

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2017070801

周宇杰, 赵文, 罗春岩, 等. 有机肥对铅在土壤中形态分配的影响[J]. 环境化学, 2018, 37(3): 534-543.

ZHOU Yujie, ZHAO Wen, LUO Chunyan, et al. Effects of organic manure on Pb speciation in soil[J]. Environmental Chemistry, 2018, 37(3): 534-543.

有机肥对铅在土壤中形态分配的影响*

周宇杰^{1,2} 赵文¹ 罗春岩¹ 徐毓皎¹ 吴蔚东^{1**}

(1. 海南大学热带农林学院, 海口, 570228; 2. 海南大学热带作物种质资源保护与开发利用教育部重点实验室, 海口, 570228)

摘 要 为了解铅污染商品有机肥对培养土壤中铅形态的影响以及低铅含量有机肥对外源铅污染土壤中铅形态分配的影响, 在海南采集了 4 种商品有机肥样品, 进行有机肥与土壤铅污染的老化培养实验. 结果表明, 原土壤中重金属铅主要以交换态 (33.43%) 和残渣态 (30.03%) 存在, 随着海藻有机肥 (HK01) 和羊粪有机肥 (DF01) 施肥量的增加, 处理土壤中交换态铅的比例显著降低 ($P < 0.05$), 有机结合态从 9.56% 提高到 22.05%. 外源铅 ($250 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) 污染土壤中以交换态 (36.21%)、铁锰态 (27.03%) 和碳酸盐结合态铅 (23.54%) 为主; 随着有机肥料添加量的增大, 格瑞龙有机肥处理后, 污染土壤中的交换态铅的比例有所下降, 添加量为 10% 时比例最低为 27.80%; 有机结合态和残渣态铅的比例上升, 在 20% 时比例最大为 13.68%、13.35%. 鱼蛋白豆粕有机肥处理的土壤中交换态铅和碳酸盐结合态铅比例下降, 在添加量为 20% 时比例分别降低到 11.75% 和 11.89%, 铁锰氧化物结合态铅变化不显著; 铅主要转入有机结合态铅和残渣态, 平均增长比例分别为 8.42%、3.03%. 施用有机肥经过足够长时间的老化均会使土壤中的有效性高的铅转化成稳定态的铅, 因此有机肥对铅污染的土壤的修复作用较大. 但是由于重金属铅的移动性差, 会累积在土壤表层, 施用有机肥前还是要经过检测, 选用相对安全的有机肥改良土壤.

关键词 有机肥, 重金属污染, 铅形态, 分配, 土壤.

Effects of organic manure on Pb speciation in soil

ZHOU Yujie^{1,2} ZHAO Wen¹ LUO Chunyan¹ XU Yujiao¹ WU Weidong^{1**}

(1. Institute of Tropical Agriculture and Forestry, Hainan University, Haikou, 570228, China;

2. Key Laboratory of Protection and Development Utilization of Tropical Crop Germplasm Resources, Ministry of Education, Hainan University, Haikou, 570228, China)

Abstract: Four types of commercial organic manures collected from Hainan Province were used in the incubation experiment of organic manure with lead contaminated soil in order to investigate the effects of commercial organic manures on lead (Pb) speciation in high and low concentration Pb contaminated soil. Results show that the major lead fractions in the original control soil were exchangeable fraction (33.43%) and residual fraction (30.03%). The exchangeable fraction of lead in high concentration Pb contaminated soils was significantly decreased with the increasing amount of algae organic manure (HK01) and sheep-manure (DF01), while the organic matter bound lead was increased from 9.56% to 22.05%. The main lead fractions in soils contaminated at $250 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ Pb were exchangeable fraction (36.21%), Fe-Mn oxides bound pool (27.03%) and carbonates bound

2017 年 7 月 8 日收稿 (Received: July 8, 2017).

* 国家自然科学基金 (21467007) 和国家重点研发计划项目 (2017YFD0202101) 资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China (21467007) and the National Key Research and Development Program of China (2017YFD0202101).

** 通讯联系人, Tel: 13337650206, E-mail: wdwu@hainu.edu.cn

Corresponding author, Tel: 13337650206, E-mail: wdwu@hainu.edu.cn

pool (23.54%). With increased contents of BT06 and BT03, the exchangeable fraction of Pb in the contaminated soil was reduced, and reduced the lowest rate (27.8%) when treated with 10% BT06. Proportions of organic bound and residual lead increased and were the highest (13.66%, 13.35%, respectively) at 20%. Exchangeable and carbonate bound fractions of Pb treated by 20% BT03 were decreased by 11.75%, 11.89%, respectively while the ratio of Fe-Mn oxides bound lead did not change significantly ($P < 0.05$). Lead forms in soil were mainly organic bound and residual fractions at average growth rates of 8.42%, 3.03%, respectively. Available Pb in soil transformed into stable phases. Therefore, organic fertilizer had a greater effect on the remediation of contaminated soil after a long period of aging.

Keywords: organic fertilizer, heavy metal pollution, lead(Pb) form, distribution, soil.

随着工业发展,城市化水平的提高,土壤铅污染问题在我国已经日趋严峻,残留在环境中的铅可以通过生物链富集到人体,最终影响人类的健康^[1-2].人类生存离不开土壤,而国内各地区土壤受铅污染的情况却日益严重,铅已经成为土壤环境中很突出的一种重金属污染物^[3-4].有机肥因富含有机质,能强烈地吸附固定重金属,并螯合金属离子,有效减缓铅在土壤中的流动性,降低重金属植物有效性从而使植物对重金属的吸收减少.另外,有机质还具有还原性,能降低水溶态重金属的比例,减轻重金属的毒性.有机肥中各组成成分和重金属络合的能力有差别,其结合的稳定性就有强有弱,就会影响重金属在土壤中的迁移行为^[5].有机肥在改良土壤理化性质、熟化土壤、活化土壤养分、为作物提供大量有机和无机营养成分、保水培肥、净化土壤重金属方面的贡献确实很大,但是,随着生产有机肥的原料的污染以及对有机肥生产管理的松懈,施用有机肥成为了土壤重金属污染的一种重要来源,同时长期施肥导致重金属的积累最终使土壤受到污染,而铅是污染土壤的有机肥中比较常见的一种重金属^[6].因此了解有机肥对土壤中铅的富集及形态分配与转化等行为的影响十分必要.

刘赫等的研究发现,随着施用年限的增长,因有机肥的施用造成土壤中铜、锌、铅、镉的含量呈增加趋势^[7].王飞等对华北商品有机肥中的重金属的研究中,有 80.56%样品的铅含量超过肥料标准的限量值^[8].赵文等对海南商品有机肥中重金属的检测也说明有机肥中铅的超标问题较突出^[9].有研究发现畜禽粪便来源的肥料中重金属含量超标,由畜禽粪便制成的有机肥在有机肥的生产中占有很大的比例,约为 63%—72%^[10].有机肥施入土壤中提高肥力的同时也会给土壤带来污染^[11].大量的研究表明,动植物受到的毒性不仅与重金属总量相关,更主要受其在环境介质中的形态和分布的影响,因为重金属在环境中的赋存状态和分布特征决定了其可能的迁移和转化行为以及潜在毒性和生物有效性^[12-14].有关铅在土壤中的形态与迁移的特征和机制已有大量的研究报道,铅在土壤中的迁移行为、转化行为和对生物的有效性均与其在土壤中的形态直接相关,只有溶出的离子态铅才能被植物直接吸收与积累;交换态铅是生物有效性铅,流动性高,易被植物利用;碳酸盐结合态铅在环境条件变化时也容易被释放进入水环境中,铁锰氧化物结合态铅主要被土壤铁锰氧化物吸附固定,只有在土壤的氧化还原电位发生改变时才能释放,生物有效性相对较低,有机结合态铅不易被吸收,而残渣态铅主要结合在土壤硅铝酸盐等矿物晶格中,在正常情况下难以释放且不易被植物吸收,生物有效性极低,几乎对生物无效^[15-18].但有机肥对铅在土壤中的形态与迁移的特征报道较少,尤其是海南商品有机肥的施用对土壤的污染及修复作用的研究值得关注.

本文设计了两个实验,一是研究含铅量较高的有机肥积累对培养土壤中铅的富集、分配的影响;二是研究含铅量较低的有机肥对外源污染土壤中铅的再分配的影响.目的是确定目前市场上的商品有机肥的施用带给土壤的污染程度或对污染土壤的修复效果,以期对有机肥的安全施用提供指导作用.

1 材料与方法 (Materials and methods)

1.1 供试材料

供试土壤为砖红壤,采自海南大学基地菜园,供试的商品有机肥参考前人对海南商品有机肥的调查

和评估^[19],本研究重点选择 4 种具有一定代表性的不同原料来源的商品有机肥,其中以陆生原料作为来源的羊粪有机肥(DF01)和格瑞龙有机肥料(BT06)以及以水生原料作为来源的海藻有机肥(HK01)和蛋白豆粕有机肥料(BT03).供试土壤、肥料经风干、过 2 mm 筛后备用.供试商品有机肥理化性质参照之前的研究^[19],见表 1.

表 1 供试肥料的基本指标

Table 1 Basic properties of fertilizers studied

基本指标 Basic properties	海藻有机肥 HK01	羊粪有机肥 DF01	格瑞龙有机肥 BT06	蛋白豆粕有机肥 BT03
灰分 Ash/%	49.59	61.75	50.61	24.92
腐殖酸 Humic acid/(g·kg ⁻¹)	176.44	175.26	134.4	252.63
Mn/(g·kg ⁻¹)	0.35	0.88	0.19	0.24
Ca/(g·kg ⁻¹)	1.25	1.15	0.35	0.16
Mg/(g·kg ⁻¹)	0.15	0.11	0.08	0.23
Fe/(g·kg ⁻¹)	8.4	9.76	3.35	1.12
N/%	2.08	1.13	3	10.16
C/N	14.46	22.89	9.7	2.85
N+P+K/%	4.74	4.25	4.51	13.13

1.2 实验设计

本试验在海南大学基地大棚水泥台面上进行,以有机肥与土壤按比例混合的形式,共设置 4 个处理,处理 1(T₁)、处理 2(T₂)分别为原状土壤中添加海藻有机肥、羊粪有机肥;处理 3(T₃)、处理 4(T₄)为外源铅污染土壤中添加格瑞龙有机肥料、鱼蛋白豆粕有机肥料.每种处理 5 个肥料添加水平,分别为 0 (CK0 为原土,CK1 为外源铅污染土)、1%、5%、10%、20% (有机肥与土壤的质量比),每个水平 3 个重复.以 1%作为年均常规施用有机肥水平^[20-21],本研究通过添加进入土壤质量 1%、5%、10%、20%的有机肥,旨在模拟施用 1 年、5 年、10 年、20 年的土壤中有机的积累量.

其中铅污染土壤制备^[22]:供试土壤添加外源添加硝酸铅溶液,使其浓度为 250 mg·kg⁻¹,达到土壤二级污染标准(GB15618—2008),加入去离子水,使所有处理的土壤水分达到田间持水量的 95%—100%,充分混合放入小塑料盆中,置于 30 °C 下恒温恒湿(保持水分在田间持水量的 70%)培养 40 d,风干后过 20 目筛,备用.

有机肥培养参考前人研究^[23],具体步骤如下:称取过 2 mm 筛的风干土(处理 1、2 为原土,处理 3、4 为污染土)0.5 kg,与肥料充分混合后装入 750 mL 透明圆形 PP 塑料盆中,每个处理每隔 2 d 用去离子水补充土壤失去的水分,使土壤的田间持水量保持在超过 60%—70%,培养 6 个月.土壤的 pH、有机质和重金属铅的含量如表 2 所示.

表 2 供试土壤与肥料的基本指标

Table 2 Basic properties of the soil and fertilizers studied

基本指标 Basic properties	原土 Original soil	海藻有机肥 HK01	羊粪有机肥 DF01	格瑞龙有机肥 BT06	蛋白豆粕有机肥 BT03
有机质 OM/%	0.55	51.77	44.53	50.18	49.89
pH	5.06	7.52	7.51	5.21	3.41
Pb/(mg·kg ⁻¹)	14.67	68.01	70.86	19.33	14.91

1.3 测定项目及方法

测定土壤、有机肥及培养后样品的 pH 值、有机质含量和培养后样品的总铅及各形态铅含量.pH 值用电位法测定(水土比 2.5:1)^[24];有机质采用重铬酸钾容量法-外加热法进行测定^[25];可交换态(F1)、碳酸盐结合态(F2)、铁锰氧化物结合态(F3)、有机结合态(F4)和残渣态(F5)铅用改进的 Tessier 连续提取法提取^[26],采用原子吸收分光光度法测定.培养后土样和样品风干后用四分法取样,研磨后过 2 mm 筛,密封于封口袋,保存备用.Tessier 连续提取法的具体方法步骤如表 3.

表 3 Tessier 连续提取法的具体提取剂和条件

Table 3 Extraction reagent and conditions of Tessier sequential extracted approach

提取步骤 Steps	提取形态 Fractions	提取剂及条件 Reagent and conditions
1	F1	称取 2 g 样品,加入 16 mL 的 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ MgCl_2 溶液(用 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 调 $\text{pH} = 7$),室温振荡 1 h, $4500 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,离心 10 min,上清溶液过滤,待测.
2	F2	将上一步残留土样中水洗后加入 16 mL 的 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 乙酸钠溶液($\text{pH} = 5$),室温振荡 5 h, $4500 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,离心 10 min,上清溶液过滤,待测.
3	F3	将上一步残留土样水洗后加入 40 mL 的 $0.04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸羟胺溶液, $95 \text{ }^\circ\text{C}$ 水浴振荡 6 h, $4500 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,离心 10 min,上清溶液过滤,待测.
4	F4	将上一步残留土样水洗后加入 6 mL 的 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硝酸溶液和 16 mL 30% H_2O_2 溶液($\text{pH} = 2$), $85 \text{ }^\circ\text{C}$ 水浴振荡 5 h,冷却后加入 10 mL 的 $3.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 乙酸铵的 20% HNO_3 溶液,室温振荡 30 min, $4500 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心 10 min,上清溶液过滤后,待测.
5	F5	将上一步残留土样水洗后全部转移至 50 mL 的聚四氟乙烯坩埚中,加入 10 mL 盐酸, 15 mL 硝酸, 10 mL 氢氟酸, 5 mL 高氯酸,于 $300 \text{ }^\circ\text{C}$ 的加热($140 \text{ }^\circ\text{C} - 160 \text{ }^\circ\text{C}$)反应至溶液变黏稠,冷却后加水溶解、过滤、定容,摇匀待测.

1.4 原子吸收分析质控方法

称取重金属含量均不超标的商品有机肥每份 $1.0000 \pm 0.0005 \text{ g}$,分别添加 Pb 的国家标准溶液,添加量为 0.5 mg ,设置空白、对照,每种处理 3 个重复,按照 NY/T1978-2010 标准上的方法处理后,用原子吸收分光光度法测 Pb 的含量,计算重金属的回收率.处理的最后一个样品重复测定 10 次,计算相对标准偏差,进行质量控制.结果表明,重金属 Pb 的加标回收率均在 81%—110% 之间,相对标准偏差在 0.65%—1.34% 之间,满足测定要求.

1.5 数据处理

采用 Excel 软件、JUMP 7 进行数据处理与分析,采用 Graphpad 6.02 作图.

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 铅污染有机肥对培养土壤中铅的形态的影响

表 4 所示为不同铅污染有机肥(铅含量分别为 68.01 、 $70.86 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)添加量下土壤各形态铅含量.原土壤中重金属铅主要以交换态(30.43%)和残渣态(30.03%)存在(图 1).图 1a 中,有机肥的施用量不同,培养土壤中铅在 F1 的分配比例有差异,且肥料不同,随肥料施用量的增加,F1 在培养土壤中分配比例的变化趋势也不同.对于 T1 处理,随着有机肥料添加量的增大,F1 中铅的分配比例呈下降趋势,在添加量为 5%、10%、20% 时相对对照组 CK0(33.43%),铅在 F1 中的比例显著降低($P < 0.05$),降幅范围为 2.33%—8.93%.而 T2 处理中,F1 中铅的分配比例与对照相比呈显著降低,同时在 10% 肥料添加量时分配比例最低(25.02%),含量为 $8.90 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$.

从图 1b 中可以看出,T1 处理中 F2 分配比例随肥料增加的变化趋势是先降低后升高,添加量为 5% 和 10% 时 F2 中铅比例显著降低($P < 0.05$),在 5% 肥料添加量时含量最低($4.97 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$),分配比例是 11.41%;T2 处理的 F2 中铅分配比例的有所降低,但降低比例均不显著.

图 1c 所示,除 T1 的 5% 及 T2 的 1%、5% 外,其它添加量处理与对照组(13.78%)相比变化不显著($P < 0.05$),且均是在 5% 肥料添加量时 F3 的铅含量最高,分配比例分别是 16.77% ($7.31 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)、17.53% ($6.25 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$).

图 1d 中,随着有机肥料添加量的增大,T1、T2 处理中铅在 F4 的分配比例均是呈逐渐上升趋势,且 T2 的变化趋势较 T1 的平缓.T1 处理中铅在 F4 的分配比例在大于 1% (T2 中大于 5%) 时增加显著($P < 0.05$).其中在 20% 施肥量时,T1 处理中 F4 分配比例最高,达到 22.05% ($10.91 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$),而此时 T2 处理中 F4 为 17.77% ($6.34 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$).

表 4 铅污染有机肥处理土壤中各形态铅含量

Table 4 Contents of lead-forms in soil treated by contaminated organic fertilizers

处理 Treatment	T1 铅形态 Pb-forms in T1/(mg·kg ⁻¹)					T2 铅形态 Pb-forms in T2/(mg·kg ⁻¹)				
	F1	F2	F3	F4	F5	F1	F2	F3	F4	F5
CK0	13.13a	5.19b	5.41c	3.75d	11.80b	13.13a	5.19a	5.41ab	3.75c	11.80a
1%	12.35a	5.10b	5.93bc	4.09d	12.24ab	10.76b	4.83ab	6.32a	4.04c	10.50a
5%	11.99a	4.97b	7.31a	5.89c	13.41a	9.53bc	4.58b	6.25a	4.47bc	10.82a
10%	12.18a	5.18b	6.26abc	7.21b	13.45a	8.90c	4.56b	4.90b	5.83ab	11.38a
20%	12.12a	6.16a	6.92ab	10.91a	13.36a	9.51c	4.45b	4.53b	6.34a	10.86a

注:T1:海藻有机肥处理土壤; T2:羊粪有机肥处理土壤; T3:格瑞龙有机肥处理土壤; T4:鱼蛋白豆粕有机肥处理土壤;小写字母表示 0.05 水平的同一竖列不同处理之间的差异。

Notes: T1, T2, T3, T4: Samples treated by HK0; DF01; BT06; BT03, respectively; different lowercase letters in the same column indicate significant differences between treatments ($P = 0.05$).

图 1e 中, T1 处理中铅在 F5 的比例变化有所增加但不显著, 而其含量在 5% 之后相比对照增加显著 ($P < 0.05$). T2 处理土壤中, F5 中铅含量变化不显著, 而分配比例除 1% 降低 (28.79%), 其余处理下均增加, 在 10% 时增幅最大, 分配比例为 32.01%。

以上研究结果可以看出, T1 处理土壤中铅均以 F1 和 F5 为主, T₁ 处理土壤中各形态分配平均增长比例依次为: -5.77% (F1)、-1.10% (F2)、1.18% (F3)、5.98% (F4)、-0.29% (F5). T₂ 中各形态的平均比例变化为: -6.45% (F1)、-0.36% (F2)、1.55% (F3)、4.90% (F4)、0.36% (F5). 总体形态的转化中, T1、T2 处理主要使 F1 和 F2 的铅转入 F4, 其次为 F3, 而对铅在 F5 中分配比例影响较小, 含量有所增加但增幅不显著。

原土中铅主要以 F1 和 F5 存在, 对于铅污染的海藻有机肥和羊粪有机肥处理的土壤, 随着有机肥添加量的增大, 土壤中所含有的重金属铅的含量及各形态铅的比例也相应变化. 对于 T1 处理, 随着肥料用量的提高, 土壤中铅主要由 F1 向 F3 和 F4 转化, 而 T2 处理土壤的 F1、F2 和 F3 中的铅向 F4 和 F5 中转化, 总体上, 铅由活性强的形态向活性弱的形态转化. 高焕梅研究了长期施肥 (15 年定位试验) 对紫色土重金属累积的影响, 结果显示, 土壤中铅离子以残渣态为主, 各形态比例为残渣态 > 铁锰氧化物结合态 > 有机结合态 > 可交换态, 有机肥处理土壤中交换态铅含量减少, 有机结合态铅含量提高^[27]. 这与本研究的结果相近, 本研究中交换态铅的比例仍然很高的原因可能是老化时间不够长, 有研究证实, 重金属进入土壤的时间决定其在土壤中的转化方向和程度^[28-30], 莫争的研究中也发现, 随着老化天数的增多, 交换态和碳酸盐结合态重金属浓度降低, 有机结合态重金属浓度不断升高^[31]. 另外, 本研究中的土壤是砖红壤, 高焕梅研究的是紫色土, 两种土壤有很大差别, 而土壤中铅的形态分布受很多因素的影响, 如土壤温湿度、pH 值、质地类型、有机质含量、氧化还原电位、阳离子交换量等^[32], 而影响微量元素有效性的首要因素是土壤酸碱度^[33].

图 2 为四种有机肥料处理土壤的 pH 值, 其中海藻有机肥和羊粪有机肥处理的土壤样品的 pH 值都是随着施肥量的增加呈上升趋势. 一般说来, 活性铅的含量与有机质含量及土壤 pH 值呈负相关^[34], 土壤 pH 的提高, 有效性高的铅比例下降^[35], 流动性低的铁锰氧化物铅比例提高^[36]. pH 值对铅形态的影响的原因是土壤 pH 值的增大抑制土壤中的水合氧化物和粘土矿物对有机质表面氢离子的竞争, 负电荷增加, 重金属的固相吸附增强, 同时发生离子交换反应^[37], 交换态铅含量降低; 土壤中的铁锰为两性胶体, pH 值上升使氧化物表面的负电荷增加, 重金属吸附的能力提高, 因而其铁锰结合铅含量增大. 同时有机质随着有机肥的积累而增加, 有机质拥有各种官能团 (羧基、氨基、羟基等) 和较大的比表面积, 可以通过与重金属络合形成不溶性金属-有机复合物^[38-39], 增强了对重金属的吸附, 同时有机质分解出小分子酸类和富啡酸、胡敏酸等能与阳离子络合. 重金属与有机质中的官能团以共价键螯合或络合, 稳定性强, 而重金属与铁锰氧化物结合的方式是吸附, 稳定性稍弱^[40-41], 所以随着有机质含量的增加, 有机结合态铅的含量也随之增加. 不同肥料中有机质的组成和含量不同, 络合铅的能力有差异, 因此海藻有机肥和羊粪有机肥处理的土壤中同一种形态的铅的变化趋势也有区别. 有机肥用量的不同对土壤中有效态铅的影响也不同^[42].

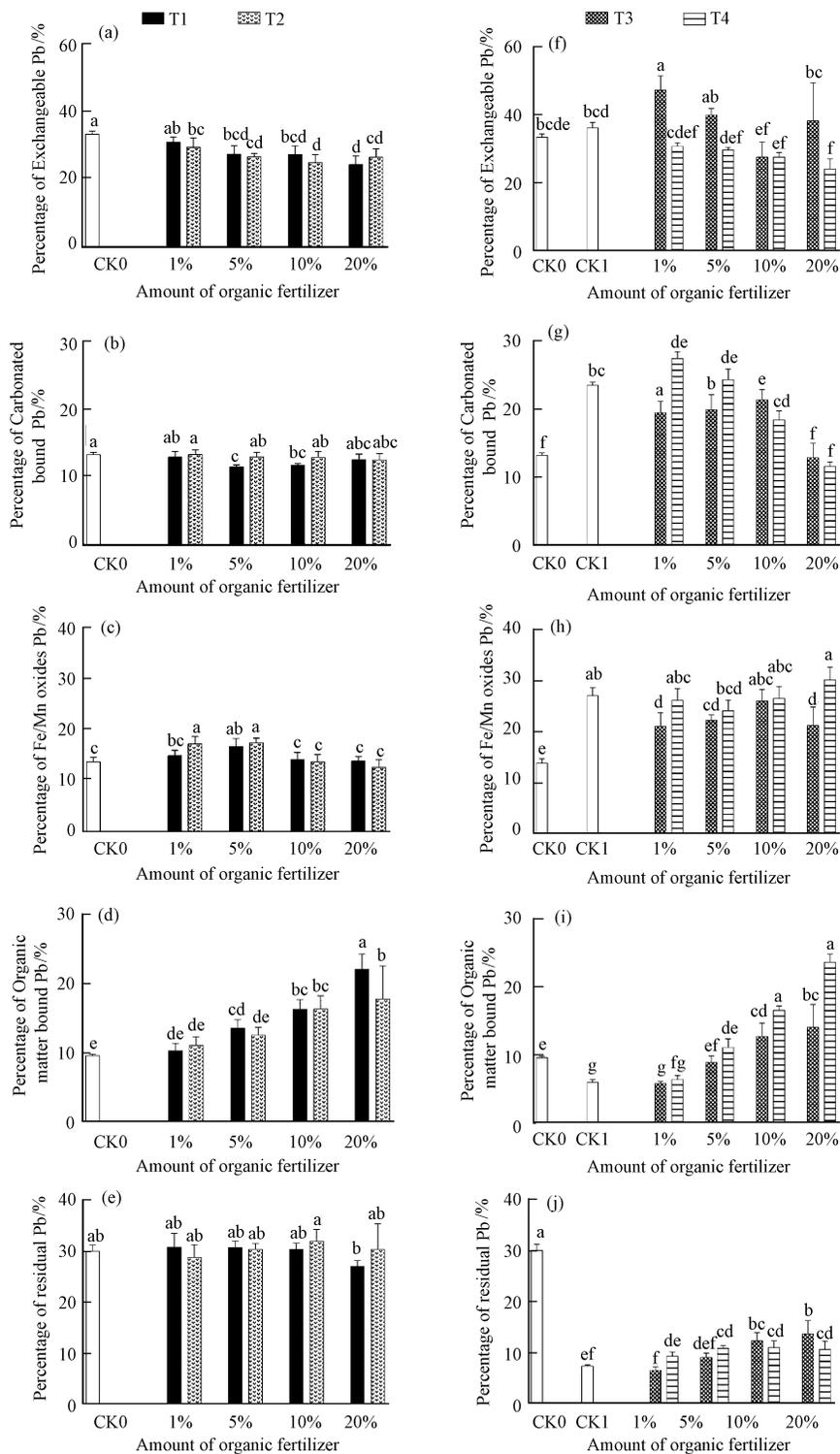


图 1 不同有机肥添加量处理对培养土壤中铅形态分配的影响

(注: T₁/T₂ 的对照为 CK₀, T₃/T₄ 的对照为 CK₁; 小写字母表示 0.05 水平显著.)

Fig.1 Effect of different organic fertilizers addition on the distribution of lead content in soil

(Notes: The control group of T₁/T₂ and T₃/T₄ were CK₀, CK₁, respectively; lower-case letter shows significantly different at $P = 0.05$)

2.2 低铅有机肥对外源添加铅的土壤中铅形态的影响

两种低铅含量有机肥 (19.33、14.91 mg·kg⁻¹) 对铅污染土壤各形态铅含量见表 5. 铅污染土壤 (CK1) 中以交换态 (36.21%)、铁锰态 (27.03%) 和碳酸盐结合态铅 (23.54%) 为主 (图 2). 图 1f 中, 对于 T3 处理, 随着施肥量的增加, 铅在 F1 的分配比例的总体呈上升趋势, F1 中铅分配比例最高的处理是 1% 施肥

量的土壤,分配比例(47.46%)显著提高($P < 0.05$),含量为 $135.96 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$.而10%施肥量时铅在 F1 的分配比例与对照组相比显著降低,为 27.8% ($67.87 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$),其余添加量下 F1 中铅的变化不显著.对于 T4 处理的土壤,铅在 F1 的分配比例随着施肥量的增加逐渐减小,其中在添加量为 10% 和 20% 时变化显著,降幅分别为 27.53%、24.46%.

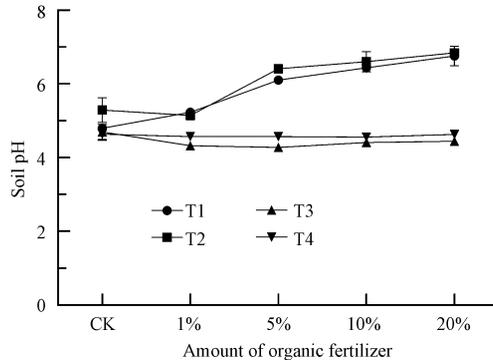


图 2 不同有机肥处理土壤 pH 值

Fig.2 Soil pH value treated by different organic fertilizer samples

表 5 低铅有机肥处理污染土壤中铅形态含量

Table 5 Contents of lead-forms in contaminated soil treated by organic fertilizers

处理 Treatment	T3 铅形态 Pb-forms in T3/($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)					T4 铅形态 Pb-forms in T4/($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)				
	F1	F2	F3	F4	F5	F1	F2	F3	F4	F5
CK1	83.57bc	54.34a	62.38a	13.70d	16.80d	83.57a	54.34a	62.38a	13.70cd	16.80bc
1%	135.96a	55.54a	59.98a	16.51d	18.46d	50.88b	45.39b	43.29b	10.57d	15.26c
5%	112.37ab	56.22a	62.59a	24.82c	25.32c	50.47b	41.49b	40.97b	18.72c	18.38ab
10%	67.87c	52.20a	63.42a	30.81b	29.85b	44.88b	30.13c	43.31b	26.96b	17.74abc
20%	113.47ab	36.22b	59.29a	39.18a	38.22a	47.73b	22.72d	58.68a	45.82a	20.16a

注:小写字母表示 0.05 水平的同一竖列不同处理之间的差异. Notes: Different lowercase letters in the same column indicate significant differences between treatments ($P = 0.05$).

从图 1g 中可以看出,不同施肥量处理后,T3 处理中铅在 F2 中的分配比例呈下降趋势,除 10% 添加量降幅不显著,添加量在 1%、5% 和 20% 时土壤中铅在 F2 的分配比例均显著降低($P < 0.05$),降幅分别为 4.15%、3.56% 和 10.89%.对于 T4 处理,与对照相比铅在 F2 中的含量分别降低 8.95%、12.85%、24.21%、 $31.62 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$.而分配比例呈先增后减趋势,10% 有机肥处理使 F2 中铅的比例显著升高,10%、20% 时的比例显著降低,分别降低了 5.06% 和 11.89%.

图 1h 所示的是在添加等量外源铅的条件下,T3 处理的 F3 中铅含量变化不大,除 10% 添加量时比例降低不显著(25.98%),其它施用量均显著降低($P < 0.05$),20% 施肥量处理的土壤 F3 中铅的分配比例降幅最大,比例为 20.70%.T4 处理的土壤中,不同有机肥施肥量对 F3 中铅的分配比例影响不显著,而含量除 20% 的处理,其余添加点均显著降低(见表 5),在 5% 施肥量时 F3 中的铅含量最低($40.97 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$).

从图 1i 中可以看出,随着有机肥添加量的增大,T3、T4 处理土壤中的铅在 F4 中的分配比例均逐渐升高,20% 施肥量时达到最高,分别为 13.68%、23.48%,与对照组相比,除 1% 添加量增加不显著($P < 0.05$),土壤中有有机结合态铅的分配比例均显著提高.

图 1j 中,不同施用量有机肥处理后,T3 处理的培养土壤中铅在 F5 的分配比例逐渐升高,其中在 10% 和 20% 施肥量时分配比例显著高于对照($P < 0.05$),在 20% 时比例达到最大(13.35%).而 T4 处理中铅在 F5 的比例在 10% 施肥量处理后显著提高,分配比例为 10.88%,在 20% 时分配比例与 10% 时相比差异不显著,但 F5 中铅在 20% 时含量最高($20.16 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$).

由研究结果可知,格瑞龙有机肥(BT06)处理土壤中铅的各形态的铅的分配与对照相比平均增长比例依次为:2.50%(F1)、-5.19%(F2)、-4.56%(F3)、4.29%(F4)、2.97%(F5),主要以 F1 和 F3 为主.而

鱼蛋白豆粕有机肥(BT03)处理土壤中铅形态增长比例为: -8.10%(F1)、-3.05%(F2)、-0.30%(F3)、8.42%(F4)、3.03%(F5),主要形态比例按大小依次为28.11%(F1)、26.73%(F3)、20.49%(F2)。总体上,T3和T4处理均使土壤中铅从F2及F3向F4和F5转化,此外T4处理还使F1向F4和F5转化。

格瑞龙有机肥和鱼蛋白豆粕有机肥料的含铅量较低,在所有土壤中都添加等量外源铅添加下,研究随着肥料添加量的增加或积累,有机肥对培养土壤中各形态铅的分配的影响。在此条件下,土壤中铅主要以F1、F2和F3存在。随着有机肥用量的提高,T3处理中铅形态主要由F2和F3向F4和F5转化,而T4处理的中铅形态主要由F1和F2向F4和F5转化。本研究与其他学者的研究中铅的转化趋势类似,如李夏的研究中,随着有机肥(猪粪)添加量的增大,交换态铅显著降低,而有机结合态和残渣态铅比例则显著提升^[4];而童方平也发现,添加有机肥料(猪粪、鸡粪、牛粪)促使可交换态和碳酸盐结合态铅含量减少,铁锰氧化物结合态、有机硫化物结合态、残渣态含量提高^[43],上述研究一定程度上说明有机肥使土壤中铅由生物有效性强的形态向有效性弱的形态转化。关于有机肥中重金属铅的修复的研究有很多,主要从有机质和pH值等因素研究机理,通过有机肥的施用向污染土壤中添加有机质,使重金属在土壤中的理化性质发生改变,产生一系列降低重金属植物有效性和可流动性的反应,如吸附、沉降、拮抗、离子交换、氧化还原和腐殖化等^[44]。在污染的土壤中施入有机肥,其分解产生的腐殖质的官能团释放出氢离子而带负电荷,吸附重金属阳离子并参与离子交换反应,腐殖质中的氨基、羧基等还可与重金属发生螯合或络合,降低其活性。此外,土壤中的有机质具有还原作用,减少有效态重金属。高跃等的研究也发现,腐殖酸可以降低土壤中交换态铅、碳酸盐和铁锰氧化物结合态铅的含量,而使有机结合态和残渣态铅的含量显著增加^[22]。另外,有机质还可以改善土壤结构,从而间接改变重金属在土壤中的形态分配^[4]。通常,重金属在pH值低的土壤中的活性更强,本研究发现格瑞龙有机肥和鱼蛋白豆粕有机肥处理的土壤中pH值均处于酸性条件下且变化不显著(图2),这与有机肥本身的性质有关,同时也是影响本试验土壤中交换态铅含量较高的一个原因。pH主要通过改变重金属在土壤中的吸附位点、吸附表面的稳定性以及配位性能影响重金属的形态,从而影响其在土壤中的行为。另外不同有机肥中有机质的组成和含量有差别,与铅离子的反应程度也不同,有机肥用量的差异或施用后的逐步积累对土壤中有效态铅含量也有影响。

3 结论(Conclusion)

(1)选取海南商品有机肥中作为水生和陆生原料来源代表的海藻有机肥(HK01)和羊粪有机肥(DF01),施用后土壤中铅主要以交换态和残渣态存在,随着肥料添加量的增加,HK01处理中交换态(-5.77%)、碳酸盐结合态铅(-1.10%)向铁锰氧化态(+1.18%)和有机结合态铅转化(+5.98%),DF01处理土壤中主要由交换态(-6.45%)向铁锰氧化态(+1.55%)和有机结合态(4.9%)转化。

(2)在外源添加铅的条件下,施加格瑞龙有机肥(BT06)和鱼蛋白豆粕(BT03)有机肥的土壤中重金属铅主要以交换态、铁锰氧化态存在,BT06处理的土壤中铅主要由碳酸盐结合态(-5.19%)和铁锰氧化态(-4.56%)向有机结合态(+4.29%)和残渣态(+2.97%)转化。BT03处理的土壤中铅则主要由交换态(-8.10%)和碳酸盐结合态(-3.05%)向有机结合态(+8.42%)和残渣态(+3.03%)转化,均由生物有效性强的形态向生物有效性弱的形态转化。

参考文献(References)

- [1] HUANG Z Y, LI J, CAO Y L, et al. Behaviors of exogenous Pb in P-based amended soil investigated with isotopic labeling method coupled with Tessier approach[J]. *Geoderma*, 2016, 264: 126-131.
- [2] 霍霞. 蔬菜中重金属铅污染现状及对策[J]. 六盘水师范学院学报, 2009, 21(3): 27-31.
HUO X. The heavy metal (Pb) lead pollution studies in the vegetables[J]. *Journal of Liupanshui Teachers College*, 2009, 21(3): 27-31 (in Chinese).
- [3] CHEN H, TENG Y, LU S, et al. Contamination features and health risk of soil heavy metals in China[J]. *Science of the Total Environment*, 2015, 512-513: 143-153.
- [4] 李夏. 有机无机改良剂对铅污染红壤中铅形态及其植物有效性的影响[D]. 杭州:浙江大学, 2010: 28-33.
LI X. The effects of several amendments on forms of lead and its uptake by two cultivars of *Brassica Chinensis* in an acid red soil[D].

- Hangzhou; Zhejiang University, 2010; 28-33 (in Chinese).
- [5] 李波, 青长乐, 周正宾, 等. 肥料中氮磷和有机质对土壤重金属的影响及治污中的应用[J]. 重庆环境科学, 2000, 22(6): 37-40.
LI B, QING C L, ZHOU Z B, et al. Influence of N, P and organic matter of fertilizers on heavy metals in soil and its application[J]. Chongqing Environmental Science, 2000, 22(6): 37-40 (in Chinese).
- [6] 覃丽霞, 马军伟, 孙万春, 等. 浙江省畜禽有机肥重金属及养分含量特征研究[J]. 浙江农业学报, 2015, 27(4): 604-610.
TAN L X, MA J W, SUN W C, et al. Characteristics of heavy metal and nutrient contents in livestock manure in Zhejiang Province[J]. Acta Agriculturae Zhejiangensis, 2015, 27(4): 604-610 (in Chinese).
- [7] 刘赫, 李双异, 汪景宽, 等. 长期施用有机肥对棕壤中主要重金属积累的影响[J]. 生态环境学报, 2009, 18(6): 2177-2182.
LIU H, LI S Y, WANG J K, et al. Effects of long-term application of organic manure on accumulation of main heavy metals in brown earth[J]. Ecology and Environmental Sciences, 2009, 18(6): 2177-2182 (in Chinese).
- [8] 王飞, 赵立欣, 沈玉君, 等. 华北地区畜禽粪便有机肥中重金属含量及溯源分析[J]. 农业工程学报, 2013, 29(19): 202-208.
WANG F, ZHAO L X, SHEN Y J, et al. Analysis of heavy metal contents and source tracing in organic fertilizer from livestock manure in North China[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2013, 29(19): 202-208 (in Chinese).
- [9] 赵文, 潘运舟, 兰天, 等. 海南商品有机肥中重金属和抗生素含量状况与分析[J]. 环境化学, 2017, 36(2): 408-419.
ZHAO W, PAN Y Z, LAN T, et al. Analysis of heavy metals and antibiotics content in Hainan commercial organic fertilizers[J]. Environmental Science & Technology, 2017, 36(2): 408-419 (in Chinese).
- [10] 李庆康, 吴雷, 刘海琴, 等. 我国集约化畜禽养殖场粪便处理利用现状及展望[J]. 农业环境科学学报, 2000, 19(4): 251-254.
LI Q K, WU L, LIU H Q, et al. The status and outlook of treatment on excreta from intensive animal farming in China[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2000, 19(4): 251-254 (in Chinese).
- [11] 封朝晖, 刘红芳, 王旭. 我国主要肥料产品中有害元素的含量与评价[J]. 中国土壤与肥料, 2009(4): 44-47.
FENG Z H, LIU H F, WANG X, et al. Toxic substances contents in fertilizers and its environmental risk assessment in China[J]. Soils and Fertilizers Sciences in China, 2009(4): 44-47 (in Chinese).
- [12] AHMAD M, HASHIMOTO Y, MOON D H, et al. Immobilization of lead in a Korean military shooting range soil using eggshell waste: An integrated mechanistic approach.[J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 209-210(4): 392-401.
- [13] ADRIANO D C, WENZEL W W, VANGRONVELD J, et al. Role of assisted natural remediation in environmental cleanup[J]. Geoderma, 2004, 122(2): 121-142.
- [14] AHUMAD I, MENDOZA J, NAVARRETE E, et al. Sequential extraction of heavy metals in soils irrigated with wastewater[J]. Communications in Soil Science & Plant Analysis, 1999, 30(9-10): 1507-1519.
- [15] NIAZI N K, SINGH B, SHAH P. Arsenic Speciation and phytoavailability in contaminated soils using a sequential extraction procedure and XANES spectroscopy[J]. Environmental Science & Technology, 2011, 45(17): 7135-7142.
- [16] OK Y S, USMAN A R A, LEE S S, et al. Effects of rapeseed residue on lead and cadmium availability and uptake by rice plants in heavy metal contaminated paddy soil[J]. Chemosphere, 2011, 85(4): 677-682.
- [17] BRANZINI A, ZUBILLAGA M S. Comparative use of soil organic and inorganic amendments in heavy metals stabilization[J]. Applied & Environmental Soil Science, 2012, 2012(3): 277-283.
- [18] 粟银, 袁兴中, 曾光明, 等. 土壤-植物系统中铅的迁移转化影响因素研究进展[J]. 安徽农业科学, 2008, 36(16): 6953-6955.
SU Y, YUAN X Z, ZENG G M, et al. Study on influence factors of transport and transformation of pb in soil-plant system[J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences, 2008, 36(16): 6953-6955 (in Chinese).
- [19] 潘运舟, 兰天, 赵文, 等. 海南省商品有机肥的组成与养分状况研究[J]. 西南农业学报, 2017, 30(4): 853-860.
PAN Y Z, LAN T, ZHAO W, et al. Research on composition and nutrient status of commercial organic fertilizer in Hainan Province[J]. Southwest China Journal of Agricultural Sciences, 2017, 30(4): 853-860 (in Chinese).
- [20] 吴清清, 马军伟, 姜丽娜, 等. 鸡粪和垃圾有机肥对苋菜生长及土壤重金属积累的影响[J]. 农业环境科学学报. 2010, 29(7): 1302-1309.
WU Q Q, MA J W, JANG L N, et al. Effect of poultry and household garbage manure on the growth of *amaranth Tricolor* L. and heavy metal accumulation in soils[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2010, 29(7): 1302-1309 (in Chinese).
- [21] 王娜娜. 长期施肥下我国典型红壤性水稻土肥力演变特征与持续利用[D]. 北京: 中国农业科学院, 2012: 15-20.
WANG S N. Evolution characteristics of reddish paddy soil fertility under long-term fertilization and its sustainable utilization in southern China[D]. Beijing: Chinese Academy of Agricultural Sciences, 2012: 15-20 (in Chinese).
- [22] 高跃, 韩晓凯, 李艳辉, 等. 腐殖酸对土壤铅赋存形态的影响[J]. 生态环境学报, 2008, 17(3): 1053-1057.
GAO Y, HAN X K, LI Y H, et al. Effects of humic acid on lead fractions in soil[J]. Ecology and Environment Sciences, 2008, 17(3): 1053-1057 (in Chinese).
- [23] 宋东涛. 三种有机肥在土壤中的转化及对有机蔬菜生长效应的影响[D]. 泰安: 山东农业大学, 2008: 20-25.
SONG D T. Transformation of Manure in Soil and effect on the growth of organic vegetable. Taian: Shandong Agricultural University, 2008: 20-25 (in Chinese).
- [24] 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.
LU R K. Soil Chemical Analysis Methods[M]. Beijing: China Agriculture Sciencetech Press, 2000 (in Chinese).
- [25] 武天云, SCHOENAU J J, 李凤民, 等. 土壤有机质概念和分组技术研究进展[J]. 应用生态学报, 2004, 15(4): 717-722.
WU Y T, SCHOENAU J J, LI A M, et al. Concepts and relative analytical techniques of soil organic matter[J]. Chinese Journal of Applied Ecology, 2004, 15(4): 717-722 (in Chinese).
- [26] GLEYZES C, TELLIER S, ASTRUC M. Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: A review of sequential extraction procedures[J]. Trac Trends in Analytical Chemistry, 2002, 21(6): 451-467.

- [27] 高焕梅. 长期施肥对紫色土—作物重金属含量的影响[D]. 重庆: 西南大学, 2008: 17-18.
GAO H M. Effects of long-term fertilization on heavy metal content in the purple soil and crop[D]. Chongqing: Southwest University, 2008: 17-18 (in Chinese).
- [28] ALEXANDER M. Aging, bioavailability, and overestimation of risk from environmental pollutants[J]. Environmental Science & Technology, 2000, 34(20):4259-4265.
- [29] JONER E, LEYVAL C. Time-course of heavy metal uptake in maize and clover as affected by root density and different mycorrhizal inoculation regimes[J]. Biology & Fertility of Soils, 2001, 33(5): 351-357.
- [30] PEDERSEN M B, KJAER C, ELMGAARD N. Toxicity and Bioaccumulation of copper to black bindweed (*fallopia convolvulus*) in relation to bioavailability and the age of soil contamination[J]. Archives of Environmental Contamination & Toxicology, 2000, 39(4): 431-439.
- [31] 莫争, 王春霞, 陈琴, 等. 重金属 Cu Pb Zn Cr Cd 在土壤中的形态分布和转化[J]. 农业环境科学学报, 2002, 21(1): 9-12.
MO Z, WANG C X, CHEN Q, et al. Form distribution and transformation of heavy metals of Cu, Pb, Zn, Cr and Cd in soils[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2002, 21(1): 9-12 (in Chinese).
- [32] 刘恩玲, 王亮. 土壤中重金属污染元素的形态分布及其生物有效性[J]. 安徽农业科学, 2006, 34(3): 6-9.
LIU E L, WANG L. Distribution of different heavy metal forms in soil and their bio-availability[J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences, 2006, 34(3): 6-9 (in Chinese).
- [33] 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, 12(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, 12(4): 549-553 (in Chinese).
- [34] 严明书, 李武斌, 杨乐超, 等. 重庆渝北地区土壤重金属形态特征及其有效性评价[J]. 环境科学研究, 2014, 27(1): 64-70.
Yan M S, Li W B, Yang L C, et al. Speciation characteristics and effectiveness assessment of heavy metals in soils in Yubei District, Chongqing[J]. Research of Environmental Sciences, 2014, 27(1): 64-70 (in Chinese).
- [35] LU K, YANG X, GIELEN G, et al. Effect of bamboo and rice straw biochars on the mobility and redistribution of heavy metals (Cd, Cu, Pb and Zn) in contaminated soil.[J]. Journal of Environmental Management, 2017, 186(2): 285-292.
- [36] 王洋, 刘景双, 王金达, 等. 土壤 pH 值对冻融黑土重金属 Cd 赋存形态的影响[J]. 农业环境科学学报, 2008, 27(2): 163-167.
WANG Y, LIU J S, WANG J D, et al. Effects of pH on the fraction transformations of Cd in phaeozem soil at the condition of freeze/thaw cycles[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2008, 27(2): 163-167 (in Chinese).
- [37] SINGHA B R, MYHRB K. Cadmium uptake by barley as affected by Cd sources and pH levels[J]. Geoderma, 1998, 84(1-3): 185-194.
- [38] O'DELL R, SILK W, GRREN P, et al. Compost amendment of Cu-Zn minespoil reduces toxic bioavailable heavy metal concentrations and promotes establishment and biomass production of *Bromus carinatus* (Hook and Arn.) [J]. Environmental Pollution, 2007, 148(1): 115-124.
- [39] BRANZINI A, ZUBILLAGA M S. Assessing phytotoxicity of heavy metals in remediated soil[J]. International Journal of Phytoremediation, 2010, 12(4): 335-342.
- [40] 杨宏伟, 王明仕, 徐爱菊, 等. 黄河(清水河段)沉积物中锰、钴、镍的化学形态研究[J]. 环境科学研究, 2001, 14(5): 20-22.
YANG H W, WANG M S, XU A J, et al. Study on the chemical speciation on manganese, cobalt and nickel in sediments from Yellow River (Qingshuihe Section)[J]. Research of Environmental Sciences, 2001, 14(5): 20-22 (in Chinese).
- [41] 高文文, 刘景双, 王洋. 有机质对冻融黑土重金属 Zn 赋存形态的影响[J]. 中国生态农业学报, 2010, 18(1): 147-151.
GAO W W, LIU J S, WANG Y. Effect of organic matter on fractional transformation of Zn in black soils under freeze-thaw cycle[J]. Chinese Journal of Eco-Agriculture, 2010, 18(1): 147-151 (in Chinese).
- [42] 戴婷. 长期施用规模化养殖场畜禽粪对茶园土壤性质的影响及其施用安全性分析[D]. 杭州: 浙江大学, 2011: 35-36.
DAI T. Effects of long-term application of scale farm animal manure on soil properties of the tea garden and safety analysis for agricultural application of the manure[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2011: 35-36 (in Chinese).
- [43] 童方平, 李贵, 刘振华. 有机肥料对铅污染土壤铅形态及生物有效性影响研究[J]. 中国农学通报, 2014, 30(8): 162-166.
TONG F P, LI G, LIU Z H. Effects of the forms and bioavailability of Pb in Pb-contaminated soil by different organic fertilizer treatments [J]. Chinese Agricultural Science Bulletin, 2014, 30(8): 162-166 (in Chinese).
- [44] DIELS L, LELIE N V D, BASTIAENS L. New developments in treatment of heavy metal contaminated soils[J]. Reviews in Environmental Science & Biotechnology, 2002, 1(1): 75-82.