液，并用去离子水清洗。

有机物和硫化物结合态(Oxi)：向残留物中加入 10 ml 8.8 mol/L 的 H₂O₂，常温下间歇性手摇震荡反应 1 h。在水浴 (85±2)℃下消解 1 h，再将管中溶液蒸至少于 3 ml。再次加入 10 ml H₂O₂，水浴(85±2)℃

下消解 1 h 后将管中溶液蒸至少于 1 ml。加入 50 ml 1.0 mol/L $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 震荡 16 h 后离心, 取上清液, 并用去离子水清洗。

残渣态(Res): 将残留物从管中取出, 移入聚四氟乙烯管中, 采用三酸消解法消解。

所有提取所得溶液用 0.45 μm 滤头过滤, 用 AAS 测定 Cu 含量。

2 结果与分析

2.1 不同施肥量对土壤铜形态的影响

如图 1 所示, PM1, PM2, PM3 分别代表了 15, 30, 45 Mg/hm^2 的施肥量对土壤不同 Cu 形态的影响, 由于 60 天和 120 天采样的 Cu 形态与 28 天比没有显著变化, 此处只对其余 5 次采样进行分析。

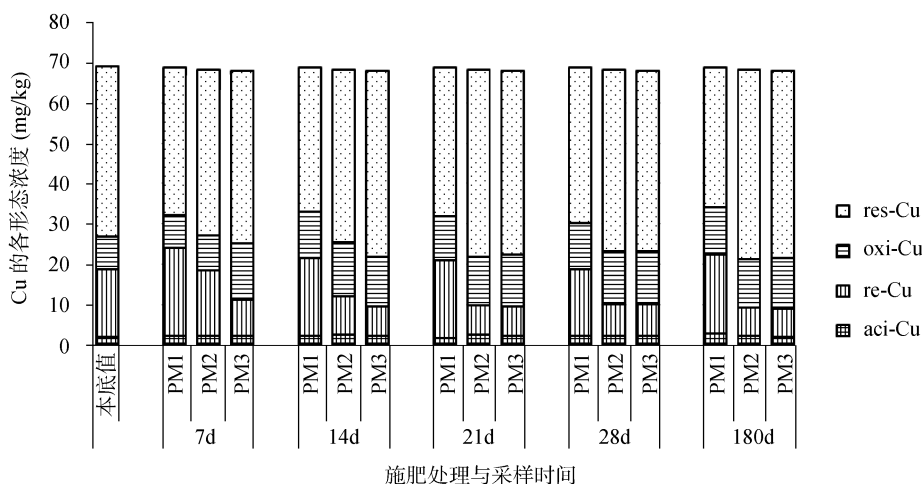


图 1 不同施肥处理对土壤 Cu 形态变化的影响

Fig. 1 Variations of copper fractions under different fertilizer treatments

可以看出由于有机肥含 Cu 量低于土壤含 Cu 量, 所以随着有机肥施肥量增加, 土壤 Cu 全量略有减少。同时随着施肥量的增加, 活性态 Cu 总浓度有所减少, 而残渣态增多并且始终为最主要的形态。其中酸提取态 Cu 受施肥量影响不大, 在 0~28 天为 2 mg/kg 左右, 在 180 天随有机肥增加由 PM1 处理的 2.88 mg/kg 降至 PM3 处理的 2.13 mg/kg; 氧化物结合态 Cu 随着有机肥用量的增加而减少, 随时间也略有下降, 180 天时, 由 PM1 处理的 19.58 mg/kg 降至 PM3 处理的 6.80 mg/kg; 有机结合态 Cu 随有机肥的增加而增加, 增幅约为 1 mg/kg; 180 天时土壤 Cu 各形态 PM2 与 PM3 处理之间的差异不大。Cu 的电子云结构使其容易接受配体的电子而形成稳定的内层络合物, 随有机肥进入土壤的有机物提供的 -OH 与 -COOH 与 Cu 具有更强的亲和力^[13-14]。所以 Cu 与有机质具有强的络合能力, 有机质增加时, Cu 的有机结合态增加。在前人的研究中也发现, 施入畜禽粪便比例增加时, 氧化物结合态和残渣态会有所减少, 有机结合态有所增加^[5,15]。本试验结果说明增施有机肥能够减少土壤 Cu 的活性态, 增加残渣态的含量, 从而降低了 Cu 的生物有效性, 但 30 Mg/hm^2 、45 Mg/hm^2 有机肥施用对土壤 Cu 形态影响的差异性不大。

2.2 不同铜浓度有机肥施用对土壤铜形态的影响

在有机肥中添加不同浓度的 Cu, 稳定后按照 15 Mg/hm^2 的比例混入土壤来研究含 Cu 量不同的有机肥对土壤 Cu 形态的影响, 由于采样时间在 14、21、60、120 天的变化规律不明显, 此处仅分析 7、28、180 天的样品, 结果见表 2。

从表 2 中可以看出, 随有机肥中 Cu 浓度的增加, 培养期间土壤 Cu 的 4 种形态都有所增加, 其中酸可提取态、氧化物结合态和残渣态不同处理间均表现出显著性差异($P<0.05$)。土壤中 Cu 的 4 种形态的浓度大小顺序不变, 残渣态仍为最主要形态, 占全量的 49%~57%, 氧化物结合态占全量的 24%~35%, 为次要形态, 活性态 Cu 的增加比例多于残渣态。但是也有前人研究发现 Cu 浓度增加会改变土壤 Cu 的形态大小顺序。在 Guan 等^[5]以中国东北黑龙江的黑土为研究对象的试验中发现, 由于土壤含大量有机质, 不施肥时有机结合态 Cu 为活性态的最主要成分, 略小于残渣态, 当施用 Cu 浓度 800.00 mg/kg 的畜禽粪便后, 有机结合态和氧化物结合态会增加至残渣态的 5 倍左右, 酸提取态也会增加至残渣态的 2 倍左右, 其有机结合态 Cu 始终为活性 Cu 的主要形态, 畜禽粪便的施用使得 3 种活性形态 Cu 含量都超过了残渣态。

表 2 不同 Cu 浓度有机肥施用对土壤 Cu 形态的影响
Table 2 Effects of fertilizers with different copper contents on copper fraction distributions in soil

采样时间 (d)	处理	酸可提取态 (mg/kg)	氧化物结合态 (mg/kg)	有机结合态 (mg/kg)	残渣态 (mg/kg)
7	Aa	2.29 d	21.73 de	8.07 a	36.59 b
	Ba	2.22 d	21.31 e	8.14 a	38.18 ab
	Ca	2.47 cd	22.45 d	8.18 a	38.34 ab
	Da	2.79 bc	24.27 c	8.16 a	39.38 ab
	Ea	3.07 b	25.51 b	8.86 a	40.34 a
	Fa	3.56 a	28.00 a	9.57 a	39.82 a
28	Aa	2.16 b	16.66 e	11.42 a	38.46 c
	Ba	2.13 b	18.06 d	10.01 a	39.67 c
	Ca	2.35 b	18.68 d	10.55 a	39.86 c
	Da	2.56 b	19.71 c	10.15 a	42.19 b
	Ea	3.16 a	21.49 b	10.97 a	42.14 b
	Fa	3.58 a	22.80 a	10.61 a	43.95 a
180	Aa	2.88 c	19.58 b	11.73 a	34.51 a
	Ba	2.92 c	19.61 b	12.41 a	34.91 a
	Ca	3.32 c	20.42 ab	13.54 a	34.16 a
	Da	3.81 b	19.71ab	13.07 a	38.00 a
	Ea	4.40 a	20.75 ab	12.50 a	39.29 a
	Fa	4.75 a	23.28 a	13.62 a	39.3 a

注：表中小写字母不同表示同一采样时间、不同处理间差异达到 $P < 0.05$ 显著水平，下表同。

随着培养时间的增加，与培养初期(7 天)相比，后期(180 天)只有酸提取态和有机结合态含量整体上增加，氧化物结合态在 28 天和 180 天均减少，残渣态变化不明显。酸提取态主要受 pH 的影响，本试验中施入有机肥后短期内(28 天)pH 变化不明显(pH 平均在 5.22 左右)，而 180 天时有明显酸化(pH 约为 4.51)，将 Aci-Cu 与 pH 作线性回归分析(图 2)，得出回归方程 $\text{Aci-Cu} = -0.820 \cdot \text{pH} + 7.006$ ， $R^2 = 0.162$ ， T 检验的概率值 P 为 0，小于 0.05，说明此系数具有显著意义。土壤变酸使酸提取态含量增加，百分数由 7 天时的 3% ~ 4% 增加至 180 天时的 4% ~ 6%。本试验中有机质含量为降低趋势(由 7 天时的 38.23 g/kg 下降至 28 天时的 37.65 g/kg)，而 180 天时又降至 34.64 g/kg，但是 Cu 的有机结合态浓度仍稳定增加，其百分数由 11% ~ 12%(7 天)增加到 16% ~ 19%(180 天)，将土壤有机质含量与 Cu 的有机结合态作线性回归分析，得出有机结合态 Cu 与土壤总有机质含量的关系为 $\text{Oxi-Cu} = -0.374 \cdot \text{SOM} + 23.86$ ， $R^2 = 0.127$ (图 3)，有机结合态 Cu 在培养过程中一直占优势并且具有稳定性^[16]。而氧化物结合态百分数由 30% ~ 33% 减少至 26% ~ 29%，说明在各形态之间相互转化的动态平衡中，氧化物结合态 Cu 向其他两种形态转化较多。施肥后土壤 pH 逐渐降低，酸性变强，并且土壤 pH 的降低与土壤有机质含量变化的趋势相一致，这可能

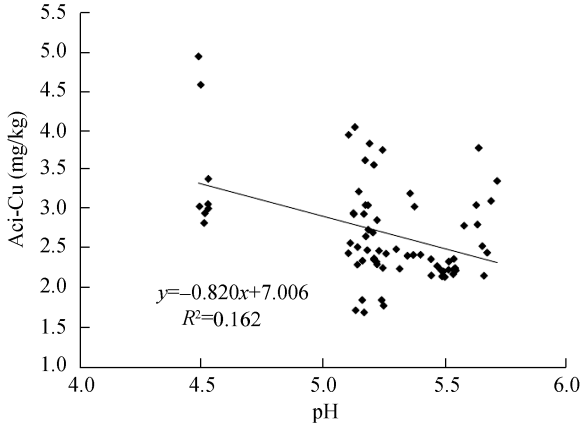


图 2 土壤 pH 与 Aci-Cu 的线性回归图
Fig. 2 Correlation analysis of the soil pH with Aci-Cu concentrations

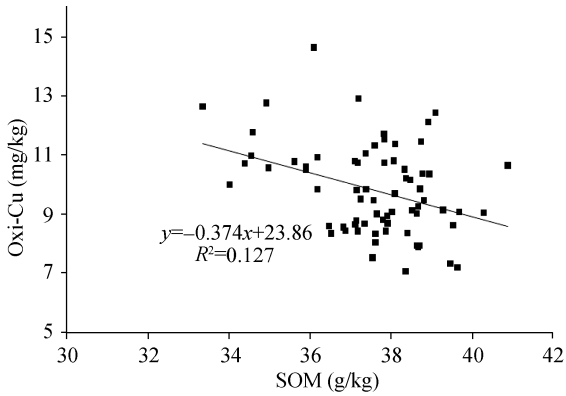


图 3 有机质含量与 Oxi-Cu 的线性回归图
Fig. 3 Correlation analysis of the soil organic matter contents with Oxi-Cu concentrations

是由于土壤有机质分解转化产生有机酸使土壤 pH 降低。并且随土壤 pH 的降低,土壤还原性增加,使部分 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} ,氧化铁含量减少,氧化物结合态 Cu 也随之减少,之前也有研究发现土壤 pH 减小伴随着土壤可交换态 Cu 和酸提取态 Cu 的增加和氧化物结合态 Cu 的减少^[17-18]。

图 4 为培养 28 天和 180 天的 3 种活性态 Cu 浓度与本底值相比的增加量,可以看出短期和长期稳定后土壤 3 种活性态 Cu 的变化情况。当有机肥中 Cu 浓度为 50.80~600.00 mg/kg 时,有机结合态 Cu 的增加量最多,增加范围为 3.52~5.33 mg/kg;当有机肥中 Cu 浓度为 1 200.00 mg/kg 时,培养 180 天的土壤中分配在氧化物结合位点的 Cu 增加量为 6.62 mg/kg,酸提取态和有机结合态分别只增加了 2.75 mg/kg 和 5.42 mg/kg。即当有机肥中 Cu 含量较低时,有机结合态的增加量最多,而 Cu 浓度达到 1 200.00 mg/kg 时,氧化物吸附的 Cu 最多。说明 Cu 随有机肥施入土壤后,优先与有机物结合,表现了 Cu 与有机质具

有较强的亲和力和稳定性。当 Cu 浓度大幅增加时,会分配在氧化物吸附表面,而有机结合态没有显著的增加量。这可能与本次研究使用的土壤含铁锰氧化物较多有关。活性态 Cu 的形态分布与土壤氧化物和有机物含量有关,Parat 等^[19]研究发现,长期施用硫酸铜的果园土中,Fe 含量高达 28 000~42 000 mg/kg, Cu 主要与铁氧化物结合尤其是无定形铁氧化物相结合, Silveria 等^[20]在热带土壤的调查中发现,Fe 含量较高时(浓度为 10 000~360 000 mg/kg),土壤中铁锰氧化物结合态铜可高达 85%。Nogueirol 等^[21]在葡萄园获取的表层土样中,氧化铁含量高达 39 000~100 000 mg/kg,发现近一半的 Cu 与氧化物结合。本试验所用土壤含 Fe 量为 33 790 mg/kg,有机质含量仅为 34.5 g/kg。Guan 等^[5]研究用土为中国东北黑龙江的黑土,含较高有机质,当土壤本身含有机质较多时, Cu 易与有机质结合,当铁锰氧化物含量较多时又易使 Cu 向氧化物结合态转化,土壤本身的化学组分对 Cu 形态的转化和各形态的分配具有重要作用。

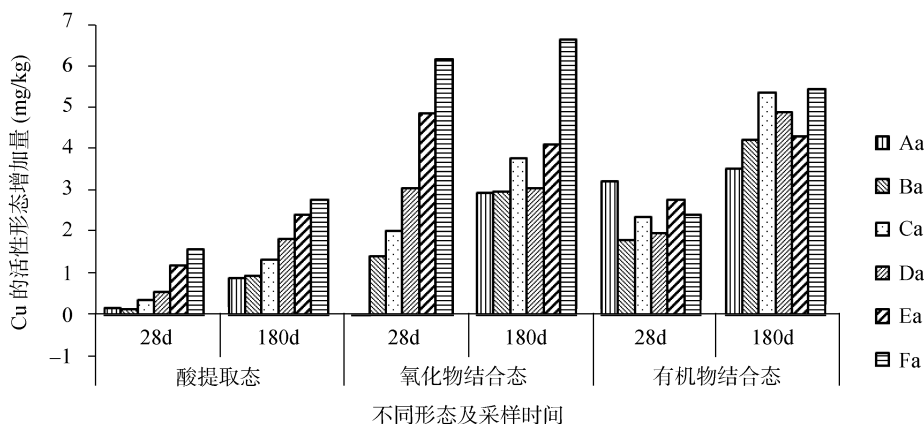


图 4 施肥后土壤各活性态 Cu 浓度变化量

Fig. 4 Variations of active copper fractions after fertilizing

2.3 含不同浓度锌有机肥施用对土壤铜形态的影响

选取 Cu 浓度为 300.00 mg/kg(C), 同时 Zn 浓度由 274.39 mg/kg 递增到 4 800.0 mg/kg(由 a 到 f)的有机肥,按照 15 Mg/hm² 的比例加入土壤。因为 7, 28 和 180 天的数据差异规律性较强,并且能够与有机肥 Cu 浓度升高的影响形成对比,仅用此 3 次的样品,所得土壤 Cu 的形态变化如表 3 所示。

培养 7 天后,随着有机肥 Zn 浓度增加, Cu 的酸提取态,氧化物结合态浓度有显著性降低,有机结合态 Cu 反而上升,残渣态没有差异。28 天后,除了 Cc 处理外,其他处理之间 Cu 的酸提取态、氧化物结合态、残渣态含量没有显著差异,有机结合态 Cu 显示出随 Zn 浓度的增加而减少的趋势;Cc 处理的氧化

物结合态 Cu 和有机结合态 Cu 显著高于其他处理,酸可提取态和残渣态显著低于其他处理。有机结合态 Cu 随着有机肥 Zn 浓度先升高再下降,在 Cc 处理为 11.71 mg/kg,达到最高,残渣态在 Cc 处理最低。180 天时酸提取态 Cu 和氧化物结合态 Cu 在各处理间没有差异,与之前不同的是, Cc 和 Cd 处理有机结合态 Cu 浓度为最低,残渣态 Cu 浓度为最高,总体趋势变化不明显。

随着培养时间延长,随有机肥 Zn 的加入, Cu 的酸提取态和有机结合态浓度整体上升,氧化物结合态和残渣态有所下降。

Cu、Zn 在土壤各组分中的吸附存在竞争,并且其浓度能够对彼此形态产生影响。但是在培养 180 天时,不同 Zn 处理之间,酸提取态 Cu 和氧化物结

表 3 不同 Zn 浓度有机肥施用对土壤 Cu 形态的影响
Table 3 Effects of fertilizers with different zinc contents on copper fraction distributions in soil

采样时间 (d)	处理	酸可提取态 (mg/kg)	氧化物结合态 (mg/kg)	有机结合态 (mg/kg)	残渣态 (mg/kg)
7	Ca	2.48 a	22.45 c	8.18 b	38.34 a
	Cb	2.51 a	21.27 ab	9.43 a	38.23 a
	Cc	2.39 ab	22.35 c	8.48 ab	38.22 a
	Cd	2.41 ab	21.39 b	9.62 a	38.02 a
	Ce	2.42 ab	20.94 a	9.02 ab	39.07 a
	Cf	2.32 b	20.93 a	9.66 a	38.53 a
28	Ca	2.35 a	18.68 b	10.55 b	39.86 a
	Cb	2.33 a	18.15 b	9.75 bc	41.21 a
	Cc	1.80 b	23.37 a	11.71 a	34.56 b
	Cd	2.31 a	18.43 a	9.62 bc	41.08 a
	Ce	2.49 a	18.63 b	9.00 c	41.32 a
	Cf	2.45 a	18.58 b	9.13 c	41.28 a
180	Ca	3.32 a	20.42 a	13.54 a	34.16 b
	Cb	2.99 a	18.78 a	12.39 ab	37.28 ab
	Cc	3.20 a	18.76 a	11.36 b	38.11 ab
	Cd	3.07 a	17.39 a	11.12 b	39.86 a
	Ce	3.00 a	19.46 a	12.27 ab	36.71 ab
	Cf	3.21 a	18.68 a	11.59 ab	37.96 ab

合态 Cu 的差异性消失。Zn 与氧化物有更高的亲和力，虽然随着 Zn 浓度升高，土壤的酸提取态 Cu 和氧化物结合态 Cu 浓度变化不明显，但随着培养时间的延长，酸提取态 Cu 整体有所增加，氧化物结合态 Cu 有所减少，Cu 的活性升高。前人的研究也证明了 Cu、Zn 在土壤中存在竞争吸附现象。王宝奇等^[22]在土壤中加入不同量的 Cu 和 Zn 培养 60 天后，发现 Cu、Zn 复合污染时 Cu 的有效性高于单一污染的有效性，体现了土壤中 Cu 和 Zn 的竞争吸附，也说明 Zn 的存在能够提高 Cu 的有效性。Lu 等^[23]在鸡粪中添加不同比例的 Cu、Zn 并腐熟 60 天，1 ~ 60 天的 5 次采样中都发现随 Zn 浓度升高水溶态 Cu 浓度降低，有机络合态 Cu 浓度升高。这与我们 7 天的试验结果一致，Cu 对有机物的亲和力更强。John 等^[24]利用吸附解吸试验，发现 Cu 与有机物能够形成内层络合物，与有机物的亲和力大于 Zn。Zn 浓度增加时 Zn 趋向于以交换态、碳酸盐结合态或者氧化物结合态存在，而使 Cu 的有机结合态浓度增加。

3 结论

增加有机肥施用量，Cu 的酸提取态没有发生显著变化，氧化物结合态减少，有机结合态 Cu 增加。整体来看 Cu 的 3 种活性态的总和减少，残渣态增加，增施有机肥有效地降低了土壤 Cu 的活性，起到了固定钝化的作用。但有机肥施用量为 15 ~ 30 Mg/hm²

时对土壤 Cu 形态影响明显，而 30 ~ 45 Mg/hm² 的变化不大。

增加有机肥中 Cu 浓度能够对土壤 Cu 形态分布产生影响，而且 Cu、Zn 之间具有交互影响。随有机肥 Cu 浓度增加，土壤 Cu 的酸提取态和氧化物结合态显著上升，有机结合态没有明显变化，随有机肥施入土壤的 Cu 主要分布在酸提取态和氧化物结合态等活性态中。Cu、Zn 在土壤中的吸附表现出了竞争差异，Cu 在有机结合态上吸附性较强，Zn 更容易形成氧化物结合态。有机肥中 Zn 浓度不变，或者 Zn 浓度递增时，Cu 的酸提取态和有机结合态都随着培养时间的延长而增加，土壤 Cu 的活性提高。

本研究中，虽然增施有机肥能够减少活性态的 Cu，但随有机肥施用量的增加，固定金属的效果并未出现同步增长，有机肥中 Cu 浓度增加使最易被利用的酸提取态浓度增加，Zn 与 Cu 具有竞争作用，因此要合理施肥，控制有机肥中金属浓度，才能保证健康的土壤环境。而对于 Cu、Zn 缺乏的土壤，则要注意过施有机肥可能使 Cu、Zn 活性更低，影响植物吸收。

参考文献：

[1] 高卫国, 黄益宗. 堆肥和腐殖酸对土壤锌铅赋存形态的影响[J]. 环境工程学报, 2009, 3(3): 549-554
[2] 刘荣乐, 李树田, 王秀斌, 王敏. 我国商品有机肥料和有机废弃物中重金属的含量状况与分析[J]. 农业环境科学学报, 2005, 24(2): 392-397

- [3] 张树清, 张夫道, 刘秀梅, 王玉军, 邹邵文, 何绪生. 规模化养殖畜禽粪主要有毒成分测定分析研究[J]. 植物营养与肥料学报, 2005, 11(6): 822–829
- [4] Walker DJ, Clemente R, Bernal MP. Contrasting effects of manure and compost on soil pH, heavy metal availability and growth of *Chenopodium album* L. in a soil contaminated by pyritic mine waste[J]. Chemosphere, 2004, 57: 215–224
- [5] Guan TX, He HB, Zhang XD, Bai Z. Cu fractions, mobility and bioavailability in soil-wheat system after Cu-enriched livestock manure applications[J]. Chemosphere, 2011, 82: 215–222
- [6] Canet R, Pomares F, Arazona TF. Chemical extractability and availability of heavy metals after seven years application of organic wastes to a citrus soil[J]. Soil Use and Management, 1997, 1: 117–121
- [7] Smith SR. A critical review of the bioavailability and impacts of heavy metals in municipal solid waste composts compared to sewage sludge[J]. Environmental International, 2009, 35: 142–156
- [8] Zheljazkov VD, Warman PR. Phytoavailability and fractionation of copper, manganese, and zinc in soil following application of two composts to four crops[J]. Environmental Pollution, 2004, 131: 187–195
- [9] Rodriguez-rubio P, Morillo E, Madrid L, Undabeytia T, Maqueda C. Retention of copper by a calcareous soil and its textural fractions: Influence of amendment with two agroindustrial residues[J]. European Journal of Soil Science, 2003, 5: 401–409
- [10] 王辉. 集约化养殖畜禽粪便的化学组成及其对农田土壤的潜在影响(博士学位论文) [D]. 南京: 中国科学院南京土壤研究所, 2008
- [11] 鲁如坤主编. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京: 中国农业科技出版社, 1999
- [12] Rauret G, López-sánchez JF, Sahuquillo A, Rubio R, Davidson C, Ure A, Quevauviller PH. Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials[J]. Journal of Environmental Monitoring, 1999, 1: 57–61
- [13] Bhattacharyya P, Chakraborty A, Chakrabarti K, Tripathy S, Powell MA. Copper and zinc uptake by rice and accumulation in soil amended with municipal solid waste compost[J]. Environmental Geology, 2006, 49: 1 064–1 070
- [14] 陈世俭, 胡霭堂. 土壤铜形态及有机物质的影响[J]. 长江流域资源与环境, 1995, 4(4): 365–371
- [15] 李文庆, 张民, 束怀瑞, 康少杰, 张明月. 有机肥对土壤铜形态及生物有效性的影响[J]. 水土保持学报, 2011, 25(2): 194–197
- [16] 高明, 车福才, 魏朝福, 谢德体, 杨剑虹. 长期施用有机肥对紫色水稻土铁锰铜锌形态的影响[J]. 植物营养与肥料学报, 2000, 6(1): 11–17
- [17] Smolders E, Oorts K, Sprang PV, Schoeters I, Janssen CR, McGrath SP, McLaughlin MJ. Toxicity of trace metals in soil as affected by soil type and aging after contamination: Using calibrated bioavailability models to set ecological soil standards[J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2009, 28(8): 1 633–1 642
- [18] Alva AK, Huang B, Paramasivam S. Soil pH affects copper fractionation and phytotoxicity[J]. Soil Science Society of America Journal, 2000, 6: 955–962
- [19] Parat C, Chaussod R, Lévêque J, Dousset S, Andreux F. The relationship between copper accumulated in vineyard calcareous soils and soil organic matter and iron[J]. European Journal of Soil Science, 2002, 5: 663–669
- [20] Silverira ML, Alleoni LRF, O'Connor GA, Chang AC. Heavy metal sequential extraction methods-A modification for tropical soils[J]. Chemosphere, 2006, 64: 1 929–1 938
- [21] Nogueirol RC, Alleoni LRF, Nachtigall GR, Melo GW. Sequential extraction and availability of copper in Cu fungicide-amended vineyard soils from Southern Brazil[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 181: 931–937
- [22] 王宝奇, 李淑芹, 徐明岗. 改良剂对中国两种典型土壤铜锌有效性的影响及机理[J]. 生态环境, 2007, 16(4): 1 139–1 143
- [23] Lu LL, Wang XD, Xu MH. Effect of zinc and composting time on dynamics of different soluble copper in chicken manures[J]. Agricultural Sciences in China, 2010, 9(6): 861–870
- [24] Agbenin JO, Olojo LA. Competitive adsorption of copper and zinc by a Bt horizon of a savanna Alfisol as affected by pH and selective removal of hydrous oxides and organic matter[J]. Geoderma, 2004, 119: 85–95

Effect of Organic Fertilizer Application on Copper Speciation in Soil

LIU Ping^{1,2}, WANG Hui^{1,2*}, DONG Yuan-hua¹, ZHANG Xu-mei³

(1 *Key Laboratory of Soil Environment and Pollution Remediation, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China*; 2 *University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China* ;
3 *Soil and Fertilizer Management Station of Taicang, Taicang, Jiangsu 215400, China*)

Abstract: The effect of organic fertilizer composted by pig slurry on copper speciation in soil was studied via indoor pot experiment and BCR sequential extraction procedure. The fertilizer was added with CuSO₄ and ZnSO₄ to reach different concentrations of copper and zinc and applied with three application rates, 15, 30 and 45 Mg/hm². The results showed that the application of organic fertilizer decreased the reducible fraction, increased in the oxidable fraction and a general inactivation of soil Cu. The application of fertilizer with high Cu content increased the acid extractable and oxidable fractions and consequently promoted the activity of copper. Simultaneously, there is a competition between Cu and Zn, in which Cu showed a stronger affinity with soil organic matters, Zn was more competitive in oxide bound fraction and could replace Cu in the reducible fraction.

Key words: Organic fertilizer, Soil, Cu and Zn, Fractionation