

王腾飞, 谭长银, 曹雪莹, 等. 长期施肥对土壤重金属积累和有效性的影响[J]. 农业环境科学学报, 2017, 36(2): 257–263.

WANG Teng-fei, TAN Chang-yin, CAO Xue-ying, et al. Effects of long-term fertilization on the accumulation and availability of heavy metals in soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2017, 36(2): 257–263.

长期施肥对土壤重金属积累和有效性的影响

王腾飞¹, 谭长银^{1*}, 曹雪莹¹, 欧阳达¹, 聂 军², 王伯仁³, 何其辉¹, 梁玉峰¹

(1.湖南师范大学资源与环境科学学院, 长沙 410081; 2.湖南省土壤肥料研究所, 长沙 410125; 3.中国农业科学院衡阳红壤试验站, 湖南 祁阳 426100)

摘 要:以红壤稻田和红壤旱地长期定位施肥试验土壤为材料, 对长期施肥后土壤 Cu、Zn、Pb 和 Cd 的含量及其有效性进行了研究, 旨在为常规农业管理条件下农田重金属污染提供更多可靠及有用信息。结果表明:红壤稻田土壤 Cu、Zn、Pb 含量分别为 27.2~34.4、83.8~96.1、41.0~62.0 mg·kg⁻¹, 不同施肥处理土壤 Cu、Zn、Pb 含量均未超过土壤环境质量二级标准;土壤 Cd 含量为 0.49~1.04 mg·kg⁻¹, Cd 含量均超过土壤环境二级标准。红壤旱地土壤 Cu、Zn、Pb 全量范围分别为 34.6~88.3、79.4~173.7、56.7~81.1 mg·kg⁻¹, 其中施加有机肥处理的土壤 Cu 超过土壤环境二级标准, Cd 为 0.14~1.35 mg·kg⁻¹, 超标率为 42.9%。通过红壤稻田和旱地各处理土壤 Cd 有效性比较, 施用猪粪旱地(33.8%)高于稻田(23.9%), 而施用化肥旱地土壤 Cd 有效性最高处理(NP 14.8%)低于稻田最低处理(NPK 31.2%)。从红壤稻田和红壤旱地长期施肥试验结果看出:长期施用化肥和稻草还田未见明显的重金属积累, 但施用猪粪处理的土壤中 Cd 有显著积累。红壤稻田施用 Ca 肥可明显降低土壤 Cd 的有效性;施用猪粪在增加土壤 Cd 全量的同时, 也提高了旱地红壤 Cd 的有效性。

关键词:长期施肥;红壤;重金属积累;有效态

中图分类号:X53 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2017)02-0257-07 doi:10.11654/jaes.2016-0986

Effects of long-term fertilization on the accumulation and availability of heavy metals in soil

WANG Teng-fei¹, TAN Chang-yin^{1*}, CAO Xue-ying¹, OUYANG Da¹, NIE Jun², WANG Bo-ren³, HE Qi-hui¹, LIANG Yu-feng¹

(1.College of Resources and Environmental Science, Hunan Normal University, Changsha 410081, China; 2.Hunan Research Institute of Soil and Fertilizer, Changsha 410125; 3. Hengyang Red Soil Experimental Station of Chinese Academy of Agricultural Sciences, Qiyang 426100, China)

Abstract: In this study, the accumulation and availability of copper (Cu), zinc (Zn), lead (Pb) and cadmium (Cd) in the paddy soils and upland red soils from a long-term fertilization experimental station were analyzed systematically. The purpose of this study was to provide reliable and useful information for heavy metal pollution in agricultural soils under routine agricultural management. According to the present results, the concentration range of Cu, Zn and Pb in red paddy soil of different fertilizer treatments did not exceed the secondary value of Chinese soil environmental quality standards, while the range of Cd level in different fertilization treatments ranged from 0.49 to 1.04 mg·kg⁻¹, all of which were over the secondary value. In the upland soil, Cu (34.6~88.3 mg·kg⁻¹), Zn (79.4~173.7 mg·kg⁻¹) and Pb (56.7~81.1 mg·kg⁻¹) concentrations were determined, Cu concentrations in the organic fertilizer treatment higher than the secondary value. Cd concentrations ranged from 0.14 to 1.35 mg·kg⁻¹, exceeding standard rate was 42.9%. Cd bioavailability in the upland soil with pig manure was (33.8%)

收稿日期:2016-07-31

作者简介:王腾飞(1990—), 硕士研究生, 主要从事土壤重金属污染与修复研究。E-mail: 774354305@qq.com

通信作者:谭长银 E-mail: chytan@hunnu.edu.cn

基金项目:国家科技支撑计划课题(2015BAD05B02);农业部 财政部 农办财函[2016]6号;洞庭湖沉积物重金属污染环境效应(湖南省高校科技创新团队支持计划, 2014);湖南师范大学环境重金属污染机理及生态修复重点实验室

Project supported: The National Key Technology Research and Development Program of the Ministry of Science and Technology of China (2015BAD05B02); Ministry of Agriculture, Ministry of Finance Choi letter office [2016]6; Aid Program for Science and Technology Innovative Research Team in High Educational Institutions of Hunan Province [2014]; Key Laboratory of Environmental Heavy-Metal Contamination and Ecological Remediation

higher than that in the pig-manure amended paddy soil (23.9%), while the highest Cd bioavailability was determined in the upland soil with chemical fertilizers (NP 14.8%). Taken together, long-term application of chemical fertilizer and straw incorporation had no obvious effect on the accumulation of heavy metals in paddy and upland soils, and decreased Cd bioavailability was attained with Ca fertilization. However, significant Cd accumulation and a higher Cd bioavailability has occurred as a result of the incorporation of pig manure into soils.

Keywords: long-term fertilization; red paddy; accumulation of heavy metals; availability

农产品安全是我国当前备受关注的重大民生问题^[1],而土壤重金属污染是影响农产品安全的重要因素之一^[2]。长期以来,化肥在粮食增产中起着不可或缺的作用,但由于化肥使用过程中存在过量施用和用法不当等问题,可能导致土壤重金属的积累或土壤重金属有效性的变化,进而影响农产品的产量和品质^[3]。迄今为止,国内外对施用化肥和有机肥引起的土壤重金属污染进行了大量研究。Selles 等^[4]和 Huang 等^[5]的研究结果表明:土壤施用化肥会显著增加土壤中的 Cd 全量和有效态 Cd 含量,并导致植物对 Cd 吸收的增加。施用有机肥对土壤重金属积累及其有效性影响的研究结果并不完全一致,其中较多的研究表明,有机肥的施用在增加土壤有机质含量的同时,可降低土壤重金属有效性,从而降低土壤重金属给农产品带来的安全风险^[6]。相关研究大多通过盆栽或短期田间试验进行,存在试验时间短、可重复性差等问题^[7]。本研究以长期定位试验点为基础,在长期施用化肥和有机肥条件下,对红壤稻田和红壤旱地土壤中重金属 Cu、Zn、Pb 和 Cd 含量及其有效性变化进行了研究,其结果对于深化常规农业生产条件下土壤重金属的来源及其有效性变化的理解具有较大的指导意义,并可以为合理施肥及重金属污染防控提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 实验设计

红壤稻田试验点位于湖南省望城县黄金乡(28°37'N, 112°80'E, 海拔 100 m)。试验于 1981 年开始,年均降雨量为 1385 mm,年平均气温 17℃,年平均无霜期约为 300 d,供试土壤为第四纪红土发育的普通筒育水耕人为土(A1311119)。红壤稻田试验共设 9 个处理:(1)CK(不施任何肥料);(2)NP(施氮、磷肥);(3)NK(施氮、钾肥);(4)PK(施磷、钾肥);(5)NPK(施氮、磷、钾肥);(6)NPKCa(施氮、磷、钾、钙);(7)NKPM(施氮、钾肥+猪粪);(8)NPRS(施氮、磷肥+稻草);(9)NPKRS(施氮、磷、钾肥+稻草)。每个处理 3 次重复,共 27 个小区,小区为随机区组排列,小区面积为 66.7 m²,每个小区之间用 30 cm 宽水泥埂隔开。

除 CK 处理外,无机氮按早稻 150 kg·hm⁻² 和晚稻 180 kg·hm⁻² 施入,磷肥按早、晚稻每季 38.7 kg·hm⁻² 施入,钾肥按早、晚稻每季 99.6 kg·hm⁻² 施入,NK+PM 处理的猪粪施用量按每年 30 t·hm⁻² 施入,稻草还田量按每年 4.2 t·hm⁻² 施入。

红壤旱地试验点位于湖南省祁阳县(26°45'N, 111°32'E, 海拔 120 m),年均降水量 1250 mm,年均温度 18.0℃,无霜期约为 300 d。实验开始于 1991 年,试验地位于丘岗中部,为第四纪红土母质发育的旱地红壤(A1311617)。红壤旱地试验共设 7 个处理:(1)CK(不施肥);(2)NK(施氮、钾肥);(3)NP(施氮、磷肥);(4)PK(施磷、钾肥);(5)NPK(施氮、磷、钾肥);(6)NPKM(施氮、磷、钾肥+有机肥);(7)M(施有机肥,其种类为猪粪,含氮 16.7 g·kg⁻¹)。试验区面积为 196 m²。施肥量为每年施氮肥 300 kg·hm⁻²,N:P₂O₅:K₂O 为 1:0.4:0.4,有机氮与无机氮之比为 7:3,有机肥处理只考虑其中的氮和其他处理不同,不考虑磷、钾养分。据谭长银^[8]对该长期定位试验点的测定,猪粪 Cd 的测定结果平均值为 1.046 mg·kg⁻¹。

1.2 样品采集与前处理

样品采集于 2013 年 11 月,每个样点均采集表层(0~20 cm)和亚表层(20~40 cm)两层土壤样品,以布点采样法采集多点混合样,每个样品采集 0.5 kg 左右的土壤。将样品带回实验室,自然风干,并过 0.85 mm 以及 0.15 mm 尼龙筛,放入自封袋备用。

1.3 实验方法

土壤重金属全量测定采用美国 EPA 高压消解法(盐酸:硝酸=1:3)。称取风干土样于聚四氟乙烯高压消解罐中,用 CEM-MARS6 微波消解仪消解土壤,所用试剂为优级纯。

土壤重金属有效态采用 0.1 mol·L⁻¹ HCl 法提取^[9]。

重金属测定均采用 PE 原子吸收仪,并通过空白试验和国家标准样品(GSS-1、GSS-4、GSS-5)进行质量控制。

1.4 数据处理

相关数据统计分析和作图分别采用 Excel 2010、SPASS 18.0 和 Origin 9.0 软件完成。

2 结果与分析

2.1 长期施用化肥和有机肥对土壤基本性质的影响

由红壤稻田基本性质(表 1)可知,施用 NP、PK、NPK、NPRS 和 NPKRS 对土壤 pH 影响较大,说明施加氮肥和磷肥会造成土壤酸化。这与已有的研究^[10-11]结果相似,主要是因为氮、磷循环通过 NH_4^+ 的硝化作用所致(1 mol NH_4^+ 产生 2 mol H^+)。由红壤旱地基本性质(表 2)可知,施用 NP、NK、PK 和 NPK 使 pH 降低;M 和 NPKM 处理中 pH 升高,且化肥配施有机肥可以显著提高土壤 pH,可能是在有机肥矿化过程中发生有机阴离子脱羧基化并释放碱性物质所致^[12]。对比稻田旱地土壤表层和亚表层 pH 可以得出,亚表层土壤 pH 高于表层,原因可能是长期施用化肥造成表层土壤酸化。

红壤稻田和旱地 CEC 最高值出现在化肥配施有机肥处理,稻田平均值是 $12.5 \pm 0.8 \text{ cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$,旱地平均值是 $11.4 \pm 0.1 \text{ cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$,说明化肥配施有机肥可以提高土壤的保肥能力。在红壤稻田中施用化肥的

CEC 普遍低于化肥配施有机肥,红壤旱地也有相同规律。这可能是因为施加有机肥可以使土壤腐殖质含量增加,提高了土壤有机胶体含量和吸附能力^[2]。

红壤稻田表层有机质含量最高的处理是 NPRS,平均值为 $29.4 \pm 1.1 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$,红壤旱地表层有机质含量最高的处理是 NPKM,平均值为 $18.1 \pm 1.1 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。红壤稻田有机质含量明显高于旱地。这是由于稻田长期处于厌氧环境,有利于有机质的积累,而旱地土壤微生物活跃,能较快地分解土壤中的有机质。

2.2 长期施用化肥和有机肥对红壤稻田重金属全量积累的影响

由红壤稻田不同施肥处理的土壤重金属全量(表 3)得出,所有处理的 Cu、Zn、Pb 含量均未超过国家土壤环境质量二级标准(GB 15618—1995),Cd 含量超标率为 100%。不施肥的 Cd 含量普遍高于施用化学肥,而 NPKM 处理表层土壤 Cd 含量最高是国家二级标准的 3.46 倍,说明猪粪对稻田重金属 Cd 含量的增加有影响。亚表层土壤重金属 Cu、Zn、Pb 均未超标,部分 Cd 含量超过国家二级标准。重金属元素差异显著

表 1 红壤稻田土壤基本性质
Table 1 Basic properties of red paddy soil

处理	pH		CEC/ $\text{cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$		有机质/ $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$	
	0~20 cm	20~40 cm	0~20 cm	20~40 cm	0~20 cm	20~40 cm
CK	$5.50 \pm 0.15\text{ab}$	$6.20 \pm 0.23\text{ab}$	$10.7 \pm 0.9\text{bc}$	$9.49 \pm 0.62\text{ab}$	$25.0 \pm 2.1\text{c}$	$14.8 \pm 1.4\text{a}$
NP	$5.15 \pm 0.20\text{bc}$	$5.73 \pm 0.17\text{b}$	$10.9 \pm 0.4\text{bc}$	$9.98 \pm 0.53\text{a}$	$27.0 \pm 2.1\text{abc}$	$14.6 \pm 0.6\text{a}$
NK	$5.43 \pm 0.22\text{ab}$	$5.95 \pm 0.13\text{b}$	$11.0 \pm 0.7\text{bc}$	$9.37 \pm 0.25\text{ab}$	$26.0 \pm 2.0\text{abc}$	$15.2 \pm 1.9\text{a}$
PK	$5.14 \pm 0.09\text{bc}$	$5.81 \pm 0.33\text{b}$	$10.1 \pm 0.5\text{c}$	$8.56 \pm 0.55\text{b}$	$26.4 \pm 2.7\text{abc}$	$15.3 \pm 2.3\text{a}$
NPK	$5.16 \pm 0.19\text{bc}$	$5.92 \pm 0.33\text{b}$	$11.7 \pm 0.6\text{ab}$	$9.96 \pm 0.64\text{a}$	$26.8 \pm 3.3\text{abc}$	$15.9 \pm 2.3\text{a}$
NPKCa	$5.64 \pm 0.39\text{a}$	$6.43 \pm 0.36\text{a}$	$11.1 \pm 0.3\text{b}$	$10.4 \pm 0.6\text{a}$	$25.7 \pm 0.7\text{bc}$	$14.0 \pm 0.8\text{a}$
NPRS	$5.05 \pm 0.16\text{c}$	$5.83 \pm 0.32\text{b}$	$11.6 \pm 0.4\text{ab}$	$10.3 \pm 0.7\text{a}$	$29.4 \pm 1.1\text{a}$	$14.5 \pm 1.0\text{a}$
NPKRS	$5.10 \pm 0.20\text{bc}$	$5.73 \pm 0.21\text{b}$	$12.5 \pm 0.8\text{a}$	$10.5 \pm 0.4\text{a}$	$28.7 \pm 1.6\text{a}$	$16.0 \pm 1.8\text{a}$
NKPM	$5.33 \pm 0.20\text{abc}$	$6.13 \pm 0.18\text{ab}$	$11.9 \pm 0.4\text{ab}$	$10.1 \pm 0.4\text{a}$	$29.3 \pm 0.5\text{ab}$	$16.3 \pm 2.2\text{a}$

注:同列不同字母表示处理间差异显著($P < 0.05$)。下同。

表 2 红壤旱地土壤基本性质
Table 2 Basic properties of red upland soil

处理	pH		CEC/ $\text{cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$		有机质/ $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$	
	0~20 cm	20~40 cm	0~20 cm	20~40 cm	0~20 cm	20~40 cm
CK	$5.66 \pm 0.27\text{ab}$	$5.64 \pm 0.18\text{b}$	$9.10 \pm 0.05\text{d}$	$8.92 \pm 0.00\text{c}$	$8.63 \pm 0.29\text{d}$	$5.62 \pm 1.09\text{bc}$
NP	$3.96 \pm 0.05\text{c}$	$4.44 \pm 0.08\text{c}$	$9.89 \pm 0.00\text{b}$	$9.55 \pm 0.10\text{b}$	$8.34 \pm 0.37\text{d}$	$5.01 \pm 0.50\text{c}$
NK	$3.65 \pm 0.11\text{c}$	$3.77 \pm 0.02\text{c}$	$9.32 \pm 0.10\text{cd}$	$9.03 \pm 0.16\text{c}$	$8.58 \pm 0.51\text{d}$	$6.39 \pm 0.69\text{b}$
PK	$5.08 \pm 0.04\text{b}$	$5.80 \pm 0.16\text{ab}$	$9.49 \pm 0.03\text{c}$	$9.12 \pm 0.05\text{a}$	$9.55 \pm 0.21\text{cd}$	$6.96 \pm 0.14\text{b}$
NPK	$4.03 \pm 0.12\text{c}$	$4.45 \pm 0.15\text{c}$	$9.28 \pm 0.01\text{cd}$	$8.59 \pm 0.78\text{c}$	$11.1 \pm 0.9\text{bc}$	$7.33 \pm 0.20\text{bc}$
M	$6.00 \pm 0.43\text{a}$	$6.42 \pm 0.44\text{a}$	$11.4 \pm 0.0\text{a}$	$11.1 \pm 0.1\text{a}$	$11.9 \pm 0.6\text{b}$	$10.3 \pm 0.5\text{a}$
NPKM	$6.13 \pm 0.22\text{a}$	$6.38 \pm 0.19\text{a}$	$11.4 \pm 0.1\text{a}$	$10.6 \pm 0.3\text{a}$	$18.1 \pm 1.1\text{a}$	$13.1 \pm 1.6\text{a}$

性分析表明,各施肥处理表层土壤 Cd 含量 NPKRS、NKPM 与 PK 相比差异不显著。

2.3 长期施用化肥和有机肥对红壤旱地重金属全量积累的影响

由红壤旱地不同施肥重金属全量(表4)得出,各施肥处理中 Cu、Zn、Pb 含量均未达到土壤二级标准(NP 与 NK 处理除外),各处理表层土壤 Cd 均超过土壤二级标准,其中以 M 与 NPKM 处理超标最为严重,分别超标 4.50、4.47 倍。亚表层土壤 Cu、Zn、Pb 含量没有超出土壤二级标准,CK、M、NPKM 处理的土壤 Cd 含量已超过二级标准。4 种重金属差异显著性分析可知,各施化肥处理表层 Cu 含量无显著差异;但施用有机肥的处理 Cd 含量显著高于对照和施用化肥处理。

2.4 长期施用化肥和有机肥对红壤稻田土壤重金属有效态含量的影响

对红壤稻田不同施肥重金属有效态含量(表5)进行比较发现,不同处理下 3 种元素 Cu、Pb 和 Cd 有效态含量变化差异明显。各施肥处理对 Pb 和 Cd 的影响较小,表层中 Pb 和 Cd 含量最大的都是 CK 处理,但各施肥处理中有效态 Cu 含量全部高于 CK 处

理,尤其是猪粪对于土壤有效态 Cu 含量的影响明显,与不施肥处理相比增加了 108%。施肥处理土壤有效态 Pb 含量与对照差异显著(NKPM 除外)。与对照相比,NPKRS 和 NPRS、NKPM 处理土壤有效态 Cd 含量有所降低,NPKRS 处理与 NKPM 处理相比 Cd 含量降低 52.2%,与对照相比降低了 55.1%。

2.5 长期施用化肥和有机肥对红壤旱地土壤重金属有效态含量的影响

从表6可以看出,土壤有效态 Cu 平均含量变幅较大,处理 M 和 NPKM 与对照相比,分别增加了 14.9、12.6 倍。施用 N 肥的处理,土壤有效态 Pb 含量普遍偏高。不同处理土壤有效态 Cd 含量与对照相比差异显著,含量最高的单施猪粪处理(M)和配施猪粪处理(NPKM)的土壤有效态 Cd 分别比对照增加了 292%和 258%。

3 讨论

3.1 长期施肥对红壤稻田和红壤旱地土壤重金属积累的影响

红壤稻田各处理的土壤 Cd 全量均低于 CK 处理

表3 不同施肥处理红壤稻田重金属全量

Table 3 The total concentration of heavy metals in different fertilizer application in red paddy soil

处理	Cu/mg·kg ⁻¹		Zn/mg·kg ⁻¹		Pb/mg·kg ⁻¹		Cd/μg·kg ⁻¹	
	0~20 cm	20~40 cm	0~20 cm	20~40 cm	0~20 cm	20~40 cm	0~20 cm	20~40 cm
CK	29.6±0.5bc	29.8±0.6ab	86.5±3.8b	78.2±1.0abc	59.0±1.0a	52.5±1.8ab	783±43ab	427±203c
NP	30.5±0.4abc	31.7±2.5a	84.0±2.2b	78.9±1.0abc	50.7±4.7bc	46.2±4.9bc	607±23b	480±40bc
NK	34.6±1.7a	34.2±0.3a	83.8±2.0b	79.2±1.6abc	47.1±2.7cd	42.6±1.3cd	523±93ab	303±43c
PK	33.2±2.5ab	32.3±2.9a	88.2±0.9b	81.1±2.3a	45.0±2.6cd	38.6±1.5cde	487±33b	343±47bc
NPK	31.7±0.5ab	31.2±0.3a	87.3±5.5b	77.3±1.1bc	42.9±1.4d	38.2±0.2cde	630±120ab	293±13abc
NPKCa	34.3±0.4a	34.0±0.4a	86.5±1.1b	79.2±2.2abc	41.0±1.3d	34.4±2.6de	827±57a	320±10a
NPRS	31.6±6.6ab	31.3±6.9a	88.8±3.9b	80.4±2.1ab	42.7±3.8d	31.9±5.9e	693±47a	267±27ab
NPKRS	27.2±0.2c	25.7±0.2b	86.4±6.0b	76.7±1.3c	62.0±0.2a	55.1±0.3a	643±183ab	367±87abc
NKPM	34.2±0.6a	26.4±0.4b	96.1±2.3a	80.3±2.5ab	55.2±10.0ab	51.1±4.0ab	1037±83ab	300±70abc

表4 不同施肥处理红壤旱地重金属全量

Table 4 The total concentration of heavy metals in different fertilization in red upland soil

处理	Cu/mg·kg ⁻¹		Zn/mg·kg ⁻¹		Pb/mg·kg ⁻¹		Cd/μg·kg ⁻¹	
	0~20 cm	20~40 cm	0~20 cm	20~40 cm	0~20 cm	20~40 cm	0~20 cm	20~40 cm
CK	37.2±2.2b	39.3±1.5b	112.5±3.2b	135.5±9.8b	75.3±3.2ab	85.1±1.2a	271.2±45.5bcd	381.3±17.7a
NP	34.6±0.3b	34.2±0.2b	81.6±8.1d	89.0±8.7d	81.1±5.2a	70.0±4.1b	168.7±3.8cd	145.6±18.1c
NK	36.7±0.9b	37.0±0.6b	108.2±3.5bc	112.6±17.7c	68.1±0.5bc	67.2±0.7b	137.7±4.5d	245.0±30.0b
PK	36.6±0.1b	39.0±1.7b	106.4±11.5c	113.1±10.2c	56.7±2.7d	64.9±2.0b	306.0±53.9bc	112.3±2.2c
NPK	34.7±0.8b	36.7±1.2b	79.4±4.4d	81.6±5.6d	57.6±2.6cd	56.8±1.3c	315.1±27.7b	143.9±29.0c
M	88.3±2.7a	55.5±3.2a	173.7±12.2a	134.4±10.5b	63.2±2.9cd	53.5±1.4c	1 349.6±49.4a	306.5±36.7ab
NPKM	81.5±7.7a	51.7±8.6a	171.8±11.7a	153.8±11.5a	60.2±2.2cd	54.4±1.9c	1 339.3±38.9a	363.2±5.8a

表 5 不同施肥处理红壤稻田重金属有效态含量

Table 5 Available concentration of heavy metals in red paddy field

处理	Cu/mg·kg ⁻¹		Pb/mg·kg ⁻¹		Cd/μg·kg ⁻¹	
	0~20 cm	20~40 cm	0~20 cm	20~40 cm	0~20 cm	20~40 cm
CK	3.97±0.27e	3.09±0.66b	15.8±0.6a	12.4±1.3a	263.9±23ab	108.3±4abc
NP	5.86±0.10bc	4.98±0.90a	13.3±0.3cd	9.29±1.61b	285.5±52a	151.1±17a
NK	5.37±0.32c	4.69±0.66a	12.4±1.0bcd	9.39±1.78b	226.8±8ab	83.5±5bc
PK	6.44±0.28b	5.10±0.70a	11.6±0.5bcd	9.14±1.02b	188.0±34bc	69.1±26bc
NPK	6.18±0.60bc	5.15±0.52a	11.5±1.4bcd	8.91±1.64b	196.8±59bc	64.3±43c
NPKCa	5.18±0.21cd	4.62±0.35a	10.3±1.1d	7.71±0.87b	126.2±95ab	77.1±14bc
NPRS	5.64±1.40bc	4.35±0.81a	12.4±2.7bcd	9.66±3.40ab	237.1±37ab	77.8±49bc
NPKRS	4.25±0.66de	3.97±0.82ab	13.1±2.2bc	12.6±0.7a	118.6±40c	131.1±40ab
NKPM	8.26±0.51a	4.00±0.72ab	13.9±0.4ab	12.3±2.3a	247.9±43ab	145.5±72a

表 6 不同施肥处理红壤旱地重金属有效态含量

Table 6 Available concentration of heavy metals in red upland soil

处理	Cu/mg·kg ⁻¹		Pb/mg·kg ⁻¹		Cd/μg·kg ⁻¹	
	0~20 cm	20~40 cm	0~20 cm	20~40 cm	0~20 cm	20~40 cm
CK	1.86±0.01b	1.46±0.16b	11.2±0.2b	10.17±0.61a	116.6±13.1c	45.1±5.4d
NP	1.71±0.03b	0.97±0.03b	14.3±0.5a	8.30±0.07a	24.9±4.6d	68.3±13.6c
NK	1.61±0.03b	1.41±0.13b	14.2±0.2a	11.55±1.15a	9.14±0.86d	37.5±0.9d
PK	1.97±0.04b	1.31±0.10b	12.0±0.4b	10.7±2.4a	37.3±7.5c	32.55±1.5d
NPK	1.75±0.20b	1.44±0.17b	14.0±0.1a	11.3±0.3a	16.7±1.9d	50.4±1.4cd
M	29.5±1.5a	13.0±2.0a	11.2±0.2b	10.11±0.8a	456.6±0.6a	157.0±1.4a
NPKM	25.2±3.5a	10.9±5.6a	9.35±0.90c	8.78±0.12a	417.1±5.2b	131.7±0.2b

(NPKM 除外), 其中 NP、NK、PK 处理的降低幅度较大, 原因可能是试验所用化肥重金属含量不高, 施肥使水稻增产, 水稻秸秆带走了土壤中较多的 Cd^[13]。与对照相比, 秸秆还田处理 NPRS 和 NPKRS 降幅较小, 可能是因为水稻植株中积累的 Cd 主要集中在水稻根部和秸秆^[14], 水稻收获时秸秆还田又把吸收的大部分 Cd 归还到土壤中。这与林华等^[14]的研究结果类似。NPKCa 处理与 NPK 比较, 土壤 Cd 含量高出 0.20 mg·kg⁻¹, 说明土壤施用 Ca 肥会影响土壤 Cd 的积累。这可能是因为 Ca 与 Cd 的拮抗作用, 高钙的存在可能导致镉离子吸收受到抑制^[15]。NKPM 处理的 Cd 含量最大, 说明猪粪对红壤稻田 Cd 的积累作用明显。这可能与含重金属添加剂的广泛使用、畜禽粪便中重金属含量较高有关^[16]。

红壤旱地施用猪粪的两个处理 M 和 NPKM 土壤 Cd 含量明显高于施用化肥处理和对照, 可以看出, 在试验条件下施加猪粪可显著增加土壤 Cd 含量, 而施用化肥对于土壤 Cd 含量增加不显著。这与规模化养殖场的猪粪重金属含量较高有关^[17-18]。各施化肥处理中的 Cu 含量与 CK 相比无显著差异, 施用猪粪处理

的 Zn 与对照相比有明显积累, 其原因可能是猪饲料和添加剂中含有较多的 Zn。

3.2 长期施肥对红壤稻田和红壤旱地土壤重金属有效性的影响

影响土壤重金属有效性的因素很多, 如土壤的基本性质、土壤的利用方式等。红壤稻田施用化肥能明显提高土壤 Cd 有效性(RA: 重金属有效态含量占重金属全量的百分数, 图 1)。与对照相比, NP 与 NK 处理的土壤 Cd 活化率提高最为明显; 而 NPKCa 处理土壤 Cd 的有效性较 CK 降低了 18.5%, 与 NPK 相比降低了 16.0%, 说明 Ca 能降低土壤 Cd 的有效性。这与 Ca 的施入提高了土壤 pH、Ca 与 Cd 的拮抗作用有关^[19]。与 CK 相比, NPKRS、NKPM 处理土壤 Cd 分别降低了 15.3% 和 9.8%, 说明现有试验条件下, 施用有机肥能显著降低土壤 Cd 的相对有效性, 且施用稻草比施用猪粪降低得明显。这可能是由于 Cd 与有机质络合或螯合后溶解度降低造成的。

猪粪的施用不只是增加了红壤旱地土壤中 Cd 的积累, 还提高了土壤 Cd 的有效性。在红壤旱地中, 施用猪粪处理土壤有效态 Cd 含量显著高于施用化

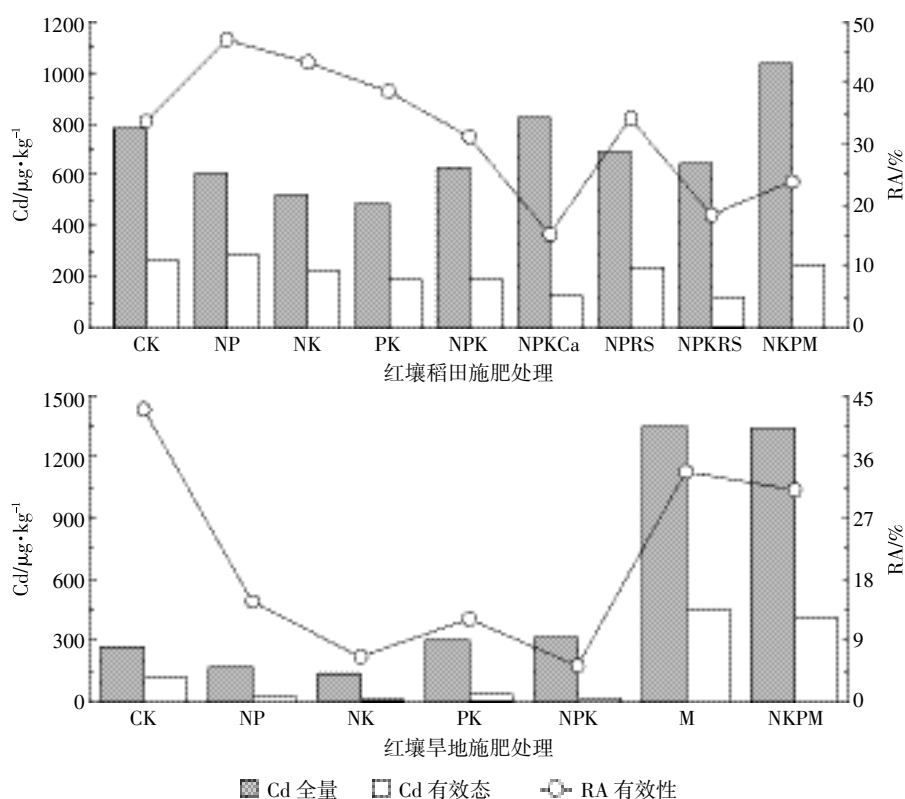


图1 不同施肥处理红壤稻田和红壤旱地 Cd 总量及其有效性

Figure 1 Cd total concentration and availability of different fertilization treatments in red paddy and upland soil

肥处理和对照。猪粪的施用提高了有机质含量,有机质分解产生还原性物质,水溶性有机质(DOM)中的亲水性组分或低分子量组分与 Cd²⁺有较强的络合能力,从而减少了土壤吸附量,造成了红壤旱地中土壤 Cd 有效性显著提高。

4 结论

红壤稻田试验点各处理土壤重金属 Cd 均超过土壤环境质量二级标准,与对照相比,施用化肥和秸秆还田的处理重金属积累不显著,但施用猪粪处理的 Cd 积累明显;红壤旱地试验点长期施用化肥处理未见明显的重金属积累,但施用猪粪处理土壤中的 Cd 有显著积累。长期施用猪粪对土壤 Cd 的积累应当引起足够重视。

红壤稻田施用 Ca 肥可明显降低土壤 Cd 的有效性;对于红壤旱地,施用猪粪在增加土壤 Cd 积累量的同时,也提高了土壤 Cd 的有效性。

参考文献:

- [1] 鲁洪娟,孔文杰,张晓玲,等. 有机无机肥配施对稻-油系统中重金属污染风险和产品质量的影响[J]. 浙江大学学报, 2009, 35(1):

111-118.

- LU Hong-juan, KONG Wen-jie, ZHANG Xiao-ling, et al. Organic and inorganic fertilizer on heavy metal pollution in rice-oil system of risk and the impact of product quality[J]. *Journal of Zhejiang University*, 2009, 35(1): 111-118.

- [2] 李双异,刘 赫,汪景宽. 长期定位施肥对棕壤重金属总量及其有效性影响[J]. 农业环境科学学报, 2010, 29(6): 1125-1129.

- LI Shuang-yi, LIU He, WANG Jing-kuan. Long-term fertilization impact on brown soil heavy metal full amount and its effectiveness[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2010, 29(6): 1125-1129.

- [3] Jiao W T, Chen W P, Chang A C, et al. Environmental risk of trace elements associated with long-term phosphate fertilizers applications: A review[J]. *Environmental Pollution*, 2012, 168: 44-53.

- [4] Selles F, Clarke J M, Zentner R P, et al. Effects of source and placement of phosphorus on concentration of cadmium in the grain of two durum wheat cultivars[J]. *Canadian Journal of Plant Science*, 2003, 83(3): 475-482.

- [5] Huang B, Kuo S, Bembek R. Cadmium uptake by cucumber from soil amended with phosphorus fertilizers[J]. *Journal of the American Society for Horticultural Science*, 2003, 128(4): 615-620.

- [6] Bolan N S, Adriano D C, Natesan R, et al. Effects of organic amendments on the reduction and phytoavailability of chromate in mineral soil[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2003, 32(1): 120-128.

- [7] Li X L, Ziadi N, Be' langer G, et al. Cadmium accumulation in wheat

- grain as affected by mineral N fertilizer and soil characteristics[J]. *Soil Sci*, 2011, 91(4):521-531.
- [8] 谭长银. 长期定位试验点土壤重金属积累特征及其演变趋势研究[D]. 北京:中国科学院, 2008.
- TAN Chang-yin. Study on the characteristics and tendency of the accumulation of soil heavy metals in long-term experiment[D]. Beijing: Chinese Academy of Sciences, 2008.
- [9] 赵 晶, 冯文强, 秦鱼生, 等. 不同氮磷钾肥对土壤 pH 和镉有效性的影响[J]. 土壤学报, 2010, 47(5):953-961.
- ZHAO Jing, FENG Wen-qiang, QIN Yu-sheng, et al. Different NPK fertilizer on soil pH and the influence of cadmium effectiveness[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2010, 47(5):953-961.
- [10] 孟红旗, 刘 景, 徐明岗, 等. 长期施肥下我国典型农田耕层土壤的 pH 演变[J]. 土壤学报, 2013, 50(6):1109-1116.
- MENG Hong-qi, LIU Jing, XU Ming-gang, et al. Typical farmland systems were significantly different in soil pH evolution in our country at long-term fertilization[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2013, 50(6):1109-1116.
- [11] Hue N V. Alleviating soil acidity with crop residues[J]. *Soil Sci*, 2011, 176(10):1-7.
- [12] Laird D A, Fleming P, Davis D D, et al. Impact of biochar amendments on the quality of a typical Midwestern agricultural soil[J]. *Geoderma*, 2010, 158(3):443-449.
- [13] 解怀生, 陈美君, 许兴苗, 等. 土壤 Cd、As、Pb 在水稻植株中的吸收分布特征[J]. 浙江农业科学, 2010(5):1056-1058.
- XIE Huai-sheng, CHEN Mei-jun, XU Xing-miao, et al. Soil Cd, As, Pb absorption distribution in rice plant[J]. *Journal of Zhejiang Agricultural Sciences*, 2010(5):1056-1058.
- [14] 林 华, 张学洪, 梁延鹏, 等. 复合污染下 Cu、Cr、Ni 和 Cd 在水稻植株中的富集特征[J]. 生态环境学报, 2014, 23(12):1991-1995.
- LIN Hua, ZHANG Xue-hong, LIANG Yan-peng, et al. Composite pollution of Cu, Cr, Ni and Cd enrichment characteristics in rice plants[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2014, 23(12):1991-1995.
- [15] 陈 虎, 郭笃发, 李 军, 等. 钙对镉污染花生苗期生理特性及镉吸收的影响[J]. 山东农业科学, 2013(1):91-95.
- CHEN Hu, GUO Du-fa, LI Jun, et al. Effect of Ca on Cd pollution peanut seedling physiological characteristics and the influence of cadmium absorption[J]. *Shandong Agricultural Sciences*, 2013(1):91-95.
- [16] 郝秀珍, 周东美. 畜禽粪中重金属环境行为研究进展[J]. 土壤, 2007, 39(4):509-513.
- HAO Xiu-zhen, ZHOU Dong-mei. Studies on the environmental behavior of heavy metals in livestock and poultry dung[J]. *Soils*, 2007, 39(4):509-513.
- [17] Wang Y Z, Xu C L, An Z H, et al. Effect of dietary bovine lactoferrin on performance and antioxidant status of piglets[J]. *Animal Feed Science and Technology*, 2008, 140(3):326-336.
- [18] 王开峰, 彭 娜. 长期有机无机肥配施对红壤稻田土壤重金属的影响[J]. 江苏农业科学, 2009(2):258-261.
- WANG Kai-feng, PENG Na. Long-term organic and inorganic fertilizer in red paddy soil heavy metals[J]. *Jiangsu Agricultural Sciences*, 2009(2):258-261.
- [19] 张桃红. 化肥对土壤镉锌活性及其生物有效性的影响[D]. 保定:河北农业大学, 2006.
- ZHANG Tao-hong. Fertilizer on soil activity and the influence of the biological effectiveness for Cd and Zn[D]. Baoding: Agricultural University of Hebei, 2006.