

倪中应, 邱志腾, 石一珩, 等. 不同种类有机物对污染农田土壤重金属活性的影响[J]. 农业资源与环境学报, 2017, 34(6): 517-524.

NI Zhong-ying, QIU Zhi-teng, SHI Yi-jun, et al. Effects of Different Organic Amendments on the Activity of Heavy Metals in Contaminated Soils[J]. *Journal of Agricultural Resources and Environment*, 2017, 34(6):517-524.

不同种类有机物对污染农田土壤重金属活性的影响

倪中应¹, 邱志腾², 石一珩¹, 章明奎^{2*}

(1.桐庐县农业和林业技术推广中心, 浙江 桐庐 311500; 2.浙江大学环境与资源学院, 浙江 杭州 310058)

摘 要:为了解施用不同种类有机物对污染农田土壤重金属行为的影响, 布设了田间小区试验, 观察研究施用 6 种不同类型有机物对土壤水溶性重金属和农作物对重金属吸收等的影响。试验设 7 个处理, 分别为对照(不施有机肥)、施新鲜水稻秸秆、新鲜鸡粪、鸡粪堆肥、新鲜猪粪、猪粪堆肥和商品有机肥, 动态检测土壤中水溶性重金属含量、田面水中重金属浓度及收获水稻籽粒中重金属含量的变化。结果表明, 与不施有机物的对照处理比较, 施用各类有机物在试验前期均可明显提高土壤中水溶性重金属和田面水中重金属的含量, 总体上以施用新鲜猪粪的最高, 其次为新鲜鸡粪, 施用商品有机肥的最低。土壤中水溶性重金属含量随试验时间增长逐渐下降。施用各类有机物对水稻籽粒中重金属的积累影响不明显。土壤中水溶性重金属及田面水中重金属含量均与相应的水溶性碳(DOC)浓度呈显著相关性, 表明因有机物施用增加土壤中 DOC 浓度可能是土壤中水溶性重金属含量增加的主要原因; 而不同有机物对土壤重金属活性影响的差异可能与有机物本身的分解程度及可释放 DOC 大小有关。但施用有机物引起的农田土壤水溶性重金属含量的增加是暂时的, 对水稻生长后期籽粒中重金属积累的影响不明显。

关键词:有机肥; 重金属; 活化; 农产品安全

中图分类号: X53

文献标志码: A

文章编号: 2095-6819(2017)06-0517-08

doi: 10.13254/j.jare.2017.0146

Effects of Different Organic Amendments on the Activity of Heavy Metals in Contaminated Soils

NI Zhong-ying¹, QIU Zhi-teng², SHI Yi-jun¹, ZHANG Ming-kui^{2*}

(1. Agricultural and Forestry Technology Promotion Center of Tonglu County, Tonglu 311500, China; 2. College of Environmental and Resource Sciences, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China)

Abstract: In order to understand the effects of the application of organic amendments on the behavior of heavy metals in contaminated farmland soils, field plot experiment was conducted to investigate the effects of the addition of six different organic amendments on the activity of heavy metals in soils, concentration of heavy metals in surface water, and heavy metal uptake by rice plants. The tested six organic amendments were composted rice straw, fresh chicken manure, composted chicken manure, fresh pig manure, composted pig manure and commercial organic fertilizer. The results showed that application of all of the six organic fertilizers could obviously increase the contents of water soluble heavy metals in the soils and concentrations of heavy metals in the surface water at early stage of the experiment, as compared with the control without application of organic manure. The increase in the contents of water soluble heavy metals in the soils and concentrations of heavy metals in the field surface water were highest for fresh pig manure, followed by fresh chicken, and the lowest for commercial organic fertilizers. The contents of heavy metals in soils and the concentrations of heavy metals in field surface water decreased with the increase of the experimental time. The effects of applying organic fertilizer on the accumulation of heavy metals in rice grains was not obvious. Correlation analysis showed that the contents of water soluble heavy metals in soils, and concentrations of heavy metals in field surface water were all significantly correlated with the corresponding DOC concentration, suggesting that the increase of DOC could promote

收稿日期: 2017-06-08 录用日期: 2017-07-20

基金项目: 国家自然科学基金(41571207); 浙江省农业厅项目《桐庐县农业“两区”土壤污染治理试点试验》; 杭州市科技发展计划项目《杭州市耕地重金属污染源解析及其减控的综合技术研究与应用》(20170432B23)

作者简介: 倪中应(1966—), 男, 浙江桐庐人, 高级农艺师, 主要从事土壤与肥料技术方面的研究。E-mail: hztlnzy@163.com

* 通信作者: 章明奎 E-mail: mkzhang@zju.edu.cn

the activation of heavy metals in soils. The difference in the activity of heavy metals in soils added with different organic amendments might be due to the difference in the degree of decomposition and release DOC capacity of the added organic amendments. But the research also showed that the soil DOC decreased gradually with the increasing time of organic fertilizer application. Therefore, the activation of heavy metals in farmland soils caused by organic manure was temporary, and the accumulation of heavy metals in the grain during the late rice growth was not obvious.

Keywords: organic amendments; heavy metals; activation; safety of agricultural products

有机肥和农作物秸秆是重要的土壤改良剂^[1-2], 它们对土壤质量有重要的影响。在过去的 60 多年中, 我国就有机肥施用和秸秆还田对农田土壤的培肥作用进行过大量而广泛的研究^[3-5], 众多的研究表明, 长期施用有机肥或秸秆还田可降低化肥使用量, 增加土壤中有机质、钾素、磷素的积累^[6-8], 改善土壤物理性状^[9-10]。然而, 由于近年来农田土壤污染问题的日益突出及因有机肥料来源复杂而常常含有一定数量的污染物^[11-13], 施用有机肥或秸秆还田在把营养物质带入土壤的同时也可能把有机物料中的有害物质带入土壤^[14-15], 因此, 近年来有关施用有机肥对农田系统重金属污染的影响已引起了人们的关注。一些研究表明, 长期施用规模化养殖场畜禽粪、城市垃圾源的有机肥可促进土壤中重金属的累积, 增加农产品中重金属含量^[16-17]。但对有机物料施用是否会活化土壤中重金属尚有不同的看法。Alvarenga 等^[18]和 Susan 等^[19]认为, 在重金属污染土壤中秸秆还田或施用有机肥可降低可提取态重金属含量; 但贾乐等^[20]和陈国华^[21]的研究则认为有机物料可活化土壤中的重金属, 显著增加土壤中有效态铅和镉的水平, 增加水稻对镉的吸收。以上研究结

论的不同除与试验土壤差异有关外, 可能还与有机肥的组成及有机肥与土壤作用时间上的差异有关。为此, 本文通过田间小区试验, 研究了 6 种类型有机肥施用对土壤水溶性重金属的水平、田面水中重金属含量及水稻对重金属吸收等的影响, 目的是为在重金属污染农田中科学施用有机肥提供依据。

1 材料与方法

1.1 供试材料

田间试验在浙江省西部某一中度污染农田土壤上进行(其含镉约为土壤环境质量二级标准的 2 倍以上), 土壤类型为水稻土。试验地表层(0~15 cm)土壤的性状见表 1。

供试有机物料共 6 种, 分别为新鲜水稻秸秆、新鲜鸡粪、鸡粪堆肥、新鲜猪粪、猪粪堆肥和商品有机肥。其中, 新鲜鸡粪和新鲜猪粪直接采自某规模化畜禽养殖场, 施用前在室温下放置 3 d。鸡粪堆肥和猪粪堆肥由新鲜鸡粪和新鲜猪粪经过 35 d 堆制而成。供试 6 种有机物料性状见表 2。供试水稻品种为甬稻 15。

表 1 试验前土壤基本性质

Table 1 Properties of the tested soils

pH 值	有机碳 Organic C/ g·kg ⁻¹	质地 Texture	有效磷 Available P/ mg·kg ⁻¹	Cd/ mg·kg ⁻¹	Cu/ mg·kg ⁻¹	Pb/ mg·kg ⁻¹	Zn/ mg·kg ⁻¹	Hg/ mg·kg ⁻¹	As/ mg·kg ⁻¹
5.53	15.22	壤土	14.34	0.63	77.46	98.66	185.97	0.32	13.56

表 2 试验的有机物性状

Table 2 Characteristics of the tested organic wastes

有机肥 Organic manure	pH 值	全碳 Total C/g·kg ⁻¹	水溶性碳 Water soluble C/g·kg ⁻¹	全氮 Total N/g·kg ⁻¹	C/N	EC/ dS·m ⁻¹	总铅 Total Pb/mg·kg ⁻¹	总锌 Total Zn/mg·kg ⁻¹	总铜 Total Cu/mg·kg ⁻¹	总镉 Total Cd/mg·kg ⁻¹	总汞 Total Hg/mg·kg ⁻¹	总砷 Total As/mg·kg ⁻¹
RS	7.13	344.7	2.14	12.1	28.4	1.23	6.3	53	38	0.082	0.032	1.37
FCM	7.64	373.4	39.10	20.1	18.6	2.52	15.4	153	204	0.13	0.074	7.65
CCM	7.91	338.6	17.48	22.1	15.3	2.96	19.8	208	258	0.17	0.092	5.68
FPM	8.03	342.8	22.23	18.2	18.8	3.64	11.8	117	168	0.11	0.052	9.47
CPM	7.63	313.2	5.65	21.7	14.4	4.13	13.4	163	232	0.14	0.083	10.12
COF	7.66	322.5	4.64	24.8	13.0	4.34	11.4	86	42	0.12	0.130	6.43

注:测定结果以干物质为基础, Data is given on basis of dry matter; RS: 水稻秸秆, Rice straw; FCM: 新鲜鸡粪, Fresh chicken manure; CCM: 鸡粪堆肥, Composted chicken manure; FPM: 新鲜猪粪, Fresh pig manure; CPM: 猪粪堆肥, Composted pig manure; COF: 商品有机肥, Commercial organic fertilizer。下同。The same below.

1.2 田间试验

田间小区试验设对照(不施有机肥)、施水稻秸秆、新鲜鸡粪、鸡粪堆肥、新鲜猪粪、猪粪堆肥和商品有机肥等7个处理。小区面积为30 m², (3 m×10 m), 每一处理重复3次。小区间用高60 cm的塑料挡板隔离(其中30 cm插入地下), 每一小区灌溉与排水自成一体, 相互不连通。有机肥料用量(干重)相当于750 kg·667 m⁻², 秸秆施用前切割至2~5 cm。每一小区施用NH₄NO₃、KH₂PO₄、KCl各450 g作底肥, 与有机肥一起在耕翻前均匀混入土壤中。灌水至土表保持10 cm左右, 选择大小、长势基本一致的3~4叶水稻秧苗进行移栽, 密度15 cm×15 cm, 每穴栽3~5株。1个月后加施追肥1次, 施用量同底肥。用常规方法进行田间管理, 分别于施肥后第5、10、20、40、60 d和90 d采集土样和田面水样(因试验第87 d降雨, 第90 d田面仍有少量积水), 用于分析土壤中水溶性重金属和水样中重金属含量, 同时分析水溶性碳(DOC)。采集的土壤样品和水样为混合样, 其中土样由一竹制的柱状(内径5 cm)采样器从每小区中采集7个柱状土样混合而成。采样深度0~15 cm。水稻成熟时(第90 d)收获稻谷, 测定产量; 同时采集谷物样品用于分析谷物中重金属含量。试验区年降水量约1 600 mm, 年均温16.8℃。

1.3 分析方法

土壤pH值采用常规方法测定^[22]。土壤有机质含量采用Vario.EL元素分析仪测定。水溶性有机碳(DOC)用0.5 mol·L⁻¹K₂SO₄溶液浸提, 用Shimadzu TOC自动分析仪测定。土壤腐殖质含量用常规方法测定^[22]。稻米和有机物样品重金属测定用高氯酸消化法消化, 用石墨炉-原子吸收光谱法测定Cu、Zn、Cd、Pb, 冷原子吸收光谱法测定Hg, 硼氢化钾-硝酸银分光光度法测定As。测定时, 每测定10个样品用标准溶液验证结果, 各重金属元素测试误差控制在5%以内; 重复样间相对误差控制在10%以下。土壤中重金属含量采用标准方法测定^[23], 其中, Cd、Cu、Zn用盐酸-硝酸-高氯酸消解, 用石墨炉原子吸收分光光度法测定Cd, 用原子光谱吸收法测定Cu、Zn; Pb用盐酸-硝酸-氢氟酸-高氯酸消解, 石墨炉原子吸收分光光度法测定。Hg用硝酸-高锰酸钾消解, 冷原子吸收光谱法测定; As用盐酸-硝酸-高氯酸消解, 硼氢化钾-硝酸银分光光度法测定。土壤中水溶性重金属含量用去离子水提取, 方法如下^[24]: 称取相当于烘干土10 g的潮湿土样, 加入10 mL去离子水湿润土样, 在

室温下培养24 h让土壤与水作用平衡后, 再加适量去离子水使土水比1:10, 振荡2 h后用定量滤纸过滤。田面水样取回后立即过0.45 μm滤膜, 并加1滴浓硝酸进行酸化处理。浸提液、田面水样中Cu、Zn、Cd和Pb用石墨炉-原子吸收光谱法测定, 冷原子吸收光谱法测定Hg, 硼氢化钾-硝酸银分光光度法测定As。

分析数据采用Microsoft Excel 2003处理, 差异显著性统计分析在DPS 3.0软件实现。

2 结果与分析

2.1 土壤中水溶性重金属的变化

田间试验结果表明(表3), 在试验的前40 d, 有机肥施用对土壤中水溶性重金属含量产生了较大的影响, 影响程度因有机肥种类和重金属不同有所差异。在试验的第5、10、20 d, 除施用商品有机肥处理(COF)外, 施用其他有机肥处理的土壤水溶性Pb均显著高于对照, 其中, 试验的第5 d施用有机肥处理的土壤水溶性Pb平均含量高出对照处理6.97%~24.74%, 试验的第10 d和第20 d, 施用其他有机肥的土壤水溶性Pb平均含量分别高出对照15.50%~29.46%和7.63%~25.00%; 在试验的第40 d, 只有施用新鲜水稻秸秆和新鲜鸡粪的土壤水溶性Pb显著高于对照(分别高出6.42%和7.34%); 而在试验第60 d和第90 d, 施各类有机肥与对照之间土壤水溶性Pb均无显著的差异。不同处理之间土壤水溶性Cd含量的变化与水溶性Pb变化较为相似, 在试验初期(第5 d), 除施用商品有机肥处理外, 施用其他有机肥处理的土壤水溶性Cd均显著高于对照, 施用新鲜水稻秸秆、新鲜鸡粪、鸡粪堆肥、新鲜猪粪和猪粪堆肥等5个处理的土壤水溶性Cd高出对照21.92%~32.88%; 在试验的第10 d, 只有施用新鲜鸡粪和新鲜猪粪的土壤水溶Cd显著高于对照, 分别高出对照14.86%和17.57%; 在试验的第20 d, 只有施用新鲜鸡粪的土壤水溶Cd显著高于对照, 高出对照22.39%; 40 d后, 各处理之间土壤水溶性Cd含量无显著差异。

不同处理之间土壤水溶性Zn和Cu含量在试验的前10 d的变化与水溶性Pb、水溶性Cd的变化也较为相似, 除试验第5 d的施商品有机肥和新鲜水稻秸秆处理的水溶性Zn、试验第10 d施新鲜水稻秸秆处理的水溶性Cu与对照无显著差异之外, 其他有机肥处理土壤的水溶性Zn和Cu含量均显著高于对照, 水溶性Zn和Cu分别高出对照10.10%~23.18%和19.39%~52.58%。第20 d后施用水稻秸秆和商品有机

肥处理的土壤水溶性 Zn 和 Cu 及第 40 d 后施用新鲜鸡粪处理土壤的水溶性 Zn 和 Cu 与对照之间差异逐渐变得不明显,但施用鸡粪堆肥、新鲜猪粪及猪粪堆肥处理的土壤水溶性 Zn 和 Cu 至试验结束前始终高于对照,即施用鸡粪堆肥、新鲜猪粪及猪粪堆肥对土壤水溶性 Zn 和 Cu 的影响可至试验结束。施用有机肥对土壤水溶性 Hg 和 As 的含量影响不明显,它们与对照之间的差异没有达到显著水平(表 3)。

6 次采样分析测得的土壤水溶性重金属平均含量均以对照为最低,其水溶性 Pb、Zn、Cu、Cd、Hg、As 平均含量分别为 $240\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、 $2.84\ \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、 $0.90\ \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、 $66\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、 $26\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $95\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。施有机物料处理的土壤水溶性 Pb、Zn、Cu、Cd、Hg、As 的含量分别在 $258\sim 275\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、 $3.01\sim 3.38\ \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、 $1.00\sim 1.27\ \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、 $68\sim 76\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、 $24\sim 28\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $91\sim 97\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间,多数情况下以鸡粪或猪粪为最高,以商品有机肥、猪粪堆肥或新鲜水稻秸秆为最低。

2.2 田面水中重金属含量的变化

施用有机肥对田面水中重金属含量也产生了一定的影响(表 4),其影响也与有机肥种类和重金属元

素不同而异。从表 4 可知,有机肥对田面水中 Hg 和 As 含量的影响较小,整个试验期间不同处理间田面水中 Hg 含量均无显著差异;除试验第 5 d 施用鸡粪堆肥处理田面水中 As 含量明显高于对照外(高出对照 52.53%),其他采样时间及施用其他有机肥处理与对照之间的田面水中 As 浓度均无明显差异。有机肥对田面水中 Cd 浓度的影响也较小,整个试验期间只有在第 5 d 施新鲜鸡粪和新鲜猪粪处理、第 20 d 施水稻秸秆、新鲜鸡粪和猪粪堆肥处理的田面水中 Cd 浓度显著高于相应的对照,分别比对照高 25.83%、16.55%、20.80%、30.92%、32.73%。

有机肥对田面水中 Pb 浓度的影响主要出现在试验的前 10 d。其中,在试验第 5 d 时,所有施有机肥处理田面水中 Pb 浓度均高于对照,高出对照 15.91%~37.88%;在试验第 10 d 时,除施用商品有机肥处理外,其他施有机肥处理的田面水中 Pb 浓度均高于对照,高出对照 28.07%~37.72%;在试验第 20 d 时,只有施用新鲜鸡粪处理的田面水中 Pb 浓度高于对照(高出对照 22.22%);40 d 后,所有施有机肥处理的田面水中 Pb 浓度与对照之间均无显著的差异。

表 3 施用不同有机肥土壤中水溶性重金属含量的动态变化

Table 3 Dynamic changes of water-soluble heavy metals in soils amended with different organic fertilizers

重金属 Heavy metal	处理 Treatment	取样时间 Sampling time/d						重金属 Heavy metal	处理 Treatment	取样时间 Sampling time/d					
		5	10	20	40	60	90			5	10	20	40	60	90
Pb/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	CK	287d	258d	236d	218b	227a	212a	Cd/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	CK	73c	74b	67b	62a	66a	54a
	RS	334b	314b	287a	232a	218a	220a		RS	93a	82ab	78ab	69a	65a	59a
	FCM	358a	323ab	295a	234a	229a	211a		FCM	97a	85a	82a	71a	68a	55a
	CCM	314bc	302bc	267b	228ab	231a	218a		CCM	89ab	78b	69b	67a	61a	64a
	FPM	357a	334a	288a	217b	219a	223a		FPM	96a	87a	73ab	69a	65a	63a
	CPM	326b	298c	254c	229ab	224a	217a		CPM	91ab	76b	63b	65a	57a	57a
	COF	307cd	268d	243cd	224ab	218a	213a		COF	85bc	67b	73ab	68a	62a	63a
Zn/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	CK	3.07c	2.89c	2.91c	2.75b	2.63b	2.77b	Hg/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	CK	26a	29a	24a	25a	26ab	23ab
	RS	3.38bc	3.32b	3.04bc	2.76b	2.81b	2.70b		RS	27a	31a	27a	23a	22b	21ab
	FCM	3.65ab	3.34b	3.21ab	2.99ab	3.05ab	2.87ab		FCM	23a	27a	21a	29a	23b	18b
	CCM	3.78a	3.56a	3.43a	3.21a	3.11a	3.18a		CCM	24a	32a	26a	24a	29ab	25a
	FPM	3.46b	3.38ab	3.22ab	3.19a	3.07a	3.13a		FPM	28a	28a	27a	26a	31a	26a
	CPM	3.59ab	3.42ab	3.51a	3.23a	3.14a	3.08a		CPM	25a	25a	23a	28a	23b	22ab
	COF	3.38bc	3.29b	2.89c	2.84b	2.76b	2.87ab		COF	27a	28a	27a	23a	25ab	24ab
Cu/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	CK	0.97c	0.98c	0.85c	0.86b	0.88b	0.85b	As/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	CK	113ab	98ab	87a	92a	86ab	93a
	RS	1.18b	1.03bc	0.97bc	0.94b	0.92b	0.93b		RS	106b	104a	79a	89a	78b	89a
	FCM	1.31ab	1.27ab	1.14ab	1.17ab	1.09ab	1.12a		FCM	121a	89b	85a	93a	89ab	97a
	CCM	1.42a	1.33a	1.29a	1.23a	1.22a	1.09a		CCM	119ab	103ab	89a	87a	83ab	87a
	FPM	1.45a	1.44a	1.29a	1.20a	1.08ab	1.15a		FPM	112ab	103ab	92a	92a	89ab	93a
	CPM	1.48a	1.33a	1.26a	1.27a	1.18a	1.12a		CPM	117ab	94ab	87a	85a	94a	90a
	COF	1.23b	1.17b	0.96bc	0.92b	0.89b	0.92b		COF	107b	98ab	89a	88a	92a	87a

施用有机肥对田面水中 Zn 和 Cu 浓度的影响比 Pb、Cd 等的明显(表 4),且与有机肥种类关系更为密切,其中对 Cu 浓度的影响大于对 Zn 浓度的影响。施用水稻秸秆只对试验第 5 d 的田面水中 Zn 和 Cu 浓度产生显著影响,分别比对照增加 19.57% 和 30.36%,10 d 后与对照无显著的差异。施用商品有机肥只对试验第 5 d 的田面水中 Zn 浓度有显著的影响,对 Cu 无明显的影响。施用新鲜鸡粪和鸡粪堆肥,除个别情况外,对整个试验期间田面水 Zn、Cu 浓度均有显著的影响,但影响程度随试验时间增加有所减弱。其中,施用新鲜鸡粪处理田面水中 Zn 和 Cu 浓度分别高出对照 13.60%~31.88%和 30.77%~67.86%;施用鸡粪堆肥处理田面水中 Zn 和 Cu 浓度分别高出对照 10.40%~25.62%和 29.41%~55.36%。施用新鲜猪粪处理的试验前 60 d 田面水中 Zn 浓度和试验前 20 d 田面水中 Cu 浓度均显著高于对照,但影响也随试验时间的增长有所减弱。其中施用新鲜猪粪处理前 60 d 田面水中 Zn 和 Cu 浓度分别高出对照 21.60%~28.99%和 11.48%~46.43%;施用猪粪堆肥的处理在试验前 20 d 田面水中 Zn 和 Cu 浓度分别高出对照

8.82%~19.53%和 11.48%~46.43%。总体上,施用有机肥对田面水中重金属浓度的影响持续时间要小于对土壤水溶性重金属含量的影响。

2.3 施用有机肥对水稻产量和稻米中重金属积累的影响

小区试验表明,7 个处理中水稻产量以对照为最低(358.34 kg·667 m⁻²),施用商品有机肥、鸡粪堆肥、新鲜鸡粪和猪粪堆肥的产量显著高于对照,分别为 397.34、392.33、388.67、381.43 kg·667 m⁻²,分别比对照增加 10.88%、9.48%、8.46%、6.44%。施用新鲜猪粪和水稻秸秆的产量分别比对照增加 4.87%和 2.69%,但它们与对照之间的产量差异在统计上无显著差异。

表 5 结果表明,除施用鸡粪堆肥和猪粪堆肥处理的稻米中 Zn 和 Cu 含量高于对照处理外,其他施有机肥处理的稻米 Zn 和 Cu 含量与对照之间无明显差异。施用有机肥对稻米中 Pb、Cd、Hg 和 As 含量均无显著的差异。

3 讨论

影响土壤中重金属的活性的因素大致包括 2 个

表 4 施用不同有机肥农田田面水中重金属浓度的动态变化(μg·L⁻¹)

Table 4 Dynamic changes of dissolved heavy metals in floodwater from fields amended with different organic fertilizers(μg·L⁻¹)

重金属 Heavy metal	处理 Treatment	取样时间 Sampling time/d						重金属 Heavy metal	处理 Treatment	取样时间 Sampling time/d					
		5	10	20	40	60	90			5	10	20	40	60	90
Pb	CK	13.2c	11.4b	11.7b	10.4ab	10.7a	10.2a	Cd	CK	6.89b	6.34a	5.53b	5.87a	6.23a	6.14a
	RS	16.4b	14.6a	12.9ab	10.2ab	10.5a	10.7a		RS	7.33ab	7.54a	6.68ab	6.79a	5.98a	6.45a
	FCM	17.7a	15.7a	14.3a	12.4a	11.2a	10.7a		FCM	8.67a	6.79a	7.24a	5.45a	6.35a	5.88a
	CCM	16.9ab	14.9a	13.7ab	10.6ab	10.3a	10.6a		CCM	7.69ab	6.98a	6.48ab	5.98a	5.88a	6.87a
	FPM	18.2a	15.6a	13.2ab	11.8ab	10.5a	11.2a		FPM	8.03a	7.45a	6.98ab	6.24a	5.19a	6.48a
	CPM	16.7ab	15.2a	13.6ab	10.2b	9.7a	10.3a		CPM	7.58ab	6.98a	7.34a	5.03a	6.45a	5.89a
	COF	15.3b	12.6b	11.9b	9.8b	10.5a	10.4a		COF	6.87b	5.37a	6.96ab	6.88a	5.78a	6.45a
Zn	CK	138c	136b	128c	127b	121b	125b	Hg	CK	0.68a	0.66a	0.64a	0.59a	0.51a	0.54a
	RS	165b	142ab	144bc	133b	136ab	124b		RS	0.51a	0.71a	0.59a	0.49a	0.63a	0.49a
	FCM	182a	178a	163a	154a	139ab	142a		FCM	0.63a	0.59a	0.73a	0.53a	0.58a	0.48a
	CCM	168ab	153ab	146b	143ab	152a	138ab		CCM	0.59a	0.69a	0.59a	0.57a	0.61a	0.61a
	FPM	178a	171a	159ab	155a	147a	139ab		FPM	0.57a	0.73a	0.68a	0.53a	0.59a	0.57a
	CPM	163ab	148ab	153ab	141ab	125b	132ab		CPM	0.62a	0.64a	0.77a	0.51a	0.62a	0.52a
	COF	157b	138b	143bc	136b	123b	126b		COF	0.72a	0.73a	0.68a	0.56a	0.58a	0.53a
Cu	CK	56d	61d	54c	51b	48b	52b	As	CK	3.56b	3.89a	3.25a	3.18a	4.23a	4.13a
	RS	73c	66cd	58c	57ab	59ab	55b		RS	3.56b	3.68a	2.98a	3.29a	3.98a	3.98a
	FCM	94a	98a	79ab	69a	73a	68a		FCM	4.28ab	4.02a	3.15a	2.89a	4.15a	4.05a
	CCM	87ab	87ab	83a	66ab	72a	69a		CCM	5.43a	3.79a	3.66a	2.98a	3.68a	3.56a
	FPM	89ab	83ab	79ab	63ab	68ab	61ab		FPM	4.65ab	4.21a	3.48a	2.69a	3.79a	4.12a
	CPM	82bc	68bc	63bc	59ab	57ab	63ab		CPM	4.23ab	4.13a	3.29a	3.10a	3.96a	3.78a
	COF	68cd	64cd	67bc	54b	58ab	54b		COF	4.12ab	3.89a	3.47a	2.99a	3.74a	3.66a

表 5 有机肥对稻米中重金属积累的影响($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)Table 5 Effects of organic fertilizer application on concentrations of heavy metals in rice grain($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)

处理 Treatment	Pb	Zn	Cu	Cd	Hg	As
CK	0.26a	16.38b	8.24b	0.31a	0.005 9a	0.003 7a
RS	0.25a	16.03b	7.70b	0.32a	0.005 4a	0.003 2a
FCM	0.28a	17.21ab	9.23ab	0.31a	0.005 2a	0.003 1a
CCM	0.25a	18.22a	9.42a	0.30a	0.006 2a	0.003 9a
FPM	0.27a	16.97ab	8.90ab	0.32a	0.005 4a	0.004 3a
CPM	0.24a	18.24a	9.42a	0.32a	0.006 3a	0.004 1a
COF	0.25a	15.99b	8.33b	0.32a	0.005 7a	0.004 3a

方面,一是重金属全量水平,二是土壤环境因素,后者包括土壤 pH 值、Eh、质地、有机物种类和数量、氧化物种类和数量、CEC、粘粒矿物类型等^[25]。本研究在相同的土壤上进行,由于供试有机肥中重金属 Pb、Cd、Hg 和 As 含量相对较低,因此施有机肥后不同处理土壤间 Pb、Cd、Hg 和 As 含量基本接近,但畜禽粪有机肥中含有相对较高的 Zn 和 Cu,因此施用新鲜鸡粪、鸡粪堆肥、新鲜猪粪和猪粪堆肥的土壤 Zn 和 Cu 含量比对照略有增加,但施用水稻秸秆和商品有机肥的土壤与对照之间仍较为接近。因此,从重金属全量变化来看,施用畜禽粪源的有机肥可能对土壤中 Zn、Cu 的活性增加有一定的贡献。由于供试土壤相同,因此不同处理之间的土壤质地、氧化物种类和数量、粘粒矿物类型等基本没有发生变化;而 CEC 虽然因有机

肥的施用而略有发生改变,但因试验中有机肥施用量有限,因有机肥施用引起的 CEC 变化也是有限的。所以,本研究的处理之间的重金属活性差异可基本排除土壤质地、氧化物种类和数量、粘粒矿物类型及 CEC 等的影响。

表 6 的结果表明,有机肥的施用的确改变了有机肥施用前期土壤中水溶性碳的含量,但这种影响随时间增加逐渐变得不明显。对所有处理土壤样品中水溶性重金属含量与 DOC 的相关分析表明($n=42$),土壤水溶性 Pb、Zn、Cu、Cd、Hg 和 As 与 DOC 的相关系数分别为 0.945、0.758、0.648、0.931、0.201、0.701,除 Hg 外均达到显著水平。对采集的田面水重金属浓度与 DOC 的相关分析表明($n=42$),田面水中 Pb、Zn、Cu、Cd、Hg 和 As 浓度与 DOC 的相关系数分别为 0.925、0.877、0.771、0.748、0.318、0.294,除 Hg 和 As 外相关性都达到显著水平。

结果表明,施用有机肥引起的土壤 DOC 的增加可能是土壤中重金属活性增加的重要原因。新鲜鸡粪、鸡粪堆肥、新鲜猪粪和猪粪堆肥含有较高的铜与锌的含量,它们在土壤中矿化也可释放出一定量的铜和锌,因此它们对土壤中水溶性重金属含量和田面水中铜和锌浓度的提高也有一定的影响。但这种因施入有机物料增加的 DOC 可随时间逐渐降解,相应地土壤中重金属的活性也随之下降。因此因有机物料施入引起的土壤重金属活性增加是暂时的。不同种类有机

表 6 施用不同有机肥后土壤中水溶性碳(DOC)和田面水中水溶性碳(DOC)的动态变化

Table 6 Dynamic changes of soil water soluble organic C and concentrations of dissolved organic C of floodwater from fields amended with different organic fertilizers

分析项目 Item	处理 Treatment	取样时间 Sampling time/d					
		5	10	20	40	60	90
土壤中水溶性碳/ mg·kg ⁻¹	CK	318d	297d	286d	276b	259a	265a
	RS	784a	546ab	427b	338a	278a	273a
	FCM	812a	589a	534a	314ab	268a	282a
	CCM	645b	487b	389bc	287bc	274a	269a
	FPM	779a	588a	423b	343a	273a	277a
	CPM	628b	498b	398bc	296ab	266a	281a
	COF	523c	399c	356c	289bc	268a	276a
田面水中水溶性碳/ mg·L ⁻¹	CK	29.54c	30.23c	27.65c	23.43b	24.34a	25.76a
	RS	47.45ab	41.34ab	36.76ab	28.43ab	26.58a	24.76a
	FCM	53.28a	45.65a	39.76a	31.43ab	29.34a	27.54a
	CCM	39.89b	35.76b	30.56bc	28.69ab	26.54a	26.15a
	FPM	48.67ab	39.78ab	36.58ab	33.68a	27.34a	27.76a
	CPM	41.34b	34.65bc	32.48bc	27.65ab	26.58a	27.54a
	COF	39.78b	33.65bc	31.45bc	28.54ab	27.34a	26.43a

物对活化土壤重金属的差异可能与不同类型有机物中有机物本身的分解程度及其包含的可分解有机物质含量差异有关,新鲜鸡粪和新鲜猪粪含较高的DOC,秸秆中有机物质的分解程度较低易在土壤中矿化,因此它们在土壤中矿化过程中易释放出DOC,从而对土壤重金属的活化产生较大的影响。已有许多研究证明,污染土壤中DOC可改变重金属的活性^[26-27]。Ludwig等^[28]的研究表明,在污染的矿区土壤中施用有机肥可增加土壤中重金属的移动性,其原因有:(1)产生的低分子有机酸可与土壤中的重金属离子作用形成水溶性的络合物;(2)产生的有机酸可能降低土壤的pH值从而增加重金属的溶解度^[29]。

本研究的结果也表明,施用有机肥并没有明显增加籽粒中重金属含量,其原因可能有多个方面:第一,后期土壤中DOC浓度降低,土壤中重金属活性下降,因此,施用有机物质对水稻生长后期水稻吸收重金属的影响明显下降;第二,因有机肥料的施用,土壤中腐殖质也有一定程度的提高,对照、新鲜水稻秸秆、新鲜鸡粪、鸡粪堆肥、新鲜猪粪、猪粪堆肥和商品有机肥处理的土壤腐殖质含量分别为9.3、10.2、10.3、10.5、10.3、10.6、10.7 g·kg⁻¹,而腐殖质的生成在一定程度上增加了土壤对重金属的吸附,这也一定程度上降低了土壤中重金属的活性^[30];第三,水稻前期积累的重金属主要积累在水稻的茎叶中,在水稻生殖生长期中,前期积累在茎叶中的重金属向籽粒迁移能力有限,因此对籽粒中重金属含量影响较小。然而,有关前期茎叶中积累的重金属对籽粒重金属的影响及影响程度还有待进一步试验加以研究。

4 结论

田间试验表明,施用有机物可增加水稻生长前期土壤中重金属的活性,主要原因是施入土壤中的有机物质可在土壤中分解产生DOC,活化土壤中重金属,活化能力以施用秸秆和新鲜猪粪的最高,其次为新鲜鸡粪,施用商品有机肥的较低。不同有机物对土壤重金属活性影响的差异可能与有机物本身的分解程度及可释放DOC大小有关。因施用有机物产生的DOC可随时间下降,相应地土壤中重金属的活性也随之下,因此施有机肥引起的农田土壤重金属活化是暂时的,对水稻生长后期谷物中重金属积累的影响不明显。

参考文献:

[1] 安婷婷,汪景宽,李双异,等.施用有机肥对黑土团聚体有机碳的影

响[J].应用生态学报,2008,19(2):369-373.

AN Ting-ting, WANG Jing-kuan, LI Shuang-yi, et al. Effects of manure application on organic carbon in aggregates of black soil[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2008, 19(2):369-373. (in Chinese)

[2] 陈尚洪,朱忠麟,刘定辉,等.秸秆还田和免耕对土壤养分及碳库管理指数的影响研究[J].植物营养与肥料学报,2008,14(4):806-809.

CHEN Shang-hong, ZHU Zhong-lin, LIU Ding-hui, et al. Influence of straw mulching with no-till on soil nutrients and carbon pool management index[J]. *Plant Nutrient and Fertilizer Science*, 2008, 14(4):806-809. (in Chinese)

[3] 王英.不同状态有机物料对土壤腐殖质及作物产量的影响[J].土壤通报,2002,34(2):73-76.

WANG Ying. Effect of materials in different status on humus of soil and crop yield[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2002, 34(2):73-76. (in Chinese)

[4] 荣勤雷,梁国庆,周卫,等.不同有机肥对黄泥田土壤培肥效果及土壤酶活性的影响[J].植物营养与肥料学报,2014,20(5):1168-1177.

RONG Qin-lei, LIANG Guo-qing, ZHOU Wei, et al. Effects of different organic fertilization on fertility and enzyme activities of yellow clayey soil[J]. *Journal of Plant Nutrition and Fertilizer*, 2014, 20(5):1168-1177. (in Chinese)

[5] 黄涛,荣湘民,刘强,等.有机肥对土壤培肥和作物生长影响的研究进展[J].湖南农业科学,2009(3):43-46.

HUANG Tao, RONG Xiang-min, LIU Qiang, et al. Research progress on effect of organic fertilizer on soil fertilization and crop growth[J]. *Hunan Agricultural Sciences*, 2009(3):43-46. (in Chinese)

[6] 洪春来,魏幼璋,黄锦法,等.秸秆全量直接还田对土壤肥力及农田生态环境的影响研究[J].浙江大学学报(农业与生命科学版),2003,29(6):627-633.

HONG Chun-lai, WEI You-zhang, HUANG Jin-fa, et al. Effects of total crop straw return on soil fertility and field ecological environment[J]. *Journal of Zhejiang University(Agricultural & Life Sciences)*, 2003, 29(6):627-633. (in Chinese)

[7] 吴家梅,纪雄辉,彭华,等.稻草还田方式对双季稻田耕层土壤有机碳积累的影响[J].生态环境学报,2010,19(10):2360-2365.

WU Jia-mei, JI Xiong-hui, PENG Hua, et al. Effect of patterns of straw returning to soil on the cultivated soil organic carbon accumulation in double-crop rice system[J]. *Ecology and Environment*, 2010, 19(10):2360-2365. (in Chinese)

[8] 李成芳,寇志奎,张枝盛,等.秸秆还田对免耕稻田温室气体排放及土壤有机碳固定的影响[J].农业环境科学学报,2011,30(11):2362-2367.

LI Cheng-fang, KOU Zhi-kui, ZHANG Zhi-sheng, et al. Effects of rape residue mulch on greenhouse gas emissions and carbon sequestration from no-tillage rice fields[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2011, 30(11):2362-2367. (in Chinese)

[9] 李江涛,钟晓兰,赵其国.施用禽畜粪便和化肥对土壤活性有机碳库和团聚体稳定性影响[J].水土保持学报,2010,24(1):233-239.

LI Jiang-tao, ZHONG Xiao-lan, ZHAO Qi-guo. Soil active organic carbon pool and aggregate stability as affected by application of livestock

- and poultry excrement and chemical fertilizer[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2010, 24(1):233-239. (in Chinese)
- [10] 区惠平, 何明菊, 黄景, 等. 稻田免耕和稻草还田对土壤腐殖质和微生物活性的影响[J]. *生态学报*, 2010, 24(6):6812-6820.
OU Hui-ping, HE Ming-ju, HUANG Jing, et al. Effect of no-tillage and rice straw manuring on the combined forms of humus and microbial activities in paddy soil[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2010, 24(6):6812-6820. (in Chinese)
- [11] 张树清, 张夫道, 刘秀梅, 等. 规模化养殖畜禽粪主要有害成分测定分析研究[J]. *植物营养与肥料学报*, 2005, 11(6):822-829.
ZHANG Shu-qing, ZHANG Fu-dao, LIU Xiu-mei, et al. Determination and analysis on main harmful composition in excrement of scale livestock and poultry feedlots[J]. *Plant Nutrition and Fertilizer Science*, 2005, 11(6):822-829. (in Chinese)
- [12] 姚丽贤, 李国良, 党志. 集约化养殖畜禽粪中主要化学物质调查[J]. *应用生态学报*, 2006, 17(10):1989-1992.
YAO Li-xian, LI Guo-liang, DANG Zhi. Major chemical components of poultry and livestock manures under intensive breeding[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2006, 17(10):1989-1992. (in Chinese)
- [13] 李书田, 刘荣乐, 陕红. 我国主要畜禽粪便养分含量及变化分析[J]. *农业环境科学学报*, 2009, 28(1):179-184.
LI Shu-tian, LIU Rong-le, SHAN Hong. Nutrient contents in main animal manures in China [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2009, 28(1):179-184. (in Chinese)
- [14] 余贵芬, 蒋新, 孙磊, 等. 有机物质对土壤镉有效性的影响研究综述[J]. *生态学报*, 2002, 22(5):770-776.
YU Gui-fen, JIANG Xin, SUN Lei, et al. A review for effect of organic substances on the availability of cadmium in soils[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2002, 22(5):770-776. (in Chinese)
- [15] 王良梅, 周立祥, 占新华, 等. 水田土壤中水溶性有机物的产生动态及对土壤中重金属活性的影响: 田间微区试验 [J]. *环境科学学报*, 2004, 24(5):158-161.
WANG Gen-mei, ZHOU Li-xiang, ZHAN Xin-hua, et al. Dynamics of dissolved organic matter and its effect on metal availability in paddy soil: Field micro-plot trials[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2004, 24(5):158-161. (in Chinese)
- [16] 黄治平, 徐斌, 张克强, 等. 连续四年施用规模化猪场猪粪温室土壤重金属积累研究[J]. *农业工程学报*, 2007, 23(11):239-243.
HUANG Zhi-ping, XU Bin, ZHANG Ke-qiang, et al. Accumulation of heavy metals in the four years' continual swine manure-applied greenhouse soils[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2007, 23(11):239-243. (in Chinese)
- [17] 姜萍, 金盛杨, 郝秀珍, 等. 重金属在猪饲料-粪便-土壤-蔬菜中的分布特征研究[J]. *农业环境科学学报*, 2010, 29(5):942-947.
JIANG Ping, JIN Sheng-yang, HAO Xiu-zhen, et al. Distribution characteristics of heavy metals in feeds, pig manures, soils and vegetables [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2010, 29(5):942-947. (in Chinese)
- [18] Alvarenga P, Goncalves A P, Fernandes R M, et al. Organic residues as immobilizing agents in aided phytostabilization: (1) Effects on soil chemical characteristics[J]. *Chemosphere*, 2009, 74(10):1292-1300.
- [19] Susan T, John R H, Mark A N, et al. Remediation of metal polluted mine soil with compost: Co-composting versus incorporation[J]. *Environmental Pollution*, 2009, 157(2):690-697.
- [20] 贾乐, 朱俊艳, 苏德纯. 秸秆还田对镉污染农田土壤中镉生物有效性的影响[J]. *农业环境科学学报*, 2010, 29(10):1992-1998.
JIA Le, ZHU Jun-yan, SU De-chun. Effects of crop straw return on soil cadmium availability in different cadmium contaminated soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2010, 29(10):1992-1998. (in Chinese)
- [21] 陈国华. 秸秆还田对土壤 Cd 活度及水稻 Cd 积累的影响[D]. 扬州:扬州大学, 2012.
CHEN Guo-hua. Effect of straw returning on soil Cd activity and Cd accumulation in rice plant[D]. Yangzhou: Yangzhou University, 2012. (in Chinese)
- [22] 中国科学院南京土壤研究所. 土壤理化分析[M]. 上海:上海科技出版社, 1978:76-154.
Nanjing Institute of Soil Science, Chinese Academy of Science. Soil physical and chemical analyses[M]. Shanghai: Shanghai Scientific and Technical Publishers 1978:76-154. (in Chinese)
- [23] Spark D L. Methods of soil analysis (Part 3): Chemical methods[M]. Madison: SSSA and ASA, 1996:703-919.
- [24] 章明奎, 黄昌勇. 公路附近茶园土壤中铅和镉的化学形态[J]. *茶叶科学*, 2004, 24(2):109-114.
ZHANG Ming-kui, HUANG Chang-yong. Chemical forms of lead and cadmium in soils from some tea gardens near highway[J]. *Journal of Tea Science*, 2004, 24(2):109-114. (in Chinese)
- [25] Lindsay W L. Chemical equilibria in soils[M]. New York: John Wiley and Sons, 1979.
- [26] Giusquiani P L, Gigliotti G, Businelli D. Mobility of heavy metals in urban waste-amended soils[J]. *Journal of Environmental Quality*, 1992, 21:330-335.
- [27] Besser J M, Rabeni C F. Bioavailability and toxicity of metals leached from lead mine tailings to aquatic invertebrates[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 1987, 6(11):879-890.
- [28] Ludwig R D, McGregar R G, Blowes D W, et al. A permeable reactive barrier for treatment of heavy metals[J]. *Ground Water*, 2002, 40(1):59-66.
- [29] Khodadoust A-P, Reddy K-R, Maturi K. Effect of different extraction agents on metal and organic contaminant removal from a field soil[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2005, 117(1):15-24.
- [30] During R-A, Hoss T, Gath S. Depth distribution and bioavailability of pollutants in long-term differently tilled soils[J]. *Soil & Tillage Research*, 2002, 66(2):184-195.