

# 有机物料对黄壤性质及外源铜有效性的影响

陆晓辉<sup>1</sup>, 黎成厚<sup>2</sup>, 涂成龙<sup>3</sup> (1. 贵州师范大学地理与环境科学学院, 贵州贵阳 550001; 2. 贵州大学生命科学学院, 贵州贵阳 550001; 3. 中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室, 贵州贵阳 550002)

**摘要** [目的] 探讨有机物料对黄壤主要理化性质及外源铜有效性的影响。[方法] 采用动态培养法研究 4 种有机物料对黄壤主要理化性质及外源铜有效性的影响。[结果] 猪粪和玉米秸秆处理使黄壤 pH 值升高, 但随着培养时间的延长这种影响减弱。泥炭和风化煤处理对土壤 pH 值影响不大。各有机物料的加入均使土壤活性铁和络合铁含量显著增高, 且玉米秸秆和猪粪处理对土壤活性铁含量的影响更为突出; 各有机物料的加入对活性铝和络合铝的影响不显著, 但风化煤处理与泥炭和猪粪处理间的活性铝含量变化存在显著差异。有机物料的加入降低了土壤中外源铜的有效性, 并随时间的增长降低得更明显, 且泥炭和风化煤的影响强于猪粪和玉米秸秆。[结论] 该试验为有机物料对土壤铜含量影响机制的研究作出一定补充。

**关键词** 有机物料; 黄壤; 土壤性质; 铜有效性

**中图分类号** S156.6 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2009)06-02613-04

## Effects of Organic Matters on the Properties and External Copper Validity of Yellow Soil

LU Xiao-hui et al (College of Geography and Environmental Sciences, Guizhou Normal University, Guiyang, Guizhou 550001)

**Abstract** [Objective] The aim was to discuss the effects of organic matters on the main physical and chemical properties and external copper validity of yellow soil. [Method] The effects of 4 organic matters on the main physical and chemical properties and external copper validity of yellow soil were studied by dynamic culture method. [Result] The pH value of yellow soil was increased in the treatments with pig manure and corn straw, but their effects was weakened along with the prolonging of culture time. The treatments with peat and weathering coal had little effect on the pH value of soil. Adding every organic matter all could increase the contents of activated iron and chelation iron in soil significantly and the effects of treatments with corn straw and pig manure on the content of activated iron in soil were more prominent. Adding organic matters had no significant effect on the activated aluminum and chelation aluminum, but there was significant difference on the content change of activated aluminum between the treatments with weathering coal and peat and the treatment with pig manure. Adding organic matters decreased the validity of external copper in soil and the decrement was more obvious along with the increasing of culture time. Then the effects of peat and weathering coal were stronger than that of pig manure and corn straw. [Conclusion] The experiment was the complementarity for studying the affecting mechanism of organic matter on soil copper.

**Key words** Organic matter; Yellow soil; Soil property; Copper validity

铜是动植物生长发育所必需的营养元素, 摄入量过低时会引起生命体新陈代谢紊乱, 营养失衡, 导致疾病发生甚至死亡, 但过量摄入也会引起疾病。随着现代工农业的迅速发展, 外源铜在土壤中大量累积, 不仅影响了农作物的产量和品质, 还可通过食物链影响人类健康<sup>[1]</sup>。现有研究表明, 铜与有机物料间具有较强的络合、螯合作用<sup>[2-4]</sup>, 因此, 各种有机物料常被作为铜污染土壤的改良剂。但由于铜与有机物料作用的结果受诸多因素的影响<sup>[5-6]</sup>, 具有一定的复杂性, 所以目前就不同条件下有机物料对土壤中铜含量影响机制的研究仍比较有限。据此, 笔者采用动态培养的方法, 研究了 4 种有机物料对黄壤主要理化性质及外源铜有效性的影响。

### 1 材料与方法

**1.1 供试土壤及有机物料** 供试土壤为黄壤, 采自贵州大学农场分场, 取样深度 0~20 cm。供试土壤性质为 pH 值 5.38; 质地 (<0.01 mm) 的中黏土 (82%); 有机质含量 21.8 g/kg; 游离铁 43.1 g/kg; 全铜 71.4 mg/kg; 有效铜 2.0 mg/kg。土壤经风干, 磨碎, 过 1 mm 筛, 备用。供试有机物料包括风化煤、泥炭、玉米秸秆 (完全成熟后采样)、鲜猪粪, 分别采自贵州安顺奥普尔公司、贵阳花溪洛平、贵州大学农场、贵州大学养猪场。经风干, 60~70℃ 烘干, 粉碎, 过 1 mm 筛, 备用。供试有机物料性质见表 1。

**1.2 试验设计** 培养试验设 5 个处理 (表 2), 3 次重复 (其

**基金项目** 贵州师范大学青年教师基金 (投科青 2005-1-19); 中国科学院地球化学研究所前沿领域项目。

**作者简介** 陆晓辉 (1977-), 女, 吉林四平人, 讲师, 从事土壤化学和土壤地理方面的研究。

**收稿日期** 2009-01-09

**表 1 有机物料基本性质**

**Table 1 Properties of organic matters**

有机物料类型 Organic matters	pH 值 pH value	全碳 % Total carbon	腐殖酸 % Humic acid	全铜 mg/kg Total Cu	全氮 g/kg Total N	全磷 g/kg Total P	全钾 g/kg Total K
风化煤	4.37	-	46.18	79.30	6.22	0.26	1.85
泥炭	4.53	-	52.29	33.90	18.00	0.61	2.91
玉米秸秆	-	37.50	-	31.70	8.61	1.55	11.60
猪粪	8.44	36.60	-	41.20	20.30	9.51	16.10

中玉米秸秆和泥炭用尿素调节 C/N 比到 20)。每个处理风干土加入量为 300 g, 铜 (CuCl<sub>2</sub>) 加入量为 200 mg/kg 土, 置于 500 ml 烧杯中, 加入去离子水使之湿润, 用玻璃棒搅拌使烧杯中的培养物混合均匀, 烧杯口盖上表面皿, 置于 (25 ± 1)℃ 的培养箱中, 培养 6 个月。培养过程中不定期加入去离子水, 使每个处理保持湿润状态。按培养时间 45、90、135、180 d 采集土壤样品, 风干磨细过筛备测。

**表 2 培养试验处理设置**

**Table 2 Treatments of the incubation experiment**

处理 Treatment	土壤 g Soil	铜 mg/kg Cu	风化煤占 干土重 % Weathering coal/dry soil	泥炭占干 土重//% Peat/dry soil	玉米秸秆 占干土重 % Corn straw/ dry soil	猪粪占干 土重//% Pig manure/ dry soil
CK	300	200	0	0	0	0
1	300	200	2	0	0	0
2	300	200	0	2	0	0
3	300	200	0	0	3	0
4	300	200	0	0	0	2.5

1.3 分析方法<sup>[7]</sup> 土壤化学性质的测定:pH值采用电位法测定。活性铁(铝)采用pH值3.0~3.2的草酸铵缓冲液遮光提取,邻啡罗琳比色测铁,铝试剂比色测铝。络合铁(铝)采用焦磷酸钠提取,邻啡罗琳比色测铁,试铁灵铁铝联合比色法测铝。游离铁(铝)采用DCB法提取,试铁灵铁铝联合比色法测定。

有效铜的提取与测定:0.1 mol/L HCl 浸提,原子吸收分光光度计测定。

## 2 结果与分析

### 2.1 有机物料对土壤性质的影响

2.1.1 添加不同有机物料对土壤pH值的影响。添加不同种类的有机物料后,土壤pH值动态变化如图1所示。猪粪和玉米秸秆处理土壤的pH值在整个培养过程中均高于对照,且在培养进行的45 d时表现尤为明显,之后有减弱趋势;而泥炭和风化煤处理的土壤pH值在整个培养过程中均接近对照,且变化不大。以上现象说明:①玉米秸秆和猪粪的加入使土壤pH值升高,泥炭和风化煤对土壤pH值的影响不大。②随着培养时间的延长,玉米秸秆和猪粪对土壤pH值的影响作用减弱。

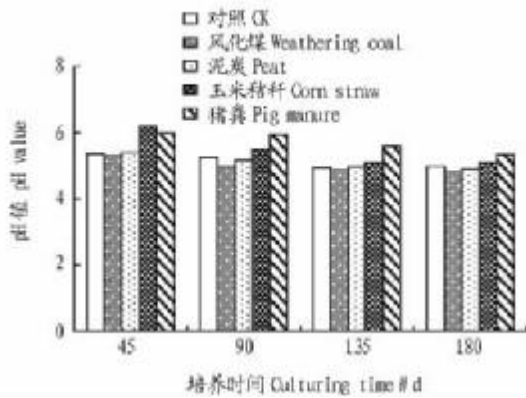


图1 添加不同种类有机物料土壤pH值的动态变化

Fig.1 Change of pH value in yellow soil by adding organic matters

对不同种类有机物料处理的土壤pH值进行多重比较(表3)表明,整个培养过程,猪粪处理使土壤pH值显著升高,与对照、风化煤处理和泥炭处理间在0.05水平上存在显著差异;玉米秸秆也使土壤pH值升高,但与其他处理间差异不显著。4种有机物料对土壤pH值影响的差异与它们自身的基本性质有关,猪粪是饲料和植物(主要是草)经猪咀嚼消化后的产物,玉米秸秆是绿色植物,二者都含有大量的盐基成分;另外,因为猪饲料中含有大量钠盐,导致猪粪本身的pH值较高(表1)。基于上述特性,它们在培养过程中会逐步分解释放碱性物质(碱性有机物、盐基离子等),使土壤pH值升高<sup>[8]</sup>。

2.1.2 添加不同有机物料对土壤铁氧化物含量的影响。添加不同种类的有机物料后,土壤活性铁的含量变化如图2所示。由图2可知,猪粪和玉米秸秆处理在45 d时土壤活性铁含量明显高于对照,之后呈升高趋势,在180 d时土壤活性铁含量趋于下降,但仍明显高于对照;风化煤和泥炭处理的土壤活性铁含量在整个培养过程中变化不大,泥炭处理高于对照,而风化煤处理接近对照。以上现象说明:①有机物料的

加入使土壤活性铁含量升高,玉米秸秆和猪粪处理的影响更大。②有机物料对土壤活性铁的影响,在培养的前135 d有随时间延长而增大的趋势。

表3 不同种类有机物料对土壤性质的影响

Table 3 Effects of different organic matters on the properties of soil

有机物料 Organic matters	pH值 pH value	活性铁 mg/kg Activated iron	络合铁 mg/kg Chelation iron	活性铝 mg/kg Activated Al
对照 CK	5.13 bA	1 260 dD	116 bB	3 730 abAB
风化煤 Weathering coal	4.99 bA	1 360 dCD	158 abAB	4 040 aA
泥炭 Peat	5.11 bA	1 600 cC	144 bAB	3 500 bAB
玉米秸秆 Corn straw	5.47 abA	2 980 aA	161 abAB	3 680 abAB
猪粪 Pig manure	5.71 aA	2 670 bB	209 aA	3 240 bB

注:在同一列中数据用新复极差法进行多重比较,相同字母者表示无显著差异,不同大、小写字母分别表示它们之间有极显著差异( $P < 0.01$ )或显著差异( $P < 0.05$ )。

Note: Statistical multiple comparison was according to the SSR test in the same column. The same letter indicates no significance in the same column; the different small letters indicate a significant difference at 0.05 level ( $P < 0.05$ ); the different capitals indicate a significant difference at 0.01 level ( $P < 0.01$ ).

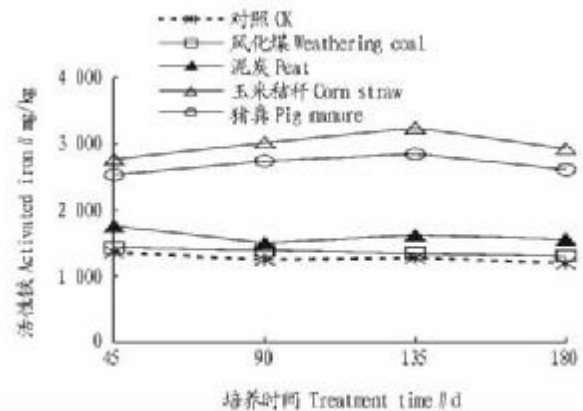


图2 添加不同种类有机物料土壤活性铁含量的动态变化

Fig.2 Change of the content of activated iron in yellow soil treated with different organic matters

对不同种类有机物料处理的土壤活性铁含量进行多重比较(表3)表明,泥炭、玉米秸秆和猪粪处理均使土壤活性铁含量极显著升高,玉米秸秆处理对活性铁含量影响最大,其次是猪粪处理,再次是泥炭处理。氧化物活化的主要途径是氧化物通过溶解、螯合溶解和还原溶解,使其表面的一部分金属离子进入溶液,再经水解、氧化和聚合而形成土壤中常见的无定形的氢氧化物<sup>[3]</sup>。土壤有机质对各种氧化物的老化起阻碍作用<sup>[3]</sup>,该试验中4种有机物料的加入,为氧化物的活化提供了所需的条件,使得土壤氧化铁活化,活性铁含量明显增加。

有机物料可以通过影响土壤化学性质(如pH值、Eh等)进而影响土壤氧化物的活性<sup>[2-7]</sup>。该试验条件下,有机物料的加入使得黄壤活性铁的含量显著升高,对各处理的活性铁与土壤pH值进行相关分析说明,土壤活性铁与pH值存在显著的正相关( $r = 0.58^*$ ,  $n = 16$ )。该试验中,猪粪和玉米秸秆使土壤pH值明显升高,所以这2种有机物料对土壤活性铁含量的影响更大。

添加不同种类有机物料土壤络合铁含量的动态变化见图 3。在 45 d 时,各有机物料处理土壤的络合铁含量均高于或接近对照;在 90 d 时,各处理土壤络合铁含量升高,且均高于对照;在 135 d 时,各处理土壤络合铁含量降低(猪粪处理除外);在培养结束时,大部分处理的土壤络合铁含量仍呈下降趋势(玉米秸秆处理除外)。以上现象说明:①有机物料的加入使土壤络合铁含量升高。②玉米秸秆和猪粪的这一影响在 90 d 以前随着时间的延长而增强,之后又随着时间的延长而减弱,这与有机物料腐质化和矿质化的进程有关。

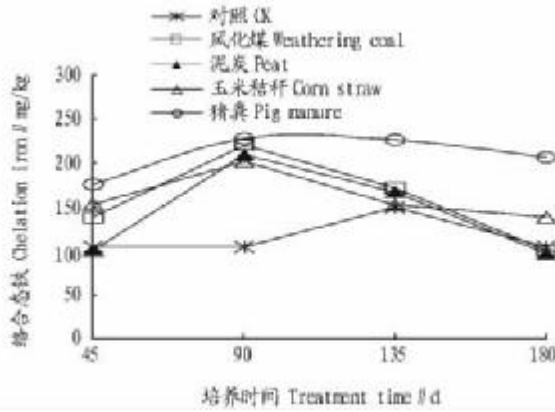


图 3 添加不同种类有机物料土壤络合态铁含量的动态变化  
Fig.3 Change of the content of chelation iron in yellow soil treated with different organic matters

对不同种类有机物料处理的土壤络合铁含量进行多重比较(表 3)表明,有机物料的加入均使土壤络合铁含量升高,猪粪影响更为显著,且猪粪 > 玉米秸秆 > 风化煤 > 泥炭。有机物料的腐解,产生了大量的腐殖物质,这些物质含有许多络合和螯合功能团,对金属离子具有络合和螯合作用。所以有机物料的加入使铁离子与腐殖酸发生络合和螯合反应,促进了络合铁的形成,表现为含量升高。猪粪和玉米秸秆较风化煤和泥炭对土壤络合铁的影响更大,这主要与 pH 值有关。一般随着 pH 值的升高,络合剂上的质子的解离增强,有利于络合物的形成<sup>[1]</sup>。猪粪和玉米秸秆使土壤 pH 值明显升高,所以对络合铁影响更大。

2.1.3 添加有机物料对土壤铝氧化物含量的影响。添加不同种类有机物料对黄壤活性铝含量的影响表现见图 4,在 45 d 时除风化煤处理外,其他 3 种有机物料处理土壤的活性铝含量均低于或接近对照;在 90 d 时土壤活性铝含量略有降低;在 135 d 时大部分处理的活性铝含量略有升高;在培养结束时,各有机物料处理土壤的活性铝含量呈下降趋势。以上现象说明,有机物料的加入对土壤活性铝的影响不明显。

对不同种类有机物料处理土壤的活性铝含量进行方差分析表明,黄壤中不同种类有机物料处理的活性铝含量均存在显著差异 ( $F = 3.48 > F_{0.05}$ )。对黄壤不同种类有机物料处理的活性铝含量进行多重比较(表 3)表明,有机物料处理与对照差异不显著,风化煤处理与泥炭和猪粪处理的活性铝存在显著性差异。

就添加不同种类的有机物料黄壤络合铝含量变化趋势而言(图 5),在整个培养过程中,风化煤、泥炭和玉米秸秆处理的络合铝含量变化趋势与对照相接近,呈先升高后降低的

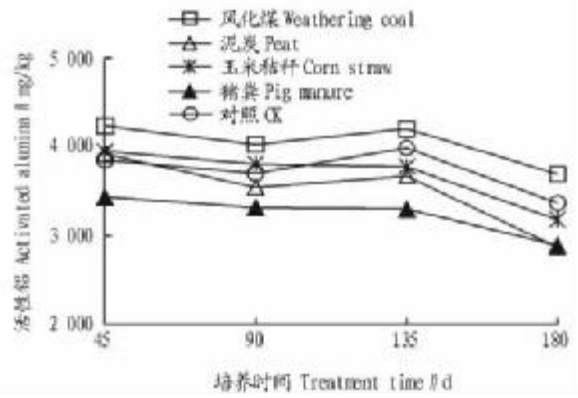


图 4 添加不同种类有机物料土壤活性铝含量的动态变化  
Fig.4 Change of the content of activated alumina in yellow soil treated with different organic matters

趋势;猪粪处理土壤的络合铝含量变化在 90、135 d 时与对照相同,在培养结束时,呈升高趋势。对不同种类有机物料处理络合铝含量进行方差分析表明,不同种类有机物料处理对土壤络合铝含量的影响无差异 ( $F = 0.766 < F_{0.05}$ )。

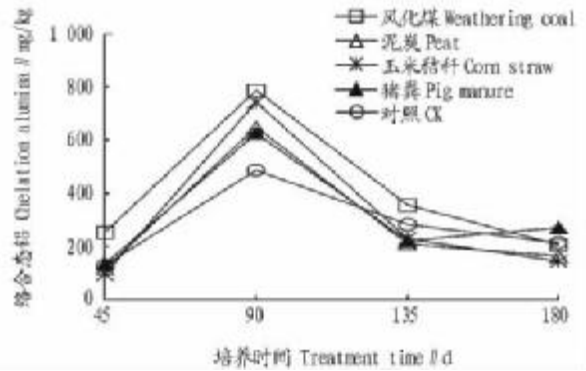


图 5 添加不同种类有机物料土壤络合态铝含量的动态变化  
Fig.5 Change of the content of chelation alumina in yellow soil treated with different organic matters

2.2 有机物料对土壤外源铜有效性的影响 由表 4 可知,泥炭处理在 45 d 时有效铜含量与对照相比大幅降低,风化煤处理接近于对照,而玉米秸秆和猪粪处理均高于对照;之后在 90 d 时各处理有效铜含量大幅降低,且均低于对照;在 135、180 d 时各有机物料处理的有效铜含量仍在降低,只是变化趋于平缓,且均低于对照。说明有机物料的加入降低了土壤外源铜的活性,并随着时间的增长表现得更为突出。

表 4 不同种类有机物料处理有效铜含量及变化幅度

Table 4 Content and change latitude of available copper in yellow soil under different treatments mg/kg

有机物料 Organic matters	培养时间 Culturing time			
	45 d	90 d	135 d	180 d
对照	112.5	96.5	91.0	91.0
风化煤	113.0 (0.4)	91.0 (-5.7)	90.0 (-1.1)	85.5 (-6.0)
泥炭	94.0 (-16.4)	88.0 (-8.8)	84.0 (-7.7)	81.0 (-11.0)
玉米秸秆	124.0 (9.8)	89.0 (-7.8)	87.0 (-4.4)	82.0 (-9.9)
猪粪	118.0 (4.9)	92.0 (-4.7)	86.5 (-4.9)	82.0 (-9.9)

注:括号内数据表示与对照相比较的变化幅度。

Note: Data in the parentheses indicate variation range compared with CK.

培养试验表明,有机物料的加入降低了土壤铜的有效

性,且泥炭和风化煤的影响强于猪粪和玉米秸秆。这一结果与有机物料对土壤铜形态的影响有关。而重金属的形态与土壤的性质密切相关,土壤类型、氧化物含量、有机质含量、pH 值等的差异及变化都会引起重金属在土壤中存在形态的差异和改变。4 种有机物料的加入对土壤 pH 值、活性铁和络合铁的含量影响显著,故土壤外源铜的形态及有效性也会发生明显的变化。

土壤氧化物的活化有利于提高氧化物的表面活性,增加氧化物对重金属离子的专性吸附,从而改变重金属的形态<sup>[9]</sup>。该培养试验中,4 种有机物料的加入都使土壤活性铁、络合铁含量升高,促进了土壤氧化物的活化,从而使土壤氧化物对铜离子的吸附作用增强,可进一步说明添加有机物料引起的土壤性质的这一变化,促进了部分外源铜向无定形铁结合态转化。这与张杨珠等<sup>[10]</sup>和陈建斌等<sup>[11]</sup>的试验结果相一致。笔者的试验中,猪粪和玉米秸秆对土壤铁形态影响更显著,所以二者对外源铜向无定形铁结合态转化的促进作用亦大于泥炭和风化煤的作用。而泥炭和风化煤对土壤外源铜有效性的影响强于猪粪和玉米秸秆处理,说明二者不仅促进了外源铜向无定形铁结合态铜的转化,还促进了外源铜向其他有效性更低的铜形态的转化。

### 3 结论

(1) 猪粪和玉米秸秆处理使黄壤 pH 值升高,但随着培养时间的延长这种影响作用减弱。泥炭和风化煤处理对土壤 pH 值影响不大。

(2) 培养过程中铁铝氧化物的变化情况和多重比较分析显示,各有机物料的加入均使土壤活性铁和络合铁含量显著增高,且玉米秸秆和猪粪处理对土壤活性铁含量的影响更为突出,并表现为先升后降;对活性铝和络合铝的影响不显著,但风化煤处理与泥炭和猪粪处理间的活性铝含量变化存在显著性差异。

(3) 培养试验表明,有机物料的加入降低了土壤外源铜的有效性,并随时间的增长表现得更为突出,且泥炭和风化煤的影响强于猪粪和玉米秸秆。

### 参考文献

- [1] 于天仁,陈志诚.土壤发生中的化学过程[M].北京:科学出版社,1990:74-75,455-456.
- [2] 于天仁,季国亮,丁昌璞.可变电荷土壤的电化学[M].北京:科学出版社,1996:311.
- [3] 于天仁.土壤化学原理[M].北京:科学出版社,1987:96-97,344.
- [4] 于天仁.水稻土的物理化学[M].北京:科学出版社,1983:284.
- [5] 川口桂三郎.水田土壤学[M].北京:农业出版社,1985:78-85.
- [6] 孔维屏.土壤中铜的形态及转化的研究概况[J].土壤学进展,1987,15(6):13-20.
- [7] 鲁如坤.土壤农业化学分析方法[M].北京:中国农业科技出版社,2000:212.
- [8] XIONG L M. Plant materials affect cadmium adsorption by soil [J]. Agrbiological Research,1994,47:160-167.
- [9] 陈怀满.土壤中化学物质的行为与环境质量[M].北京:科学出版社,2002:474.
- [10] 张杨珠,刘学军.耕型红壤和红壤性水稻土铜的化学行为及施铜效应研究(II)[J].湖南农业大学学报,1999,25(4):296-299.
- [11] 陈建斌,高山.有机物料对土壤中外源铜形态及土壤化学性质的影响[J].农业环境保护,2000,19(1):38-40.

(上接第 2610 页)

明显差异,而蒜头横径和单头蒜重比对照显著增加,蒜头横径比对照增加 13.5%,单头蒜重比对照增加 21.2%。

表 3 海藻肥对大蒜产量及部分生理生化指标的影响

Table 3 Effects of algae fertilizer on yield and some physiological-biochemical index of garlic

处理 Treatment	产量 kg Yield	蒜头纵 径//cm Garlic longitudinal diameter	蒜头横径 cm Garlic transverse diameter	单头蒜 瓣数//个 Single garlic number	单头蒜 重//g Single garlic weight
对照(CK)	107.5 b	4.1 a	3.7 b	6.1 a	19.8 b
海藻肥 Algae fertilizer	129.0 a	4.0 a	4.2 a	6.9 a	24.0 a

### 3 结论与讨论

已有研究表明,海藻肥可使马铃薯、玉米、小麦等作物增产 10%~30%<sup>[3]</sup>。海藻液体肥在国外被广泛用作花卉、果树、农作物及草坪等的肥料,该肥料具有促进作物根系发育,提高作物光合效率,促进作物根系和主茎生长,提高作物产量和品质,增强作物对不良环境的抵抗能力,促进果实早熟等优点<sup>[4]</sup>。在该试验中,将海藻肥原液稀释 500 倍喷洒在菠菜、黄瓜的叶片上可显著改善其生长状况,使叶面积增大,光

合能力增强,产量增加。海藻肥处理未提高叶片叶绿素含量(SPAD 读数),分析其原因可能是由于叶面积增大稀释了叶绿素浓度的缘故。施用海藻肥可显著提高菠菜 Vc 及可溶性糖含量,改善菠菜品质。喷施海藻叶面肥也显著提高了大蒜的产量,使其较对照增产 20%;大蒜蒜头横径和单头蒜重也明显增加。海藻肥能提高蔬菜产量、改善蔬菜品质的原因,可能是由于该肥料中含有陆生植物生长所必需的碘、钾、钠、钙、镁、镉等矿物质以及锰、铜、锌、铁、硼、铜等微量元素。此外,该肥料中还含有多种天然植物生长调节剂(植物生长素、细胞分裂素、赤霉素、脱落酸、乙烯、甜菜碱等),这些生理活性物质可参与植物体内有机和无机物的运输,促进植物对营养物质的吸收,同时可刺激植物产生非特异性活性因子,调节植物内源激素平衡,对植物生长发育具有重要的调节作用。

### 参考文献

- [1] 钟宝龙.海藻类肥料研究及其在几种农作物上的应用效果[J].上海农业科技,2003(5):45-46.
- [2] 陶龙红,王友好,房传胜.新型海藻叶面肥在作物上的应用效果[J].安徽农业科学,2006,34(15):3755-3756.
- [3] 秦青,张文举,张涛.海藻有机肥的研究进展[J].中国农学通报,2001,17(1):46-49.
- [4] 陈秋雪,苏壮.新型肥料——海藻肥[J].土壤肥料,2006(2):41.