

# 长期施肥对棕壤铁形态及其有效性的影响

刘侯俊, 陈红娜, 王俊梅, 周崇峻, 刘小虎, 杨劲峰, 韩晓日\*  
(沈阳农业大学土地与环境学院/农业部东北玉米营养与施肥科学观测实验站, 辽宁沈阳 110866)

**摘要:** 【目的】利用沈阳农业大学棕壤肥料长期定位试验, 研究不同施肥处理对耕层土壤酸碱度 (pH)、氧化还原电位 (Eh) 和有机质的影响, 探讨不同施肥条件下土壤游离态氧化铁、无定形氧化铁、亚铁总量和有效铁含量的变化以及与 pH、Eh 和有机质的关系。【方法】本文选取试验处理为 CK (不施肥)、N (氮肥)、NP (氮磷肥配施)、NPK (氮磷钾肥配施)、M (有机肥)、MN (有机肥与氮肥配施)、MNP (有机肥与氮磷肥配施)、MNPk (有机肥与氮磷钾肥配施)。在 2014 年大豆收获期, 采集了不同施肥处理 0—20 cm 耕层土壤样品, 分析了土壤 pH、Eh、有机质含量以及游离态氧化铁、无定形氧化铁、亚铁和有效铁含量。【结果】与 1979 年原始土壤相比, 所有处理土壤 pH 显著降低了 0.6~1.4 个单位。不施肥处理土壤有机质下降了 11.5%, 化肥处理有机质略有下降, 而有有机肥处理有机质含量显著增加。所有处理有效铁含量显著增加, 化肥有机肥配施增加幅度更大; 与 2014 年不施肥处理相比, 施用氮肥处理土壤 pH 最低, 而氮肥配施磷、钾和有机肥中的一种或几种 pH 又有所上升, 其中配施有机肥效果最明显; 施用化肥处理土壤 Eh 增加, 而施用有机肥处理 Eh 则下降。施用化肥土壤游离态氧化铁和有效铁含量增加, 亚铁含量下降, 而施用有机肥土壤游离态氧化铁降低, 亚铁总量及有效铁含量增加。【结论】经过长期耕作和施肥, 土壤 pH 显著下降, 有效铁含量显著增加。长期不施肥土壤有机质显著下降。施用氮肥土壤酸化趋势明显, 磷、钾和有机肥配施能够缓解氮肥引起的酸化现象。施用有机肥显著降低土壤氧化还原电位, 有利于氧化态铁向还原态铁转化, 更有利于增加土壤有效性铁的含量。

**关键词:** 铁形态; 土壤 pH; 土壤 Eh; 有机质; 长期定位试验

## Effects of long-term fertilization on iron fraction and availability in brown soil

LIU Hou-jun, CHEN Hong-na, WANG Jun-mei, ZHOU Chong-jun, LIU Xiao-hu, YANG Jin-feng, HAN Xiao-ri\*  
(College of Land and Environment, Shenyang Agricultural University/Monitoring and Experimental Station of Corn Nutrition and Fertilization in Northeast Region, Ministry of Agriculture, Shenyang 110866, China)

**Abstract:** 【Objectives】The study was designed to explore the influences of long-term fertilization on soil pH, Eh, and organic matter based on the long-term fertilization experiment in Shenyang Agricultural University. The study also aimed to investigate variations of free iron oxide, amorphous iron oxide, total ferrous iron, and available iron in soil under different fertilizer treatments, and to find the relationships between different iron fractions and pH, Eh and organic matter. 【Methods】The treatments selected in the experiment were CK (no fertilizer), N (nitrogen fertilizer), NP (nitrogen + phosphorus fertilizers), NPK (nitrogen + phosphorus + potassium fertilizers), M (organic fertilizer), MN (organic fertilizer + nitrogen fertilizer), MNP (organic fertilizer + nitrogen + phosphorus fertilizers) and MNPk (organic fertilizer + nitrogen + phosphorus + potassium fertilizers). Soil samples were collected from 0–20 cm top soil in different fertilization plots at the harvest of soybean in 2014. We determined soil pH, Eh, and organic matter, and the contents of free iron oxide, amorphous iron oxide, total ferrous iron, and available iron in these samples. 【Results】Compared to that in original soil in 1979, the present soil pH values for all treatments were significantly decreased by 0.6–1.4 units. The contents of soil organic matter were decreased by 11.5% in the no fertilizer treatment (CK), slightly

收稿日期: 2016-03-15 接受日期: 2016-06-24

基金项目: 国家自然科学基金 (31471940); 农业部植物营养与肥料学科群开放基金 (2014-02) 资助。

作者简介: 刘侯俊 (1976—), 女, 山西方山县人, 博士, 副教授, 主要从事植物营养生理研究。E-mail: liuhoujun\_0@163.com

\* 通信作者 E-mail: hanxiaori@163.com

decreased in the chemical fertilizer treatments, and significantly increased in the organic fertilizer treatments. The contents of available Fe for all treatments were markedly increased, and most notably for the chemical and organic fertilizers co-used treatments. Compared to that in the CK in 2014, the soil pH was the lowest in the N fertilizer treatment, but raised again when the P, K and/or organic fertilizers were co-used, and most notably when the organic fertilizer was used in soil. The soil Eh values were increased in the chemical fertilizer treatments, while the values were decreased in the organic fertilizer treatments. The contents of free iron oxide and available iron were increased and the contents of total ferrous iron were decreased in the chemical fertilizer treatments. The contents of free iron oxide were decreased and the contents of total ferrous iron and available iron were increased in the organic fertilizer treatments. [ **Conclusions** ] The long-term fertilization can cause a significant decrease of soil pH and significant increase of available iron. The long-term no fertilization can cause a significant decrease of soil organic matter content. The use of single N fertilizers will lead to vital decline of soil pH, but will not when combined with the phosphorus, potassium and/or organic fertilizers. The use of organic fertilizers will induce the decrease of soil Eh, benefit the transformation of oxide iron to ferrous iron, which is further helpful for the increase of soil available iron.

**Key words:** iron fraction; soil pH; soil Eh; organic matter; long-term fertilization

铁元素是植物生长所必需的营养元素<sup>[1]</sup>, 在土壤中以多种形态存在<sup>[2]</sup>, 而对于植物而言, 能够被吸收利用的铁是有限的<sup>[3]</sup>。植物对铁的吸收利用与土壤中铁的存在形态密切相关<sup>[4]</sup>。土壤有效铁含量与土壤 pH 具有密切关系, 当 pH 下降时有效铁含量增加, 植物中铁含量也会随之增加<sup>[5]</sup>。但对于耕层土壤而言, pH 降低也可能导致土壤中部分有效铁向下层淋失, 从而使耕层土壤有效铁含量降低。导致土壤 pH 下降甚至酸化的原因分为自然因素和人为因素, 但土壤自然酸化的速度是极其缓慢的, 施肥和耕作等农业活动是土壤酸化的主要原因<sup>[6]</sup>, 尤其是长期施肥对土壤 pH 的影响很大。有学者认为, 长期施氮肥是使土壤 pH 下降的一个主要原因<sup>[7]</sup>, 施有机肥可以改善土壤酸化<sup>[8]</sup>。土壤酸化对土壤肥力、养分循环和土壤生物都有一定的负面影响<sup>[9]</sup>。

土壤氧化还原电位也是土壤铁形态变化的一个重要影响因素<sup>[10]</sup>, 而其本身又受土壤中氧化还原物质、土壤通气状况、土壤酸碱度和土壤有机质等多种因素影响<sup>[11]</sup>。近年来, 氧化还原电位与铁形态关系的研究大多是针对水稻土进行的, 因为水稻土经常处于淹水还原排水氧化交替进行的状态, 氧化还原电位变化比较剧烈<sup>[12-14]</sup>, 所以成为众多学者的研究焦点。然而, 针对旱田土壤的研究却不多, 针对长期定位施肥土壤进行的研究更少。

近些年来针对施肥对土壤中微量元素形态影响的研究逐渐增加<sup>[15-16]</sup>。大多数学者研究铁形态时都是利用 BCR 连续提取法测得土壤中有效铁的各种形态<sup>[17-19]</sup>, 而有学者认为土壤中铁有效性的研究应多考虑铁的

氧化还原反应<sup>[20]</sup>。所以本研究中, 游离态氧化铁和无定形态氧化铁首先被选择为重要的测定项目, 这是因为这两种氧化铁与土壤氧化还原反应密切相关, 而且还是土壤结构体胶结物质, 具有一定的活性, 不仅对环境有很大的影响, 对植物营养也具有深远的意义<sup>[21]</sup>。另外, 土壤中的亚铁总量也被选为研究的重要指标, 因为亚铁总量不仅与土壤中的氧化还原状况有关<sup>[22]</sup>, 而且还受施肥方式的影响, 并且其中能够被植物吸收利用的那部分亚铁与有效铁也有一定的相关性<sup>[23]</sup>。

沈阳农业大学棕壤肥料长期定位试验, 从 1979 年到 2014 年已经有 36 年的历史。试验设置氮肥单施、有机肥单施、氮磷钾化肥配施和有机化肥配施等处理。长期不同施肥条件下, 土壤的酸碱性、氧化还原状态以及有机质含量等可能发生了很大变化, 由此对土壤中铁的形态及其有效性也产生深远的影响。本文旨在研究长期不同施肥条件下, 土壤 pH、Eh 和有机质含量的变化, 在此基础上探讨土壤游离态氧化铁、无定形氧化铁、亚铁总量、有效铁与 pH、Eh 以及有机质含量的关系。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验地概况

供试土样采自沈阳农业大学棕壤肥料长期定位试验地(北纬 40°48'、东经 123°33'), 该地从 1979 年开始布置有机肥和化肥不同配比试验, 土壤为黄土母质上发育的粉壤质耕型棕壤, 是松辽平原南部农

业生产的主要土壤类型。本地区属于温带湿润-半湿润季风气候, 年降水量 574~684 mm, 平均气温 7.0~8.1℃, 10℃ 以上积温 3300~3400℃, 无霜期 147~164 d, 全生育期 130~150 d。试验采用玉米-玉米-大豆轮作体系<sup>[17]</sup>。1979 年测定的供试土壤基本理化性状如下: pH 6.5、容重 1.177 g/cm<sup>3</sup>、有机质 15.9 g/kg、全氮 0.8 g/kg、全磷 0.38 g/kg、全钾 21.1 g/kg、有效氮 105.5 mg/kg、有效磷 6.5 mg/kg、速效钾 97.9 mg/kg、全铁 16.22 g/kg、有效铁 49.8 mg/kg。

### 1.2 试验设计及采样

试验采用裂区设计, 分为 3 个区组, 共 18 个施肥处理, 小区面积为 160 m<sup>2</sup>。本研究选取其中 8 个处理: CK、N、NP、NPK、M、MN、MNP 和 MNPK, 其中 CK 为对照, M 为有机肥。有机肥为腐熟的猪厩肥(有机质平均含量 119.6 g/kg、N 5.6 g/kg、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 8.3 g/kg、K<sub>2</sub>O 10.9 g/kg)。化肥采用普通尿素、过磷酸钙和硫酸钾。种植大豆年份的施氮量为 N 30 kg/hm<sup>2</sup>, 施磷量为 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 90 kg/hm<sup>2</sup>, 施钾量为 K<sub>2</sub>O 90 kg/hm<sup>2</sup>; 种植玉米年份的施氮量为 N 120 kg/hm<sup>2</sup>, 施磷量为 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 60 kg/hm<sup>2</sup>, 施钾量为 K<sub>2</sub>O 30~60 kg/hm<sup>2</sup>。有机肥施用量为 27 t/(hm<sup>2</sup>·a)。

土壤样本采集在 2014 年(施肥 36 年)秋季大豆收获后进行, 取样深度为 0—20 cm。

### 1.3 分析测定方法

土壤 pH 用原位 pH 计在试验田中原位测定; 土壤 Eh 用原位氧化还原电位仪在试验田中原位测定; 土壤有机质利用元素分析仪直接测定。

土壤中游离态氧化铁用连二亚硫酸钠-柠檬酸钠-重碳酸钠提取, 土壤中无定形氧化铁用 H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 提取, 土壤亚铁总量用硫酸铝提取, 土壤有效铁用 DTPA 溶液浸提, 所有提取液中的铁用 ICP-MS 测定。

### 1.4 数据分析

采用 Microsoft Excel 2015 进行数据计算, SPSS19.0 统计软件进行方差分析和显著性分析。

## 2 结果与分析

### 2.1 长期不同施肥对土壤 pH、Eh 和有机质含量的影响

从表 1 可以看出, 长期不施肥和单独施用有机肥处理, 土壤 pH 值差异不显著, 都在 5.9 左右; 长期单独施用氮肥处理, 土壤 pH 值最低, 为 5.08, 比不施肥处理低 13.9%, 说明长期单独施氮肥土壤酸度

表 1 不同处理耕层土壤 pH, Eh 以及有机质含量  
Table 1 Values of soil pH, Eh and organic matter under different treatments

处理 Treatment	pH	Eh (mV)	有机质 OM (g/kg)
CK	5.90 ± 0.014 ab	268.40 ± 8.626 c	13.90 ± 0.02 h
N	5.08 ± 0.035 f	289.65 ± 11.737 b	14.84 ± 0.08 g
NP	5.21 ± 0.007 e	287.90 ± 51.830 b	15.39 ± 0.07 e
NPK	5.52 ± 0.021 c	327.75 ± 16.617 a	15.21 ± 0.00 f
M	5.96 ± 0.063 a	258.95 ± 1.767 cd	19.24 ± 0.02 b
MN	5.39 ± 0.014 d	247.15 ± 6.717 d	18.10 ± 0.00 d
MNP	5.45 ± 0.007 cd	272.20 ± 15.344 c	18.27 ± 0.06 c
MNPK	5.81 ± 0.021 b	251.00 ± 5.656 d	20.73 ± 0.07 a

注 (Note): 同列数值后不同字母表示处理间差异达 5% 显著水平 Values followed by different letters in a column are significantly different between the treatments at the 5% level.

明显增加。磷肥与氮肥配施和磷钾肥与氮肥配施土壤 pH 分别为 5.21 和 5.52, 较单施氮肥的处理分别高出 2.5% 和 8.0%。说明增施磷肥或磷钾肥能显著缓解氮肥导致的土壤 pH 下降。无论是在氮肥, 氮磷肥还是氮磷钾肥的基础上平衡施用有机肥, 土壤的 pH 都相应的升高, 且达到显著水平。说明增施有机肥能进一步缓解氮肥导致的土壤 pH 下降。磷、钾肥、有机肥和氮肥平衡施用的情况下, 植物吸收阴阳离子趋于平衡, 植物吸收阴离子, 例如 HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 和 H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>, 分泌 OH<sup>-</sup>, 可以中和一部分 H<sup>+</sup>。另外, 施入土壤的磷肥通过水解作用也可以产生 HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 和 H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>, 它们形成酸碱缓冲体系也可以消除一部分 H<sup>+</sup>。除此之外, 有机肥的负电荷基团也可以吸附 H<sup>+</sup> 离子, 使得土壤溶液中 H<sup>+</sup> 浓度下降, pH 随之增加。与 1979 年原始土壤相比, 36 年以后所有处理土壤 pH 都有明显下降。其中不施肥 CK 处理和单独施用有机肥处理 pH 下降的幅度最小, 下降了大约 0.6 个单位。单独施用氮肥处理下降幅度最大, 下降了约 1.4 个单位。

土壤 Eh 主要受土壤水分、通气性、有机质和酸碱性等因素的影响。旱地长期不同施肥处理对土壤 Eh 的影响主要因为施肥改变了土壤的通气性、酸碱度和有机质含量而产生。由表 1 可以看出, 施用化肥的处理土壤 Eh 比化肥有机肥配施的处理高, 尤其氮磷钾同时施用的处理 Eh 显著高于其他处理, 这与张蕾等的研究结果一致<sup>[24]</sup>。一方面因为有机肥中有一些可以利用有机质的微生物, 它们的活动消耗了一

定的氧气, 使土壤 Eh 降低, 另一方面有机质作为电子转移能量的供给体, 参与并影响着氧化还原反应, 在同样的条件下, 有机质含量高的土壤还原强度就高<sup>[25]</sup>, 土壤 Eh 就低。

由表 1 可以看出, 化肥有机肥配施的处理土壤有机质含量显著高于只施用化肥的处理, 且无论是只施用化肥还是化肥和有机肥配施处理, 土壤有机质含量都要高于不施肥的空白处理。这是因为, 与不施肥处理相比, 施肥能促进植物生长, 从而产生更多生物量, 这些生物质尤其是大量根系, 残存在土壤中, 能够转化为土壤有机质。因此尽管只施用化肥土壤有机质含量都高于不施肥处理, 配施有机肥后这种效果更加明显。与 1979 年原始土壤(有机质 15.7 g/kg) 相比, 不施肥处理土壤有机质明显下降, 下降了 11.46%。所有化肥处理有机质含量略有下降, N、NP、NPK 分别下降了 5.5%、2.0%、3.1%。所有有机肥处理有机质含量则明显增加, 增加幅度为 13.3%~24.3%。

## 2.2 长期不同施肥对土壤中各形态铁及氧化铁活化度的影响

从表 2 可以看出, 与不施肥 CK 处理相比, 施用化肥的 N、NP、NPK 处理, 土壤游离态氧化铁含量都有不同程度的增加, 分别增加了 2.8%、7.4%、0.1%。增施有机肥的处理 M、MN、MNP、MNPK 土壤游离氧化铁含量却有所降低, 分别降低了 5.9%、2.3%、9.4%、6.5%。这是因为施用有机肥后土壤氧化还原电位 Eh 降低, 氧化铁被还原的程度高, 所以氧化铁含量降低。

无定形态氧化铁与游离态氧化铁出现不同的规律。与不施肥 CK 处理相比, 所有施肥处理, 土壤无定形态氧化铁含量都有不同程度的增加, 增加幅度分别为 N 7.1%、NP 12.4%、NPK 0.2%、M 24.1%、MN 12.0%、MNP 20.3%、MNPK 12.7%。且增施有机肥的处理增加幅度更大, 这是因为施有机肥的处理有机质含量较高, 有机质分解使部分游离态氧化铁分解成水溶性铁, 而再经过水解产生无定形态氧化铁<sup>[26]</sup>, 这也说明长期施有机肥可以使氧化铁活化。

氧化铁的活化度是无定形态氧化铁与游离氧化铁的比值<sup>[27]</sup>, 因为氧化铁活化后不仅可以吸收土壤中的有害的重金属, 而且还可以改变土壤养分的有效性<sup>[28]</sup>, 所以对其研究具有一定的意义。由表 2 可以看出, 有机肥区的氧化铁活化度要高于化肥区的氧化铁的活化度, 这说明施用有机肥可以提高土壤氧化铁的活化度。这与之前蔡妙珍等和陈家坊等的研究结果一致<sup>[21,28]</sup>。这是因为有机肥区有机质含量要比化肥区高, 一方面有机质分解有助于无定形态氧化铁的形成, 另一方面, 有机质能够抑制晶质氧化铁的形成<sup>[29-30]</sup>。对于化肥区, 虽然化肥区的 pH 比有机肥区的 pH 普遍低, 但其土壤的活化度仍然没有有机肥区的氧化铁活化度高, 这进一步说明土壤有机质含量对土壤氧化铁活化度的影响要比 pH 对土壤氧化铁活化度的影响大。

表 2 表明, 与不施肥处理相比, 施用化肥的 N、NP、NPK 处理, 土壤亚铁总量均显著下降, 分别下降了 17.2%、16.4%、28.0%。增施有机肥的处理, M 和 MNPK 处理土壤中的亚铁总量显著升高,

表 2 不同处理耕层土壤各形态铁的含量以及氧化铁活化度

Table 2 Contents of soil Fe and activities of iron oxide under different treatments

处理 Treatment	游离态氧化铁 Free iron oxide (mg/kg)	无定形态氧化铁 Amorphous iron oxide (mg/kg)	氧化铁活化度 Activity of iron oxide (%)	亚铁总量 Content of ferrous (mg/kg)	有效铁 Available iron (mg/kg)
CK	10723.6 ± 60.30 c	2735.38 ± 173.85 d	25.51 ± 1.76 c	74.82 ± 0.05 c	63.65 ± 1.22 g
N	11019.0 ± 79.42 b	2929.39 ± 48.04 cd	26.68 ± 0.69 c	61.96 ± 0.63 e	91.73 ± 2.43 de
NP	11519.8 ± 28.16 a	3073.22 ± 85.98 bc	26.59 ± 0.25 c	61.90 ± 0.49 e	95.23 ± 3.86 d
NPK	10734.8 ± 116.63 c	2740.51 ± 124.97 d	25.52 ± 0.89 c	53.91 ± 4.83 f	85.70 ± 0.35 e
M	10094.7 ± 132.15 e	3394.01 ± 38.65 a	33.63 ± 0.83 a	123.87 ± 3.71 a	146.37 ± 5.21 a
MN	10473.3 ± 162.51 d	3064.56 ± 73.83 bc	29.26 ± 0.25 b	67.91 ± 0.93 d	126.12 ± 4.23 c
MNP	9711.2 ± 121.77 f	3290.27 ± 44.11 ab	33.88 ± 0.88 a	72.78 ± 1.40 cd	123.59 ± 1.27 c
MNPK	10022.0 ± 52.00 e	3082.46 ± 99.00 cd	30.76 ± 0.83 b	83.41 ± 2.27 b	136.43 ± 3.18 b

注 (Note): 同列数值后不同字母表示处理间差异达 5% 显著水平 Values followed by different letters in a column are significantly different between the treatments at the 5% level.

升高幅度分别为 65.6%、11.5%。有机肥区比化肥区普遍高，这是因为施有机肥的处理有机质含量比较高，而有机质的分解产物直接为土壤提供丰富的有机还原性物质<sup>[31]</sup>，同时它作为主要的电子来源，使土壤氧化铁还原成亚铁。

对于有效铁而言，与不施肥 CK 处理相比，所有施肥处理，土壤有效铁含量都有不同程度的增加，增加幅度分别为 N 44.1%、NP 50.4%、NPK 34.6%，M 130.0%、MN 98.2%、MNP 94.2%、MNPK 114.3%，且增施有机肥的处理增加幅度更大(表 2)。如前所述，有机肥区土壤 Eh 下降，利于氧化态铁向还原态铁转化，而有效铁也是还原态铁的重要部分。另外，施用有机肥也可携带有机物质和铁离子进入土壤。有学者认为土壤有效铁与土壤有机质呈正相关<sup>[32]</sup>。有机肥还可以将一些有机酸和微生物带入土壤，加之有机肥也能刺激土壤中原有微生物活动，这些因素都可以促进难溶性铁向有效性铁转化。另外，对于化肥区来说，长期施用化肥使得土壤酸化，耕层土壤的有效铁向下层淋失，所以表层土壤有效铁含量相对有机肥区有所降低<sup>[33]</sup>。与 1979 年原始土壤 (49.8 mg/kg) 相比，所有处理土壤有效铁含量都显著增加，其中不施肥处理增加幅度最小，为 21.8%。一方面是因为所有处理土壤 pH 比 36 年前都有所下降；另一方面是因为植物长期生长，分泌大量有机酸，而且根际微生物活动也比较活跃，它们也可以分泌一些酸性物质，由此活化了土壤中难溶的铁，将其变为有效铁。

### 2.3 耕层土壤各形态铁与土壤 pH、Eh、有机质及氧化铁活化度的相关性

由表 3 可以看出，有效铁含量与土壤 pH、土壤 Eh 相关性不显著，与氧化铁活化度呈极显著正相关，与有机质呈极显著正相关。游离态氧化铁与土壤 pH 呈负相关，与有机质呈极显著负相关。无定形氧化铁与 pH 呈极显著正相关，与有机质呈显著正相关。亚铁总量与土壤 pH 呈极显著正相关，与土壤氧化铁活化度呈极显著正相关，与土壤有机质呈极显著正相关。

## 3 讨论

长期施用氮肥导致土壤酸度增加的现象早有报道，张新明等<sup>[34]</sup>和孙好<sup>[35]</sup>的研究表明，施用氮肥使耕层土壤的 pH 值显著下降。也有学者研究表明土壤长期施用氮磷钾肥尤其是氮肥，会导致土壤的酸缓冲

表 3 土壤各形态铁与 pH、Eh、有机质及氧化铁活化度之间的相关系数 (r)

Table 3 Correlation coefficients (r) between the contents of various Fe and pH, Eh, organic matter and activity of iron oxide

铁形态 Fraction of Fe	pH	Eh	有机质 OM	氧化铁活化度 Activity of iron oxide
游离氧化铁 Free iron oxide	-0.436	0.065	-0.747**	-0.808**
无定形氧化铁 Amorphous iron	0.703**	-0.422	0.706**	0.916**
亚铁总量 Content of ferrous	0.755**	-0.422	0.636**	0.707**
有效铁 Available iron	0.006	-0.174	0.633**	0.707**

注 (Note): \*\*— $P < 0.01$ .

能力下降，使土壤酸化<sup>[36]</sup>。张晓玲<sup>[37]</sup>对土壤酸化成因的结果表明，氮的输入是产生土壤酸化的重要原因，这主要与氮循环过程中产生大量的氢离子有关，如植物吸收同化铵的过程中产生氢离子，铵离子的硝化过程中也产生氢离子，这些氢离子与肥料及土壤中的酸根离子结合，形成硫酸、盐酸等强酸，这是导致土壤酸化的直接原因。另外，硝酸根离子的积累和淋失也是土壤酸化的原因之一。氮磷钾与有机肥平衡施用能在一定程度上缓解氮肥导致的土壤酸化现象。有研究表明，磷钾肥或有机肥配施氮肥能够降低氮循环效应而缓解氮肥导致的土壤酸化现象<sup>[38, 39]</sup>。还有研究表明，有机肥配施化肥的土壤的酸化速率较氮磷钾肥显著降低<sup>[40]</sup>。一方面是因为有机质中碱性物质的输入避免了土壤中碱性物质的过度消耗，从而缓解酸化程度<sup>[41]</sup>，另一方面是因为有机肥分解释放碱性物质，或有机阴离子矿化为二氧化碳和水，消耗质子使土壤 pH 升高<sup>[33]</sup>。长期不同施肥引起土壤 pH 发生很大变化，一般认为，土壤 pH 越低，铁等微量元素的有效性越高<sup>[26, 42, 43]</sup>。本研究测定了衡量土壤 Fe 有效性的指标，即 DTPA 提取铁，与 1979 年的原始土样相比，所有处理土壤有效铁含量显著升高，这可能与所有处理土壤 pH 下降有关，也与植物生长分泌有机酸有关，2014 年是种植大豆年份，大豆本身是分泌有机酸最多的植物之一。但 2014 年不同处理土壤有效铁与土壤 pH 之间并没有相关关系(表 3)。这是由于本试验条件下，土壤 pH 下降主要由化肥引起，而土壤有效铁含量上升，主要受有机肥影响。大量施用有机肥使得土壤 Eh 下降，有利于难溶性铁向有效性铁转化(数据未发表)。

长期不同施肥也能引起土壤氧化还原电位 Eh 的变化, 与不施肥相比, 长期施用化肥的处理土壤 Eh 较高, 而施用有机肥的处理 Eh 却普遍低于不施肥和施化肥处理 (表 1)。如前所述施用有机肥之后微生物活动加剧, 消耗土壤中的氧, 同时有机肥参与氧化还原反应, 使得土壤 Eh 下降, 大部分学者的研究结果都表明, 施用有机肥的土壤 Eh 都有不同程度的降低<sup>[44]</sup>。张蕾等<sup>[24]</sup>研究结果表明, 施用有机肥能使土壤的氧化还原电位降低, 而施用化肥对土壤氧化电位的影响不明显<sup>[45]</sup>。土壤 Eh 变化直接影响到土壤中铁的形态及其转化, 化肥处理的土壤游离态氧化铁增加, 而有机肥处理游离态氧化铁降低 (表 2)。由此可见, Eh 越高越利于铁的氧化物形成, 而 Eh 越低则更利于氧化态铁向还原态铁转化。所以施用有机肥的处理土壤中亚铁含量高于不施肥处理, 而施用化肥的处理土壤中亚铁含量却低于不施肥处理。大量研究表明, 土壤有效铁主要是可被植物吸收利用的 Fe<sup>2+</sup> 离子<sup>[45]</sup>, 这部分铁是土壤亚铁总量的主要组成部分, 所以施用有机肥的处理, 土壤中有效铁含量也高于施用化肥和不施肥处理。增加的有效铁一部分可能来源于土壤中氧化铁的转化, 一部分可能是施用有机肥时带入土壤中的铁, 还有一部分是施用有机肥活化出来的铁。相关分析表明, Eh 与游离态氧化铁呈现正相关, 与无定形氧化铁、亚铁总量和有效铁呈负相关, 但未达到显著水平。

## 4 结论

经过 36 年的长期耕作和不同配比施肥, 土壤 pH 显著下降, 其中施用氮肥的处理土壤 pH 下降最明显, 而配施磷、钾肥或有机肥可以缓解施氮肥引起的土壤 pH 下降现象。施用有机肥还可以降低土壤 Eh, 利于土壤中氧化铁向还原态铁转化, 有利于增加土壤有效铁含量, 对改善植物的铁营养状况具有积极的作用, 因此农业生产中应积极提倡有机肥的施用。

### 参考文献:

- [1] 苏优, 杨立辉, 吕成文. 土壤中锰结核的研究进展[J]. 安徽农业科学, 2014, 42(21): 7017-7019.  
Su Y, Yang L H, Lv C W. Research advance of ferromanganese nodules in soil[J]. Journal of Anhui Agricultural Science, 2014, 42(21): 7017-7019.
- [2] 李云飞, 杨艳芳, 王娅娅, 等. 不同退耕年限下菜子湖湿地土壤铁形态变化[J]. 环境科学学报, 2015, 35(10): 3234-3241.  
Li Y F, Yang Y F, Wang Y Y, *et al.* Characteristics of soil iron forms in wetlands with restoration ages around the Caizi Lake[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2015, 35(10): 3234-3241.
- [3] 曹慧, 韩振海, 许雪峰, 等. 高等植物的铁营养[J]. 植物生理学通讯, 2002, 38(2): 180-186.  
Cao H, Han Z H, Xu X F, *et al.* Iron nutrition in higher plants[J]. Plant Physiology Communications, 2002, 38(2): 180-186.
- [4] 地里拜尔·苏里坦, 艾尼瓦尔·买买提, 蔺娟, 等. 土壤中铁锰的形态分布及其有效性研究[J]. 生态学杂志, 2006, 25(2): 155-160.  
Dilbar S, Mohammed M, Lin J, *et al.* Soil iron and manganese forms and their availability to plant[J]. Chinese Journal of Ecology, 2006, 25(2): 155-160.
- [5] 孟红旗. 长期施肥农田的土壤酸化特征与机制研究[D]. 陕西杨凌: 西北农林科技大学博士学位论文, 2013.  
Meng H Q. Character and mechanisms for soil acidification under long-term fertilization in Chinese crop lands[D]. Yangling, Shaanxi: PhD Dissertation of Northwest A&F University, 2013.
- [6] 文星, 吴海勇, 刘琼峰, 李明德. 农业生产中防治土壤酸化的研究进展[J]. 湖南农业科学, 2012, (9): 64-67.  
Wen X, Wu H Y, Liu Q F, Li M D. Advances in control of soil acidification in agricultural production[J]. Hunan Agricultural Sciences, 2012, (9): 64-67.
- [7] 张永春. 长期不同施肥对土壤酸化作用的影响研究[D]. 南京: 南京农业大学博士论文, 2012.  
Zhang Y C. Research of long term fertilization on soil acidification[D]. Nanjing: PhD Dissertation of Nanjing Agricultural University, 2012.
- [8] 蔡泽江, 孙楠, 王伯仁, 等. 长期施肥对红壤pH、作物产量及氮、磷、钾养分吸收的影响[J]. 植物营养与肥料学报, 2011, 17(1): 71-78.  
Cai Z J, Sun N, Wang B R, *et al.* Effects of long-term fertilization on pH of red soil, crop yields and uptakes of nitrogen, phosphorous and potassium[J]. Plant Nutrition and Fertilizer Science, 2011, 17(1): 71-78.
- [9] 徐仁扣. 土壤酸化及其调控研究进展[J]. 土壤, 2015, 47(2): 238-244.  
Xu R K. The advance in research of soil acidification regulation[J]. Soils, 2015, 47(2): 238-244.
- [10] 王文燕, 全向春, 何孟常, 等. Fe(III)微生物还原机理及其研究进展[J]. 环境污染与防治, 2006, 28(2): 116-120.  
Wang W Y, Quan X C, He M C, *et al.* Review on the mechanism and development of ferric iron microbial reduction[J]. Environment Pollution and Control, 2006, 28(2): 116-120.
- [11] 姜杰, 杨焱, 任谦, 等. 土壤腐殖质氧化还原电位及其相应电子转移能力分布[J]. 环境化学, 2015, 34(2): 219-224.  
Jiang J, Yang Z, Ren Q, *et al.* Distribution of soil humic acids redox potentials and corresponding electron transfer amounts[J]. Environmental Chemistry, 2015, 34(2): 219-224.
- [12] 保学明, 刘志光, 于天仁. 水稻土中氧化还原过程的研究-IX. 水溶态亚铁的存在形态[J]. 土壤学报, 1978, 15(2): 174-181.  
Bao X M, Liu Z G, Yu T R. Studies on oxidation-reduction processes in paddy soils-IX. The existent forms of water soluble ferrous[J]. Acta Pedologica Sinica, 1978, 15(2): 174-181.
- [13] 丁昌璞, 于天仁. 水稻土中氧化还原过程的研究-IV. 红壤性水稻土中铁锰的活动性[J]. 土壤学报, 1958, 6(2): 99-107.

- Ding C P, Yu T R. Studies on oxidation-reduction processes in paddy soils-IV. The activities of iron and manganese in paddy soils derived from red earth[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 1958, 6(2): 99-107.
- [14] 于天仁, 李松华. 水稻土中氧化还原过程的研究(I)影响氧化还原电位的条件[J]. *土壤学报*, 1957, 5(1): 97-109.
- Yu T R, Li S H. Studies on oxidation-reduction processes in paddy soils (I) The conditions influencing oxidation-reduction potential[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 1957, 5(1): 97-109.
- [15] 郎春燕, 林龙飞, 魏建军, 张鑫. 成都某地稻田水-土界面上铁形态的时空分布特征[J]. *西北农业学报*, 2013, 22(10): 171-175.
- Lang C Y, Lin L F, Wei J J, Zhang X. Spatial and temporal distribution of iron species at soil-water interface of rice paddy field in Chengdu[J]. *Acta Agriculturae Boreali-occidentalis Sinica*, 2013, 22(10): 171-175.
- [16] 潘晓峰, 阎百兴, 祝惠, 等. 三江平原水田灌溉-排水过程中铁形态变化及输出贡献[J]. *环境科学学报*, 2010, 30(5): 1087-1092.
- Pan X F, Yan B X, Zhu H, *et al.* Iron species and output flux in the agricultural irrigation-drainage system in the San Jiang plain[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2010, 30(5): 1087-1092.
- [17] 韩晓日, 袁程, 王月, 等. 长期定位施肥对土壤铜、锌形态转化及其空间分布的影响[J]. *水土保持学报*, 2011, 25(5): 140-143.
- Han X R, Yan C, Wang Y, *et al.* Effects of long-term located fertilization on the forms transformation and spatial distribution of Cu and Zn in soil[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2011, 25(5): 140-143.
- [18] 王美, 李书田, 马义兵, 等. 长期不同施肥措施对土壤铜、锌、镉形态及生物有效性的影响[J]. *农业环境科学学报*, 2014, 33(8): 1500-1510.
- Wang M, Li S T, Ma Y B, *et al.* Influence of different long-term fertilization practices on fractionations and bioavailability of Cu, Zn and Cd in soils[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2014, 33(8): 1500-1510.
- [19] 袁程, 王月, 韩晓日, 等. 长期定位施肥对土壤铁、锰形态及剖面分布的影响[J]. *植物营养与肥料学报*, 2012, 18(1): 115-122.
- Yuan C, Wang Y, Han X R, *et al.* Effects of long-term fertilization on forms of Fe and Mn and their distributions in soil profiles[J]. *Plant Nutrition and Fertilizer Science*, 2012, 18(1): 115-122.
- [20] 童依平, 李继云. 北京地区石灰性土壤对锰的吸附[J]. *环境科学进展*, 1996, 4(5): 74-80.
- Dong Y P, Li J Y. Adsorption of manganese on calcareous soils in Beijing[J]. *Advances in Environmental Science*, 1996, 4(5): 74-80.
- [21] 蔡妙珍, 邢承华. 土壤氧化铁的活化与环境意义[J]. *浙江师范大学学报*, 2004, 27(3): 279-282.
- Cai M Z, Xing C H. The activation of iron oxide in soil and environmental significance[J]. *Journal of Zhejiang Normal University*, 2004, 27(3): 279-282.
- [22] 唐罗忠, 生原喜久雄, 户田浩人, 等. 湿地林土壤的 $Fe^{2+}$ 、Eh及pH值的变化[J]. *生态学报*, 2005, 25(1): 103-107.
- Tang L Z, Haibara K, Toda H, *et al.* Dynamics of ferrous iron, redox potential and pH of forested wetland soils[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2005, 25(1): 103-107.
- [23] 吴应光. 土壤溶液中亚铁沉淀的形成机理的研究[J]. *中南林学院学报*, 2000, 20(1): 56-60.
- Wu Y G. Study of the formative mechanism of ferrous precipitation in soil solution[J]. *Journal of Central-south Forestry University*, 2000, 20(1): 56-60.
- [24] 张蕾, 尹力初, 易亚男, 等. 红壤性水稻土Eh动态变化及其影响因素初探[J]. *中国土壤与肥料*, 2014, (5): 11-15.
- Zhang L, Yi L C, Yi Y N, *et al.* A preliminary study for the activity and the influence factors of Eh in red paddy soil[J]. *Soil and Fertilizer Sciences in China*, 2014, (5): 11-15.
- [25] 李金珠, 王旭刚, 袁雪红, 等. pH与石灰性水稻土铁氧化还原过程的关系[J]. *土壤学报*, 2014, 51(1): 143-149.
- Li J Z, Wang X G, Yan X H, *et al.* The relationship between pH and oxidation and reduction process in calcareous paddy soil[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2014, 51(1): 143-149.
- [26] 王丹. 不同植茶年限名山茶园土壤铁的分布特征及其有效性研究[D]. 四川: 四川农业大学硕士学位论文, 2013.
- Wang D. Study on the composition and phytoavailability of soil iron with different tea plantation age in Mingshan county[D]. Sichuan: MS Thesis of Sichuan Agricultural University, 2013.
- [27] 马毅杰, 陈家坊. 我国红壤中氧化铁形态及其特性和功能[J]. *土壤*, 1998, (1): 1-6.
- Ma Y J, Chen J F. The form, characteristic and function of iron oxide in red soil in China[J]. *Soils*, 1998, (1): 1-6.
- [28] 陈家坊, 何群, 邵宗臣. 土壤中氧化铁的活化过程的探讨[J]. *土壤学报*, 1983, 20(4): 387-393.
- Chen J F, He Q, Shao Z C. A discussion about the activation processes of iron oxide in soil[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 1983, 20(4): 387-393.
- [29] 徐德福, 黎成厚. 氧化铁和有机质对土壤有机无机复合状况的影响[J]. *贵州大学学报*, 2002, 21(6): 397-403.
- Xu D F, Li C H. The influence of iron oxide and organic matter on the organic-inorganic combination of soil[J]. *Journal of Guizhou University*, 2002, 21(6): 397-403.
- [30] 程月琴, 杨林章, 孔荔玺, 等. 植稻年限对土壤铁锰氧化物的影响[J]. *土壤学报*, 2008, 40(5): 784-791.
- Cheng Y Q, Yang L Z, Kong L X, *et al.* The influence of planting term on iron oxide and manganese oxide in soil[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2008, 40(5): 784-791.
- [31] 保学明, 刘志光, 吴均, 等. 水稻土中氧化还原过程的研究-VII. 亚铁的存在形态[J]. *土壤学报*, 1964, 3(3): 297-306.
- Bao X M, Liu Z G, Wu J, *et al.* Studies on oxidation-reduction processes in paddy soils-VII. The existence forms for ferrous[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 1964, 3(3): 297-306.
- [32] 周晓梅, 郭继勋, 赵匠. 松嫩平原羊草草地土壤植物间铁的动态研究[J]. *应用生态学报*, 2004, (12): 2250-2254.
- Zhou X M, Guo J X, Zhao J. A dynamic research for iron in plants in *Leymus chinensis* grassland soil in Songnen Plain[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2004, (12): 2250-2254.
- [33] 李燕婷, 白灯莎, 买买提艾力, 张福锁, 等. 酸性根际肥对石灰性土壤pH和铁有效性的影响研究[J]. *植物营养与肥料学报*, 2003, 9(3): 312-316.
- Li Y T, Bai D S, Zhang F S, *et al.* Effect of acidic rhizosphere fertilizer on the soil pH and Fe availability of calcareous soil[J]. *Plant Nutrition and Fertilizer Science*, 2003, 9(3): 312-316.

- [34] 张新明, 张俊平, 刘素萍, 等. 模拟酸雨对荔枝园土壤氮素迁移和土壤酸化的影响[J]. 水土保持学报, 2006, 20(6): 18–21.  
Zhang X M, Zhang J P, Liu S P, *et al.* A simulation of the influence of acid rain on nitrogen transport and soil acidification in the soil in orchards[J]. Journal of Soil and Water Conservation, 2006, 20(6): 18–21.
- [35] 孙好. 长期定位施肥对红壤肥力及作物的影响[D]. 福建: 福建农林大学硕士学位论文, 2009.  
Sun H. The influence of long-term located fertilization on crop and red soil fertility[D]. Fujian: MS Thesis of Fujian Agriculture and Forestry University, 2009
- [36] Meng H, Xu M, LÜ J, *et al.* Soil pH dynamics and nitrogen transformations under long-term chemical fertilization in four typical Chinese croplands[J]. Journal of Integrative Agriculture, 2013, 12(11): 2092–2102.
- [37] 张晓玲. 土壤酸化成因与改良管理技术研究[J]. 安徽农业科学, 2011, 39(35): 21729–21731.  
Zhang X L. A study of the causes of soil acidification and the technology of improvement and management[J]. Anhui Agricultural Sciences, 2011, 39(35): 21729–21731.
- [38] Chen D, Lan Z, Hu S, *et al.* Effects of nitrogen enrichment on belowground communities in grassland: Relative role of soil nitrogen availability vs. soil acidification[J]. Soil Biology and Biochemistry, 2015, 89: 99–108.
- [39] Yuan Z, Sun L, Fang Q, *et al.* Effect of nitrogen flow rate on structure and mechanical properties of Mo–Al–Si–N films prepared by direct current magnetron sputtering[J]. Thin Solid Films, 2015, 594: 18–23.
- [40] 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 H Q, Liu J, Xu M G, *et al.* The evolution of pH for plough layer soil of typical farm land under long-term fertilization in China[J]. Acta Pedologica Sinica, 2013, 50(6): 1109–1116.
- [41] 孟红旗, 吕家珑, 徐明岗, 等. 有机肥的碱度及其减缓土壤酸化的机制[J]. 植物营养与肥料学报, 2012, 18(5): 1153–1160.  
Meng H Q, Lv J L, Xu M G, *et al.* The alkalinity of organic fertilizer and its reduction mechanism for soil acidification[J]. Plant Nutrition and Fertilizer Science, 2012, 18(5): 1153–1160.
- [42] Gudmundsson T, Björnsson H, Thorvaldsson G. Organic carbon accumulation and pH changes in an Andic Gleysol under a long-term fertilizer experiment in Iceland[J]. Catena, 2004, 56(1–3): 213–224.
- [43] 杨丽娟, 李天来, 付时丰, 等. 长期施肥对菜田土壤微量元素有效性的影响[J]. 植物营养与肥料学报, 2006, 38(4): 549–553.  
Yang L J, Li T L, Fu S F, *et al.* Effects of long-term fertilization on availability of micro-elements in vegetable soil[J]. Plant Nutrition and Fertilizer Science, 2006, 38(4): 549–553.
- [44] 丁昌璞. 中国自然土壤、旱作土壤、水稻土的氧化还原状况和特点[J]. 土壤学报, 2008, 45(1): 66–75.  
Ding C P. The situation and characteristic of oxidation-reduction of natural soil, upland soil and paddy soil in China[J]. Acta Pedologica Sinica, 2008, 45(1): 66–75.
- [45] Yang J, Liu Y, Ye Z. Root-induced changes of pH, Eh, Fe(II) and fractions of Pb and Zn in rhizosphere soils of four wetland plants with different radial oxygen losses[J]. Pedosphere, 2012, 22(4): 518–527.