

长期不同施肥塬土对外源 Cr(Ⅲ)形态转化的影响

李玉会¹, 张树兰¹, 封涌涛², 孙本华¹, 杨学云^{1*}

(1.西北农林科技大学 资源环境学院, 陕西 杨凌 712100; 2.宝鸡市农业技术推广服务中心, 陕西 宝鸡 721001)

摘要:以 23 年长期不同施肥处理(不施肥 CK, 施氮磷钾化肥 NPK, 有机肥配合化肥 MNPK)土壤为材料, 外源添加浓度为 500 mg·kg⁻¹ Cr, 经过 90 d 的室内培养, 研究了土壤 pH、有效态 Cr 及各个形态 Cr 含量随培养时间的变化。结果表明:外源添加 Cr 导致土壤 pH 下降了 0.4~0.6 个单位;施肥显著降低了土壤有效 Cr 含量, 在培养结束后, NPK 处理土壤有效态 Cr 较 CK 下降了约 34%, MNPK 处理土壤有效态 Cr 的含量几乎为零。长期施用 NPK 处理土壤铁锰氧化物结合态 Cr 和有机结合态 Cr 含量分别较 CK 提高了 12% 和 38%, 而可交换态 Cr 含量却较 CK 下降了约 27%, 但碳酸盐结合态和残渣态 Cr 含量与 CK 相比无显著差异;长期施用 MNPK 土壤可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态 Cr 含量分别较 NPK 处理降低了 100%、44% 和 29%, 而有机结合态和残渣态 Cr 含量却分别提高了 72% 和 17%。研究表明长期合理施肥, 尤其是化肥配合有机肥施用可以显著提高塬土恢复力, 降低塬土重金属 Cr 污染的危害。

关键词:塬土; 长期施肥; 有效态 Cr; 铬形态

中图分类号: X53 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-2043(2014)06-1146-07 doi:10.11654/jaes.2014.06.014

Transformations of Fractions of Exogenous Chromium(Ⅲ) in Manural Loess Soil After Long-term Fertilization

LI Yu-hui¹, ZHANG Shu-lan¹, FENG Yong-tao², SUN Ben-hua¹, YANG Xue-yun^{1*}

(1.College of Natural Resources and Environment, Northwest A&F University, Yangling, Shaanxi 712100, China; 2.Agricultural Technology Extension Service Center, Baoji, Shaanxi 721000, China)

Abstract: Fractions and bioavailability of heavy metals in soils varied among different soils, thus impacting soil resilience to heavy metal contamination. We spiked two levels of Cr(Ⅲ) (0 and 500 mg·kg⁻¹) to soils subjected to different fertilization for 23 years and incubated the soils for three months. The fertilizer treatments included (1) no fertilizer (CK), (2) mineral nitrogen, phosphate and potassium (NPK), and (3) organic manure integrated with NPK (MNPK). Soil Cr fractions were measured with sequential extraction. Spiking Cr decreased soil pH by 0.4 to 0.6 units. Long-term fertilization significantly reduced bioavailability of exogenous Cr. Compared with no fertilizer (CK), soil bioavailable Cr was 34% lower in NPK and almost 100% lower in MNPK. In NPK soil, iron and manganese oxides bounded and organic bounded fractions increased by 12% and 38%, respectively; exchangeable Cr contents decreased by 27%; no significant changes were observed in carbonates bounded and residual Cr fractions, as compared with the CK. In MNPK soil, contents of exchangeable, carbonates bounded, iron and manganese oxides bonded Cr were 100%, 44% and 29% lower; whereas organic bounded and residual Cr were 72% and 17% higher than in NPK, respectively. These results suggest that long-term organic-inorganic fertilizer management can significantly improve the resilience of loess soil and thus alleviate the impairment of chromium contamination.

Keywords: manural loess soil; long-term fertilization; bio-available chromium; fraction of chromium

收稿日期: 2013-11-06

基金项目: 公益性行业(农业)科研专项(201203030)

作者简介: 李玉会(1987—), 女, 河北衡水人, 硕士研究生, 主要从事农业环境保护方面的研究工作。E-mail: liyh19880802@163.com

* 通信作者: 杨学云 E-mail: xueyunyang@nwsuaf.edu.cn

随着工业化和城市化进程的加快,土壤重金属污染已成为影响我国农业生产、威胁食品安全的重要环境问题之一^[1]。铬(Cr)是一种包括多种价态的重金属,具有致癌和致畸作用。土壤中 Cr 含量过高可使其在植物体内富集,受毒害植物会出现失绿症状,严重时致使细胞畸变,细胞膜脂过氧化^[2],甚至导致土壤寸草不生^[3]。土壤中的 Cr 主要以三价和六价为主,三价铬极易被土壤胶体吸附或形成沉淀,活性较低;六价铬一般不易被土壤胶体吸附,活性较高^[4],但在一定环境条件下,三价铬可以转变为六价铬。土壤是一个多组分多相的复杂体系,外源 Cr 进入土壤后将发生一系列吸附、沉淀、转化等反应,且与土壤的类型、pH、Eh、有机质含量、无机胶体组成、土壤质地及其他化合物的存在有关^[5]。因此,铬的毒性不仅与其总量有关,更与其在土壤中存在的形态及含量有密切关系。

农业生产过程中土壤会经受各种胁迫,土壤可持续利用的基础在于其具有恢复能力,使其在遭受胁迫时能自然、快速地恢复健康和功能。土壤恢复力取决于土壤本身和各种农业管理措施如施肥等^[6]。研究表明施肥能够影响土壤中 Cr 形态及其生物有效性。施氯化钾能有效抑制红壤有效态 Cr 的含量,使 Cr 向有机结合态转化,抑制小白菜对铬的吸收;增施硝酸钙则会提高小白菜铬含量^[7]。添加稻草降低了红壤有效态铬含量^[8];随腐植酸用量增加,黄棕壤可交换态和碳酸盐结合态铬含量迅速降低,Fe/Mn 氧化物结合态则有所增加^[9];棕壤施用土壤改良剂如石灰和活性炭减少了土壤水溶态、可交换态和碳酸盐结合态铬含量,增加了有机结合态和残渣态铬含量,从而降低了小白菜对铬的吸收^[10]。对桂林稻田土壤的研究发现,Ca(NO₃)₂、NH₄Cl、NH₄NO₃、CO(NH₂)₂、KH₂PO₄ 和 KCl 这 6 种化肥能减少土壤中 Cr(Ⅲ)的吸附率和饱和吸附量,增加土壤铬的移动性和生物有效性^[11]。上述研究表明不同类型土壤施用不同肥料(改良剂)对 Cr 的影响存在差异,而同一土壤长期不同施肥处理是否影响土壤对重金属(如 Cr)污染的恢复能力则鲜见报道。

壤土是关中地区的主要耕作土壤,是长期耕作、

施用农家肥而形成的一种古老而肥沃的农业土壤^[12]。了解外源 Cr 进入壤土后,不同肥力水平壤土的恢复能力,以及其对污染物有效性及形态变化的影响,有助于建立预案措施应对污染事件的发生。为此,本文选取了 23 年长期不同施肥壤土,通过室内培养探究壤土长期不同施肥对土壤 Cr(Ⅲ)形态及其转化的影响。

1 材料与方法

1.1 供试土壤

供试土壤采自“国家黄土肥力与肥料效益监测基地”冬小麦/夏玉米轮作体系的长期肥料定位试验基地。该基地位于黄土高原南部的陕西省杨凌示范区五泉镇(34°17′51″N,108°00′48″E,海拔 516 m),年均气温 13 ℃,≥10 ℃积温 4 196.2 ℃,年均降水量 550~600 mm,主要集中在 7—9 月,年均蒸发量 993 mm,无霜期 184~216 d。长期肥料定位试验开始于 1990 年,土壤属土垫旱耕人为土,黄土母质。

本实验选取的长期肥料定位试验处理为:对照(CK),长期不施任何肥料;施氮磷钾(NPK);有机肥+氮磷钾(MNPK)。长期肥料定位试验小麦季施肥量(纯养分元素)为 N 165.0、P 57.6、K 68.5 kg·hm⁻²,玉米季为 N 187.5、P 24.6、K 77.8 kg·hm⁻²。其中所施氮肥为尿素(含 N 量 46%),磷肥为过磷酸钙(含 P₂O₅ 12%),钾肥为硫酸钾(含 K₂O 量为 50%),有机肥为牛粪。MNPK 处理施肥量在小麦季是 NPK 处理施肥量的 1.5 倍,总氮量的 30%由化肥提供,70%由有机肥提供。玉米季 MNPK 的施肥量与 NPK 处理相同,均来自化肥,随有机肥施入的磷钾未计入施肥量^[13]。样品采集于 2013 年 5 月冬小麦收获前,深度为 0~20 cm,采样时在每个小区多点取土并混匀,带回实验室风干后去除植物残体等杂物,过 2 mm 筛。

各处理土壤的理化性质见表 1。

1.2 供试重金属

供试重金属为 Cr(Ⅲ),以 CrCl₃·6H₂O(分析纯)溶液的形式,按照土壤背景Ⅱ级标准(GB15618—1995)的 2 倍与风干土样混合,即添加 Cr 浓度为

表 1 供试土壤的基本理化性质(2013 年)

Table 1 Basic physico-chemical properties of tested soils(2013)

施肥处理	pH	阳离子代换量 CEC/cmole·kg ⁻¹	碳酸钙	有机质 SOM	全氮(N)	有效磷 Olsen-P	交换性钾(K)	全量铬(Cr)
				g·kg ⁻¹			mg·kg ⁻¹	
CK	8.14	20.14	91.69	13.05	0.87	2.44	162.98	25.35
NPK	7.93	21.63	89.81	16.07	1.21	30.54	245.73	25.77
MNPK	7.80	22.54	95.31	25.40	1.97	207.59	433.05	30.74

500.00 mg·kg⁻¹。

1.3 培养试验

分别称取 CK、NPK、MNPK 三个处理过 2 mm 筛的风干土样 500.00 g,用喷壶将 Cr(Ⅲ)浓度为 500.00 mg·kg⁻¹ 的 CrCl₃ 溶液均匀地喷在铺开的土壤表面并充分混匀,然后将各处理土样分成 3 等份装入广口瓶中(3 次重复),分别加去离子水调节土壤湿度为田间最大持水量的 70%。如上另设三个处理不加 Cr 溶液的对照(仅用去离子水调节土壤到最大田间持水量的 70%)。然后用 PTFE 培养瓶无菌封口膜(防水透气膜)封口,置于 25 ℃恒温培养箱中培养,每隔一周调节土壤水分(重量法)。

1.4 样品分析测定

分别在培养第 2、7、14、21、30、60、90 d 时取样。取样时先将土壤混匀,每次取出 20.00 g 土,一部分迅速称重,105 ℃烘干计算含水量;剩余部分根据含水量分别称取土样用于测定土壤 pH、有效态 Cr 和土壤 Cr 形态。

土壤 pH 测定用 2.5:1 水土比;阳离子交换量(CEC)、有机质(SOM)、全氮(N)、速效磷(Olsen-P)、交换性钾(K)的测定参照土壤农化分析^[14];CaCO₃ 测定用吸收法^[15];土壤全量 Cr 采用 HNO₃-HF-HClO₄ 沙浴消解,土壤有效态 Cr 用 0.01 mol·L⁻¹ 的 CaCl₂ 浸提^[3]。土壤中 Cr 形态分级采用改进的 Tessier 逐级提取方法^[16-17](操作步骤详见表 2),每个形态提取完成取尽上清液后的残余物均加 10 mL 去离子水,振荡漂洗 30 min,离心,弃去上清液,再进行下一形态的提取。土壤全量 Cr、有效态 Cr 和土壤 Cr 形态的待测液均使用原子吸收分光光度法测定(Z-2000)。土壤外源添加 Cr(Ⅲ)经过 90 d 的培养测定 Cr 形态,计算 CK、NPK、MNPK 三个处理 Cr 的回收率分别为 99.1%、100.9%、99.6%(添加 Cr 各处理的各形态 Cr 含量分别扣除不添加 Cr 相同处理对应各形态 Cr 含量后的总

和除以土壤 Cr 的添加量(500 mg·kg⁻¹)即为 Cr 的回收率)。

1.5 数据处理

试验数据采用 Excel 处理,应用 DPS 进行显著性检验。

2 结果与分析

2.1 外源 Cr 对土壤 pH 的影响

无论是 Cr 添加后的第 2 d(图 1A)还是第 30 d(图 1B),添加 Cr(Ⅲ)的 CK、NPK、MNPK 处理均比未添加 Cr 的土壤 pH 明显下降 0.4~0.6 个单位。在添加 500 mg·kg⁻¹ Cr(Ⅲ)后的第 2 d,NPK 处理的土壤 pH 与 CK 处理没有显著差异,MNPK 处理的土壤 pH 显著低于 CK 处理;而在添加 500 mg·kg⁻¹ Cr(Ⅲ)后的第 30 d,所有处理的 pH 均低于添加后的第 2 d,NPK 和 MNPK 处理的土壤 pH 无差异,但均显著低于 CK 处理。

2.2 不同施肥处理土壤有效态 Cr 的动态变化

与对照(CK)相比,长期施肥(NPK 和 MNPK)均显著降低了土壤有效态 Cr 的含量,但有机肥与氮磷钾配施处理(MNPK)对土壤有效态 Cr 含量的影响更显著(图 2)。添加 500 mg·kg⁻¹ Cr(Ⅲ)第 2 d,CK 和 NPK 处理土壤有效态 Cr 分别是 6.15、5.90 mg·kg⁻¹,而 MNPK 处理只有 2.28 mg·kg⁻¹。随着培养天数的增加,CK 处理土壤有效态 Cr 含量基本不变,而 NPK 和 MNPK 处理的土壤有效态 Cr 含量均有不同程度的下降,添加 Cr 第 90 d 与第 2 d 相比,NPK 处理土壤有效 Cr 含量下降了 32.58%,而 MNPK 处理土壤有效态 Cr 含量下降了近 100%,即进入土壤 90 d 后有效态 Cr 含量几乎降为零(图 2)。

2.3 不同施肥处理对土壤 Cr 形态的影响

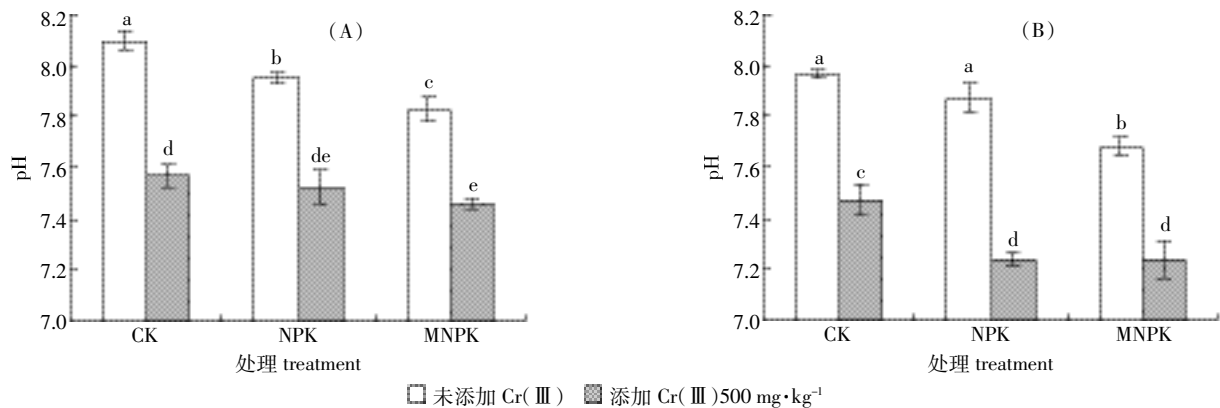
2.3.1 土壤可交换态 Cr

Cr(Ⅲ)进入土壤经 90 d 培养后,各处理土壤可

表 2 改进的不同形态铬的连续提取方法

Table 2 Modified sequential extraction procedure for chromium fractions

形态	提取步骤
1.可交换态(EXC)	称取折合干土 1.000 0 g,加 10 mL 1 mol·L ⁻¹ NH ₄ OAc(pH=7.0),室温下振荡 1 h,离心,过滤,取上清液待测
2.碳酸盐结合态(CA)	经(1)处理的残余物,加 10 mL 1 mol·L ⁻¹ NaOAc(pH=5.0),室温下振荡 5 h,离心,过滤,取上清液待测
3.铁锰氧化物结合态(Fe-Mn)	经(2)处理的残余物,加 20 mL 0.04 mol·L ⁻¹ 以 25%醋酸为溶剂的 NH ₂ OH·HCl,96 ℃水浴,间断振荡提取 6 h,离心,过滤,取上清液待测
4.有机结合态(OM)	经(3)处理的残余物,加入 3 mL 0.02 mol·L ⁻¹ 的 HNO ₃ 和 5 mL 30%(V/V)H ₂ O ₂ (用 HNO ₃ 调 pH 至 2.0),85 ℃水浴,间断振荡 2 h,再加入 3 mL 30% 的 H ₂ O ₂ ,85 ℃水浴,间断振荡 3 h,冷却后加入 5 mL 用 20% HNO ₃ 配成的 3.2 mol·L ⁻¹ 的醋酸铵溶液,稀释到 20 mL,振荡 30 min,离心,取上清液待测
5.残渣态(RES)	将经(4)处理的残余物小心转移至聚四氟乙烯坩埚中,加 HNO ₃ -HF-HClO ₄ (5:1:1)沙浴消解,5% HNO ₃ 定容,待测



图中不同小写字母表示同一 Cr 水平下不同处理间差异显著或同一施肥处理不同 Cr 浓度处理土壤的 pH 值差异显著, $P < 0.05$
Different letters at the top of bars represent statistically significant difference at $P < 0.05$ between Cr(Ⅲ) levels for same soil or between soils treated with the same Cr(Ⅲ) level

图 1 添加 Cr(Ⅲ) 培养后土壤 pH 的变化(A 为培养第 2 d; B 为培养第 30 d)

Figure 1 Soil pH after Cr(Ⅲ) spiking and incubation for 2 days(A) and 30 days(B)

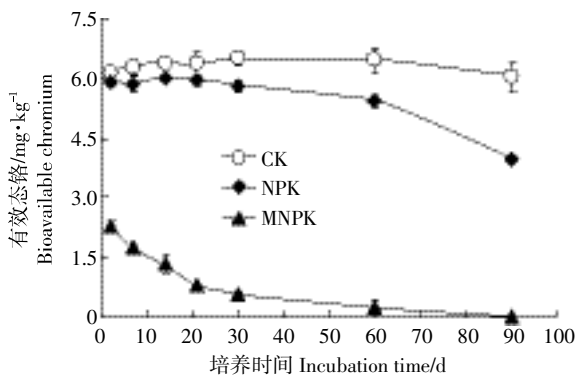


图 2 长期不同施肥土壤添加 Cr(Ⅲ) 后土壤有效态 Cr 的动态变化

Figure 2 Dynamics of bioavailable Cr in soils with diverse fertilization of 23 years after spiking Cr(Ⅲ) ($500 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)

交换态 Cr 含量相对较低且处理间差异显著。CK 处理土壤可交换态 Cr 含量最高 ($7.92 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), NPK 次之, MNPK 处理最低(图 3)。可交换态 Cr 所占的比例也很小, 仅占 1% 左右(表 3)。

2.3.2 土壤碳酸盐结合态 Cr

NPK 和 CK 处理添加外源 Cr 经 90 d 后土壤碳酸盐结合态 Cr 含量无明显差异, MNPK 处理较 CK 和 NPK 处理的土壤碳酸盐结合态 Cr 含量明显下降(图 3)。CK 处理土壤碳酸盐结合态 Cr 含量最高 ($58.04 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), NPK 处理土壤次之 ($56.22 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), MNPK 处理最低 ($31.71 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)。土壤碳酸盐结合态 Cr 所占的比例也较小, 介于 6%~11% 之间(表 3)。

2.3.3 土壤铁锰氧化物结合态 Cr

三个处理间土壤铁锰氧化物结合态 Cr 含量存在

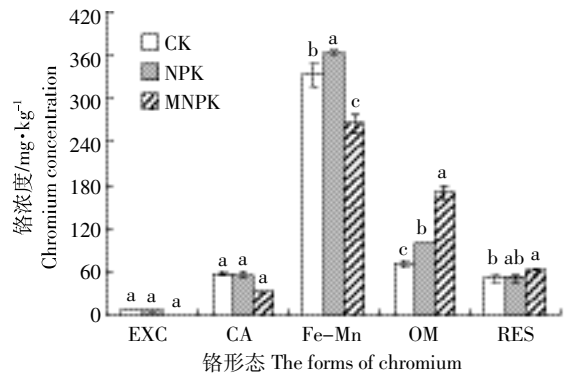


图 3 长期不同施肥土壤添加 Cr(Ⅲ) 90 d 后土壤 Cr 形态变化
Figure 3 Soil Cr fractions under different fertilization for 23 years after 90 days of spiking Cr(Ⅲ) ($500 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)

图中不同小写字母表示同形态不同施肥处理土壤 Cr 含量差异显著, $P < 0.05$
Different letters at the top of bars represent statistically significant difference between fertilization treatments at the same Cr fractions at $P < 0.05$

表 3 壤土不同施肥处理土壤各形态 Cr 的比例(%)

Table 3 Percentages of Cr fractions in loess soils under different fertilization treatments

施肥处理	EXC	CA	Fe-Mn	OM	RES
CK	1.5a	11.1a	63.8a	13.7c	9.9b
NPK	1.0b	9.6b	63.6a	16.9b	9.0b
MNPK	nd	6.0c	50.2b	32.2a	11.6a

注: nd 表示该处理铬未检出(Not detected)。

显著差异(图 3), NPK 处理的土壤铁锰氧化物结合态 Cr 含量最高 ($373.36 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), CK 处理次之 ($332.70 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), MNPK 处理最低 ($265.85 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)。铁锰氧

化物结合态Cr在土壤不同形态Cr中所占的比重最大,在50%~64%之间(表3)。MNPK该形态Cr所占比例明显低于CK和NPK,后两者接近(表3)。

2.3.4 土壤有机结合态Cr

添加外源Cr(Ⅲ)经90 d后,三个处理间的土壤有机结合态Cr含量也有明显变化(图3)。表现为:CK处理土壤有机结合态Cr含量($71.72 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)显著低于NPK,后者又显著低于MNPK($170.66 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)。土壤有机结合态Cr所占比重仅次于铁锰氧化物结合态Cr,变幅为14%~32%,趋势与其有机质含量一致(表3)。

2.3.5 土壤残渣态Cr

添加外源Cr经90 d老化,三个处理间的土壤残渣态Cr含量依次为MNPK $\geq$ NPK $\geq$ CK,仅MNPK处理显著高于CK。土壤残渣态Cr在土壤总Cr中所占比重均为10%左右(表3)。

3 讨论

3.1 长期不同施肥对壤土有效铬的影响

添加Cr(Ⅲ)盐后土壤pH的降低应该与其在土壤中发生的水解反应有关^[18]。铬施入土壤后,NPK和MNPK处理有效态铬含量均低于CK,且前二者的土壤有效态Cr随着培养时间的延长出现不同程度的降低,CK处理土壤有效态铬含量最高也不超过 $6.5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,占土壤全量的比例仅为1.3%,尤其是MNPK处理培养结束后土壤有效态Cr的含量几乎为零。郑顺安等^[3]在研究我国22种典型土壤外源Cr(Ⅲ)的老化过程中发现,酸性土壤经过168 d培养后有效态Cr仍占加入量的5%~34%,碱性土壤有效态Cr占2%~27%。陈英旭等^[19]报道青紫泥和黄筋泥中添加 $500 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ Cr(Ⅲ)盆栽种植水稻,80 d后土壤中有效态铬含量分别为 $12 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $7 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 左右。相比其他土壤而言,壤土长期施用有机肥处理对Cr的无效化的作用更为显著。这除了土壤本身的因素之外,应该主要与长期施用有机肥显著提升了土壤有机质和磷的含量有关^[20-22]。

3.2 长期不同施肥对壤土铬赋存形态转化的影响

壤土添加 $500 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ Cr(Ⅲ)培养90 d后,各形态Cr的总体分布特征为:铁锰氧化物结合态>有机结合态>残渣态、碳酸盐结合态>可交换态。在红壤上添加Cr(VI)以及在棕壤、褐土、潮土中添加Cr(Ⅲ)和Cr(VI)后铬在土壤中形态分布均主要以残渣态、沉淀态和有机结合态为主^[8,23]。本研究铁锰氧化物结合态

Cr所占比重最大可能与土壤矿物组成有关,供试土壤的粘粒矿物组成以伊利石和蒙脱石为主,负电性强,对Cr(Ⅲ)的吸附性较强^[24]。穆晓慧等^[25]也曾报道在黄土高原不同土壤Cd形态分级中壤土的铁锰氧化物结合态Cd的含量最高。

壤土长期施用化肥较不施肥处理的可交换态铬明显降低,铁锰氧化物结合态和有机结合态铬明显升高,而碳酸盐结合态以及残渣态没有变化(图3)。已有研究报道,施用氮肥、磷肥均能降低土壤可交换态重金属含量^[26-27],土壤磷含量的增加还能促进Cr在铁铝氧化物表面的专性吸附^[28],有利于形成铁锰氧化物结合态铬。Sparks认为土壤有机质的主体腐殖质上有许多如-COOH、-NH、苯酚等官能团^[29],Cr(Ⅲ)易与其产生络合-螯合反应,形成化学黏合剂,使Cr(Ⅲ)被牢固地吸附,增加土壤中有机结合态Cr含量^[30],而有机结合态重金属与土壤有机质含量呈正相关关系。残渣态重金属与粘粒组成紧密相关^[31-32],壤土长期施用化肥(NPK)明显增加土壤磷以及有机质含量,但对土壤碳酸钙含量(表1)以及粘粒含量(数据未列)无显著影响。这也解释了上述Cr形态的变化趋势。

壤土长期化肥配合有机肥施用较不施肥处理明显降低了可交换态、碳酸盐结合态以及铁锰氧化物结合态铬的含量,显著增加有机结合态和残渣态铬的含量,这与其他研究结果基本一致。吴飞龙等^[27]和Tu等^[32]都报道施用堆肥能显著降低土壤易溶态和碳酸盐结合态重金属含量。王浩等^[33]报道随着有机质含量的增加,有机结合态铬含量增加,铁锰氧化物结合态和交换态铬含量有明显减少。在碱性土壤条件下Cr除了和磷酸盐产生溶解度较小的重金属磷酸盐外,有机肥也带入较多的 Ca^{2+} ,与 Cr^{3+} 竞争吸附位点,抑制铁铝氧化物对Cr的吸附,并且有机肥的施用增加了土壤有机质从而增强其与Cr的配位作用,竞争了Cr离子与铁锰氧化物的结合,使其向更稳定的有机结合态转化^[9]。另外,培养过程中土壤有机碳分解产生的有机酸会分解碳酸盐,加上施肥导致土壤的pH降低,也会使碳酸盐结合态Cr含量随着土壤有机质含量的增加而降低^[13]。Sauve等^[34]也曾报道碳酸盐结合态重金属与有机质含量呈负相关,增加有机质可使碳酸盐结合态向有机结合态转化。MNPK处理显著增加了残渣态Cr含量,具体原因有待于进一步研究。上述结果说明,壤土长期有机肥与氮磷钾的配施主要是增加了非可移动性Cr的含量,从而降低了有效态、可交换态等可移动性Cr的含量,进而减小Cr的生物毒害作用。

4 结论

壤土对外源添加Cr(Ⅲ)有显著钝化作用,长期施用氮磷钾肥土壤显著降低了外源Cr的土壤有效态含量,有机肥与氮磷钾配施的土壤在添加Cr培养90 d后,其有效态含量几乎为零。壤土中的Cr主要以铁锰氧化物结合态和有机结合态为主。长期施用氮磷钾化肥与不施肥相比显著降低了可交换态Cr含量,显著提高了铁锰氧化物结合态Cr和有机结合态Cr的含量。长期配合施用有机肥和氮磷钾化肥较单施氮磷钾化肥进一步降低了土壤可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态Cr含量,显著增加了有机结合态和残渣态Cr含量,从而进一步降低了土壤Cr的生物有效性。总之,长期不同施肥壤土对重金属Cr在土壤中的化学行为的影响程度迥异。平衡施肥尤其是有机肥与氮磷钾肥的配施能够显著增加壤土的恢复力,极大降低了农田土壤受重金属Cr污染危害的风险。

致谢:笔者对不具名的两位审稿人花费大量宝贵时间对本文进行的周详考虑以及提出的富有建设性的批评和建议谨致谢意。同时感谢西北农林科技大学资源环境学院梁东丽教授对本文提出的有益意见,感谢代雪灵女士在样本采集和实验室分析等方面给予的帮助。

参考文献:

- [1] 刘庆,王静,史衍玺,等.绿色食品产地土壤重金属空间分布与污染评价[J].水土保持学报,2007,21(3):90-94.
LIU Qing, WANG Jing, SHI Yan-xi, et al. Distribution and evaluation of soil heavy metal in green food producing area[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2007, 21(3):90-94.
- [2] 刘丽,王玉军,杨林,等.不同改良剂对铬污染土壤中小白菜生理、生化特性的影响[J].水土保持学报,2011,25(1):96-100.
LIU Li, WANG Yu-jun, YANG Lin, et al. Effect of different soil amendments on physiological and biochemical characteristics of *Brassica parachinensis* in chromium contaminated soil[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2011, 25(1):96-100.
- [3] 郑顺安,郑向群,李晓辰,等.外源Cr(Ⅲ)在我国22种典型土壤中的老化特征及关键影响因子研究[J].环境科学,2013,34(2):698-704.
ZHENG Shun-an, ZHENG Xiang-qun, LI Xiao-chen, et al. Aging process of Cr(Ⅲ) in 22 typical soils of China and influence factors analysis[J]. *Environmental Science*, 2013, 34(2):698-704.
- [4] 蔡少华,和文祥,梁艳茹,等.六价铬污染土壤后形态变化及其对土壤脲酶活性的影响[J].农业环境科学学报,2009,28(2):251-255.
CAI Shao-hua, HE Wen-xiang, LIANG Yan-ru, et al. The state of chromium(VI) in polluted soils and effect on soil urease activities[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2009, 28(2):251-255.
- [5] Bartlett R J, Kimble J M. Behavior of chromium in soils: II. Hexavalent forms[J]. *Journal of Environmental Quality*, 1976, 5:383-386.
- [6] Greenland D J, Szabolcs I. Soil resilience and sustainable land use[M]. Wallingford: Oxfordshire CAB International, 1994.
- [7] 徐胜光,周建民,刘艳丽,等.几种化肥对外源Cr(VI)形态和小白菜吸收铬的影响[J].南京农业大学学报,2007,30(4):52-57.
XU Sheng-guang, ZHOU Jian-min, LIU Yan-li, et al. Influence of several chemical fertilizer on chromium availability and chromium uptake by *Brassica campestris* L. ssp. *chinensis* (L.) in chromium-contaminated soil[J]. *Journal of Nanjing Agricultural University*, 2007, 30(4):52-57.
- [8] 徐卫华,刘云国,林小芳,等.稻草对土壤中铬的形态变化及微生物活性的影响[J].湖南大学学报(自然科学版),2008,35(7):64-68.
XU Wei-hua, LIU Yun-guo, LIN Xiao-fang, et al. Effects of rice straw on the speciation of chromium and microbial activity in soil[J]. *Journal of Hunan University(Natural Sciences)*, 2008, 35(7):64-68.
- [9] 王学峰,尚菲,马鑫,等.pH和腐植酸对Cd,Cr在土壤中形态分布的影响[J].河南师范大学学报(自然科学版),2013,41(5):101-105.
WANG Xue-feng, SHANG Fei, MA Xin, et al. Effects of pH and humic acid on the form distribution of cadmium, chromium in soil[J]. *Journal of Henan Normal University(Natural Science Edition)*, 2013, 41(5):101-105.
- [10] 刘冰,王玉军,刘丽,等.不同改良剂对铬胁迫下土壤-小白菜系统的影响[J].山东农业大学(自然科学版),2011,42(3):361-368.
LIU Bing, WANG Yu-jun, LIU Li, et al. Effects of different ameliorants on the soil-pakchoi sypetiole under Cr stress[J]. *Journal of Shandong Agricultural University(Natural Science)*, 2011, 42(3):361-368.
- [11] 刘杰,王成贤,朱义年,等.化肥对土壤中Cr(Ⅲ)吸附行为的影响[J].农业环境科学学报,2007,26(6):2277-2280.
LIU Jie, WANG Cheng-xian, ZHU Yi-nian. Effects of fertilizers on the Cr(Ⅲ) adsorption on paddy soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2007, 26(6):2277-2280.
- [12] 庞奖励,黄春长,查小春,等.关中地区壤土诊断层的形成过程及意义探讨[J].中国农业科学,2008,41(4):1064-1072.
PANG Jiang-li, HUANG Chun-chang, ZHA Xiao-chun, et al. Forming process of diagnostic horizon of Loutu soil and its significance in Guanzhong areas[J]. *Scientia Agricultura Sinica*, 2008, 41(4):1064-1072.
- [13] 王莲莲,张树兰,杨学云.长期不同施肥和土地利用方式对壤土耕层碳储量的影响[J].植物营养与肥料学报,2013,19(2):404-412.
WANG Lian-lian, ZHANG Shu-lan, YANG Xue-yun. Soil carbon storage affected by long-term land use regimes and fertilization in manural loess soil[J]. *Plant Nutrition and Fertilizer Science*, 2013, 19(2):404-412.
- [14] 鲍士旦.土壤农业化学常规分析方法[M].北京:中国农业出版社,1981.
- [15] Bundy L G, Bremner J M. A simple titrimetric method for determination of inorganic carbon in soils[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1972, 36(2):273-275.

- [16] Jalali M, Khanlari Z V. Effect of aging process on the fractionation of heavy metals in some calcareous soils of Iran[J]. *Geoderma*, 2008, 143: 26–40.
- [17] Zimmerman A J, Weindorf D C. Heavy metal and metal analysis in soil by sequential extraction: A Review of procedures[J]. *International Journal of Analytical Chemistry*, 2010: 1–7.
- [18] 陈英旭, 何增耀, 吴建平. 土壤中铬的形态及其转化[J]. 环境科学, 1994, 15(3): 53–56.
- CHEN Ying-xu, HE Zeng-yao, WU Jian-ping. Forms and transformation of chromium species in soils[J]. *Environmental Science*, 1994, 15(3): 53–56.
- [19] 陈英旭, 朱祖祥, 何增耀. 土壤中铬的有效性与其生态效应[J]. 生态学报, 1995, 15(1): 79–84.
- CHEN Ying-xu, ZHU Zu-xiang, HE Zeng-yao. Cr availability in soils and its effects on pollution ecology[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 1995, 15(1): 79–84.
- [20] Mora A P, Calvo J J, Cabrera F, et al. Changes in enzyme activities and microbial biomass after "in situ" remediation of a heavy metal contaminated soil[J]. *Applied Soil Ecology*, 2005, 28(2): 125–137.
- [21] Liao M, Xie X M. Effect of heavy metals on substrate utilization pattern, biomass, and activity of microbial communities in a claimed mining wasteland of red soil area[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2007, 66(2): 217–223.
- [22] Kirkham M B. Cadmium in plants on polluted soils: Effects of soil factors, hyper accumulation and amendments[J]. *Geoderma*, 2006, 137(1–2): 19–32.
- [23] 刘云惠, 魏显有, 王秀敏, 等. 土壤中铬的吸附与形态提取研究[J]. 河北农业大学学报, 2000, 23(1): 16–20.
- LIU Yun-hui, WEI Xian-you, WANG Xiu-min, et al. A study on the adsorption of chromium in soil and the form extraction[J]. *Journal of Agricultural University of Hebei*, 2000, 23(1): 16–20.
- [24] 朱月珍. 影响土壤中铬迁移转化的几个因素[J]. 土壤学报, 1985, 22(4): 390–393.
- ZHU Yue-zhen. Factors influencing the migration and transformation of chromium in soil[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 1985, 22(4): 390–393.
- [25] 穆晓慧, 李世清, 党蕊娟. 黄土高原不同土壤中 Cd 形态分级及其生物有效性研究[J]. 西北农林科技大学学报(自然科学版), 2008, 36(4): 135–142.
- MU Xiao-hui, LI Shi-qing, DANG Rui-juan. Study of soil Cd fractionation and its bioavailability on the Loess Plateau [J]. *Journal of Northwest A&F University*, 2008, 36(4): 135–142.
- [26] Tu C, Zheng C R, Chen H M. Effect of applying chemical fertilizers on forms of lead and cadmium in red soil[J]. *Chemosphere*, 2000, 41(1–2): 133–138.
- [27] 吴飞龙, 苏德纯. 油菜连作及施用堆肥对土壤镉赋存形态和生物有效性的影响[J]. 农业环境科学学报, 2009, 28(4): 658–662.
- WU Fei-long, SU De-chun. Phytoavailability and speciation of Cd in contaminated soil after repeated croppings of oilseed rapes and amended with compost[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2009, 28(4): 658–662.
- [28] Xie R J, Mackenzie A F. The pH effect on sorption-desorption and fractions of zinc in phosphate treated soils[J]. *Communications in Soil Science & Plant Analysis*, 1988, 19(7–12): 873–886.
- [29] Sparks D L. Environmental soil chemistry[M]. 2nd Edition. San Diego: Academic Press, 2003: 4–20.
- [30] Dubbin W E. Influence of organic ligands on Cr desorption from hydroxy-Cr intercalated montmorillonite[J]. *Chemosphere*, 2004, 54(8): 1071–1077.
- [31] Singh J P, Karwasra S P S, Singh M. Distribution and forms of copper, iron, manganese and zinc in calcareous soils of India[J]. *Soil Science*, 1988, 146(5): 359–366.
- [32] Tu C. Distribution and transformation of native and added Ni fraction in purple soils from Sichuan Province[J]. *Pedosphere*, 1996, 6(2): 183–192.
- [33] 王浩, 章明奎. 有机质积累和酸化对污染土壤重金属释放潜力的影响[J]. 土壤通报, 2009, 40(3): 538–541.
- WANG Hao, ZHANG Ming-kui. Effects of organic matter accumulation and acidification on release potential of heavy metal from polluted soils [J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2009, 40(3): 538–541.
- [34] Sauve S, Hendershot W, Allen H E. Solid-solution partitioning of metals in contaminated soils: Dependence on pH, total metal burden, and organic matter[J]. *Environmental Science & Technology*, 2000, 34(7): 1125–1131.