植物营养与肥料学报 2000,6(1):11～17
Plant Nutrition and Fertilizer Science

长期施用有机肥对紫色水稻土铁锰铜锌形态的影响

高 明 车福才 魏朝富 谢德体 杨剑虹
(西南农业大学资源环境学院,重庆 400716)

摘要:以长期定位试验为基本材料,研究了9年连续施用有机肥对紫色水稻土铁、锰、铜、锌形态的影响。结果表明,有机肥是土壤铁、锰、铜、锌的良好给源。紫色水稻土长期施用有机肥与单施化肥比较,土壤中的全铁、全锰变化不大,全锌提高了5.5%～30.0%,交换态铁、碳酸盐结合态铁、有机态铁、无定形结合态铁分别提高了1.5%～12.7%、2.4%～8.9%、11.6%～19.5%、32.5%～72.5%。锰、锌的各形态数量均有不同程度的增加。同时,长期施用有机肥增大了土壤铜的消耗,全铜含量有下降的趋势。

关键词:紫色水稻土;有机肥;微量元素;形态
中图分类号:S141; S153.6^{+1}

有机肥在改土培肥、净化废物、提高作物产量和改善作物品质方面已被国内外不少研究所证实。有机肥不仅能为作物提供生长所需的大量营养元素,也是作物微量元素的良好肥源。关于施用有机肥对土壤铁、锰、铜、锌的形态及有效性的影响研究虽已见报道[1~4],但多局限于不同土壤类型和短期试验,而对长期施用有机肥条件下土壤各形态铁、锰、铜、锌的含量报道较少。为此,通过对长期施用有机肥下紫色水稻土铁、锰、铜、锌形态的分析研究,旨在为有机肥的施用提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 供试材料

以长期定位试验为研究基本材料。1981年开始建立有机肥与化肥配合施用的长期定位试验,地点设在重庆市北碚西南农业大学试验农场。土壤为中性紫色水稻土,其pH 7.0;有机质22.9g/kg;全氮(N)1.15g/kg;全磷(P)0.57g/kg;全钾(K)25.7g/kg;物理性粘粒456.0g/kg;砂粒154.0g/kg。施用的有机肥全铁、锰、铜、锌的含量,猪粪分别为1340～1582、87～174、23～38、68～105mg/kg;胡豆青为392～475、76～103、7～11、52～70mg/kg;细绿萍为315～394、110～153、9～12、54～75mg/kg。

1.2 试验处理

试验设7个处理,方案如表1。采用随机区组设计,处理重复4次,小区面积为20.0m^2。其中化$_1$表示有机N:无机N=1:1.5,化$_2$表示有机N:无机N=1:2.5;1981～1985年实行稻-麦轮作,1986～1989年采取稻-豆轮作。有机肥在植稻前20天施入土壤混匀,磷肥作底肥一次施,氮肥1/3作底肥,2/3作追肥。水稻成熟时开沟排水,待收获后施入有机肥翻耕,种小春作物时再施磷肥和氮肥。大、小春作物田间管理按高产栽培技术进行。1990年水稻收获时取4个重复合并成一个土样,测定土壤铁、锰、铜、锌各形态的含

作者简介:高明(1965—),男,西南农业大学资环学院助研,在职博士研究生,主要从事土壤化学、土壤肥力及土地资源等研究。

收稿日期:1998-12-24

量,田间试验区共为9年。

表1 有机肥与化肥配施定位试验方案

Table 1 Scheme of organic manure and chemical fertilizer application in the located Experiment

处理 Treatment	施肥量 Application amount			9年共施肥量 Total amounts of nine years		
	M (t/hm^2)	N (kg/hm^2)	P_2O_5 (kg/hm^2)	M (t/hm^2)	N (kg/hm^2)	P_2O_5 (kg/hm^2)
对照	0	0	0	0	0	0
化肥	0	96	50	0	1.73	0.90
胡豆青+化$_1$	9.75	81	40	87.75	1.46	0.82
细绿萍+化$_2$	13.54	96	50	121.86	1.73	0.90
猪粪+化$_2$	9.75	96	50	87.75	1.73	0.90
细绿萍+化$_1$	18.75	81	40	168.75	1.46	0.72
猪粪+化$_1$	13.50	81	40	121.50	1.46	0.72

M:有机肥 Organic manure

1.3 分析方法

土壤铁、锰、铜、锌各形态的测定 按蒋廷惠等人提出的7个组分连续提取法[1]作适当修改进行。具体步骤如下:

称取过0.15mm筛风干土5.00g,用1mol/L $MgCl_2$(pH 7.0)土液比1:4,振荡2h,离心30min,清液测交换态;再用1mol/L NaOAc-HOAc(pH 5.0)提取6h,土液比1:5,离心液测碳酸盐结合态;用0.1mol/L $NH_2OH\cdot HCl$(用HNO_3调至pH 2.0)提取30min,土液比1:20,离心液测铁、锰氧化物结合态,残土用水冲洗后,用浓H_2O_2(用HNO_3调至pH 2.0)于85℃水浴上加热氧化,土液比2:1处理2次,近干时用1mol/L $MgCl_2$提取,离心清液测有机质结合态;残土用pH 3.25的草酸-草酸铵避光提取4h,土液比1:20,离心液测无定形铁结合态,残土再用0.04mol/L $NH_2OH\cdot HCl$-25% HOAc于96℃~100℃水浴中加热提取2次,每次3h,土液比1:20,离心测晶形铁结合态;残渣态铁、锰、铜、锌是由总量减去上述各形态量而得。

全量用王水-高氯酸消煮;以上各形态铁、锰、铜、锌均用原子吸收分光光度计测定。

土壤腐殖质形态分组测定 采用傅积平改进法[5]。

2 结果与讨论

2.1 有机肥与化肥配施对紫色水稻土铁形态影响

在水旱轮作条件下,紫色水稻土经9年有机肥与化肥的配合施用,与不施肥和单施化肥相比较,土壤全铁含量变化不大,交换态铁分别增加了13.0%~25.5%和1.5%~12.7%;碳酸盐结合态铁提高了39.9%~48.7%和2.5%~8.9%;有机质结合态铁,无定形铁结合态铁也有大幅度的增加(表2)。铁、锰氧化物结合态铁长期施用有机肥后与对照和化肥区相比有不同程度减少的趋势。造成这一变化的原因,一方面是有机肥中含有大量的铁,随有机肥施入土壤中的有机铁,易转化成水溶态和交换态;另一方面有机肥的长期施用,有机质在土壤中分解、转化产生的各种有机酸使土壤pH降低,还原性增加,在还原条件下,土壤中的Fe^{3+}还原为Fe^{2+},溶解度增加,因而有效态的铁明显提高,这与前人的研究报道相一

致[6,7]。

表 2　不同处理土壤各形态铁的含量(mg/kg)

Table 2　The forms and contents of Fe in soils of different treatments

处　理 Treatment	交换态 Exchangeable	碳酸盐结合态 Carbonate bound	铁、锰氧化物结合态 Oxide bound	有机态 Organic	无定形铁结合态 Amorphous	晶形铁结合态 Crystalline	残渣态 Residual	总　量 Total
对　照	18.4	26.3	110.2	956	800	9237.7	10446.7	21595.3
化　肥	20.5	35.9	110.2	964	800	6851.6	12319.0	21101.2
胡豆青+化$_1$	22.0	36.8	72.0	960	1060	5318.7	13251.4	20720.9
细绿萍+化$_2$	21.2	37.7	86.6	1152	1120	6851.6	11310.9	20580.0
猪粪+化$_2$	20.8	38.3	97.0	1076	1120	7504.8	9783.2	19640.1
细绿萍+化$_1$	21.0	37.3	112.8	1140	1220	6931.1	12137.3	21599.5
猪粪+化$_1$	23.1	39.1	107.6	1097	1380	7678.1	10738.7	21063.6

长期施用有机肥不仅能提高土壤中的有机质,而且改变了土壤腐殖质的结合形态(表3)。有机肥与化肥配施处理土壤松结态腐殖质含量明显提高,紧结态腐殖质含量下降,松结态腐殖质与紧结态腐殖质之比,有机肥处理比对照和单施化肥处理增大。土壤中的有机态铁与土壤有机质和松结态腐殖质含量呈正相关,相关系数分别为0.723*,0.609(n=7)。

表 3　不同处理土壤腐殖质结合形态特征(mg/kg)

Table 3　The characteristics of humus binding forms in soils of different treatments

处　理 Treatment	有机质 O.M.	轻　组有机质 OM of light fraction	腐殖质 Humus				
			重组 Heavy fraction	松结态 Loosely Combined	稳结态 Stable Combined	紧结态 Tightly Combined	松结态/紧结态 Loosely/Tightly
对　照	23.18	1.67	21.51	9.27	3.12	9.12	1.016
化　肥	23.67	1.40	22.27	9.79	3.26	9.25	1.058
胡豆青+化$_1$	26.60	5.20	21.40	9.98	2.31	9.11	1.095
细绿萍+化$_2$	26.51	5.73	21.28	10.30	2.79	8.19	1.258
猪粪+化$_2$	26.47	4.88	21.59	10.42	2.62	8.55	1.219
细绿萍+化$_1$	27.21	5.71	21.60	9.82	2.88	8.90	1.103
猪粪+化$_1$	27.57	6.15	21.42	10.30	2.79	8.33	1.236

各处理不同形态氧化铁呈相互转化关系。残渣态铁与晶形铁结合态铁呈显著负相关($r=-0.78^*$, $n=7$);无定形铁同交换态铁,有机质结合态铁呈正相关,相关系数分别为0.857^*,0.757^* ($n=7$),交换态铁与碳酸盐结合态铁呈正相关($r=0.805^*$, $n=7$)。以上说明,紫色水稻土长期施用有机肥降低了土壤的Eh值,有利于其它形态铁向交换态转化,提高了铁的生物有效性。

2.2　有机肥与化肥配施对紫色水稻土锰形态影响

从表4可知,有机肥与化肥长期配施对紫色水稻土交换态锰含量影响较大。各有机肥

处理交换态锰比对照提高了 6.8%～45.8%，单施化肥处理土壤交换态锰也比对照高 30.5%，而各处理铁锰氧化物结合态锰和土壤全锰含量均比对照低。这种现象主要是因为有机肥的施用影响锰的氧化还原过程，有机肥的施用促进了土壤微生物的繁殖和活动，通过生物的还原作用使高价锰还原为可溶性的低价锰；同时，在有机质的分解过程中，由于氧的消耗而使土壤的氧化还原电位降低，促使锰还原。由此表明，长期施用有机肥可导致土壤中的锰从易还原态锰转化为代换态锰。由于化肥处理和有机肥与化肥配施处理作物的生物量大，作物吸收锰量多，吸收锰随收获稿秆带走的量大，因而同对照相比，土壤全锰含量有降低的趋势。

从表 4 还可看出，土壤碳酸盐结合态锰的含量单施化肥处理与对照间差异不大，但有机肥与化肥配施处理比对照提高了 22.4%～33.8%；有机态锰各处理间变化不明显。总的来看长期施用有机肥土壤有机态锰含量有所增加，有机态锰与土壤有机质含量相关不显著，铁锰氧化物结合态锰和残渣态锰与全锰含量呈显著正相关，相关系数分别为 0.864*，0.952*（n=7）。

表 4 不同处理土壤各形态锰的含量(mg/kg)

Table 4 The forms and contents of Mn in soils of different treatments

处理 Treatment	交换态 Exchangeable	碳酸盐结合态 Carbonate bound	铁、锰氧化物结合态 Oxide bound	有机态 Organic	无定形铁 Amorphous	晶形铁结合态 Crystalline	残渣态 Residual	总量 Total
对照	5.9	20.1	127.0	99.2	13.8	40.6	193.4	500.0
化肥	7.7	21.3	118.6	99.2	13.8	33.9	185.4	479.9
胡豆青＋化$_1$	7.2	24.6	100.0	109.2	15.8	24.9	198.6	480.3
细绿萍＋化$_2$	7.0	26.9	120.2	104.8	14.5	36.3	170.3	480.0
猪粪＋化$_2$	7.4	26.1	88.2	94.4	14.5	42.9	126.5	400.0
细绿萍＋化$_1$	8.6	25.9	132.0	101.8	17.2	40.7	218.8	545.0
猪粪＋化$_1$	6.3	25.4	105.0	104.8	17.2	40.6	180.6	479.9

2.3 有机肥与化肥配施对紫色水稻土铜形态影响

中性紫色水稻土中的铜主要以残渣态存在，残渣态铜占土壤全铜的 51.8%；其次是无定形铁结合态铜和晶形铁结合态铜。表 5 表明，紫色水稻土长期施用有机肥，土壤中铜的交换态，碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态，有机态，残渣态和土壤全铜与对照相比均有不同程度的减少(也有个别例外)。这主要是由于有机肥与化肥配施，作物长势好，生物量大[8]，作物吸收带走的铜量大于通过施肥加入的量，因而有机肥处理的以上几种形态的铜含量低于对照。施用有机肥对有机态铜的影响，过去的研究认为，由于有机质中含有许多具有螯合功能基的有机化合物，这些功能基能对铜起螯合作用，形成有机-铜螯合物，有机肥的施用，增大了土壤对铜的络合固定能力，形成有机态铜。本试验除了猪粪＋化$_1$ 处理土壤有机态铜比对照高外，其它几个有机肥处理土壤的有机态铜含量都比对照低，其原因有待于进一步研究。经过几年轮作，紫色水稻土中的无定形结合态铜和晶形铁结合态铜，有机肥与化肥配施处理比对照增加了 13.4%～43.9%和 8.6%～14.7%。其原因可能是有机肥的施入，增大了土壤的还原条件，土壤的 Eh 降低，造成其它形态铜向无定形铁结合态铜和晶形铁结合态

铜转化。土壤中的全铜含量与无定形铁结合态铜,有机铜,碳酸盐结合态铜呈显著正相关($r=0.757^*, 0.794^*, 0.897^*, n=7$)。

表 5　不同处理土壤各形态铜的含量(mg/kg)

Table 5　The forms and contents of Cu in soils of different treatments

处　理 Treatment	交换态 Exchangeable	碳酸盐结合态 Carbonate bound	铁、锰氧化物结合态 Oxide bound	有机态 Organic	无定形铁结合态 Amorphous	晶形铁结合态 Crystalline	残渣态 Residual	总　量 Total
对　照	0.62	1.01	1.12	2.08	1.64	1.63	8.70	16.80
化　肥	0.53	0.96	0.92	1.67	2.22	1.57	7.93	15.80
胡豆青+化$_1$	0.60	0.91	0.82	1.52	1.86	1.87	6.82	14.40
细绿萍+化$_2$	0.53	0.95	0.82	1.48	2.36	1.77	7.09	15.00
猪粪+化$_2$	0.53	1.06	0.82	1.41	1.92	1.81	6.46	14.00
细绿萍+化$_1$	0.53	0.99	0.78	1.44	2.00	1.48	7.38	14.60
猪粪+化$_1$	0.60	1.30	0.94	3.54	3.32	2.15	8.05	19.90

2.4　有机肥与化肥配施对紫色水稻土锌形态影响

表6表明,紫色水稻土长期施用有机肥可提高土壤中的交换态锌含量,同对照相比,有机肥与化肥配施处理土壤中的交换态锌提高了 20.9%～53.4%,化肥处理区提高了62.3%。虽然交换态锌化肥处理区略高于有机肥与化肥配施处理,但土壤全锌含量却低于有机肥处理区 5.5%～30.0%;碳酸盐结合态锌,有机肥与化肥配施处理比对照和化肥处理区分别提高了 8.8%～28.9%和 3.0%～22.0%,铁锰氧化物结合态锌和有机态锌均有不同程度的提高。这主要是因为有机肥对锌有富集作用,有机肥本身含有较高量的锌,施入土后增加了锌的来源;同时,长期施用有机肥改变了土壤的理化性质,增大了无机锌化合物的溶解度。经相关分析,碳酸盐结合态锌,有机态锌,残渣态锌与全锌含量呈显著正相关,相关系数分别为 $0.969^*, 0.827^*, 0.944^*$ ($n=7$)。以上说明,有机肥是土壤良好的锌源,长期单施化肥而不施加其它锌源,作物吸收锌仅靠少部分根茬补充,抵不上作物带走锌量,使土壤中锌的贮量减少,增加了土壤锌的消耗。所以,有机肥与化肥配施,有利于提高土壤中锌的含量和作物对锌的吸收。

表 6　不同处理土壤各形态锌的含量(mg/g)

Table 6　The forms and contents of Zn in soils of different treatments

处　理 Treatment	交换态 Exchangeable	碳酸盐结合态 Carbonate bound	铁、锰氧化物结合态 Oxide bound	有机态 Organic	无定形铁结合态 Amorphous	晶形铁结合态 Crystalline	残渣态 Residual	总　量 Total
对　照	1.91	2.84	1.46	6.56	2.48	6.66	31.13	53.04
化　肥	3.10	3.00	2.48	6.60	3.04	8.25	31.52	57.99
胡豆青+化$_1$	2.31	3.12	1.64	6.28	3.22	11.82	33.02	61.41
细绿萍+化$_2$	2.59	3.56	1.64	7.36	3.16	8.84	48.25	75.40
猪粪+化$_2$	2.48	3.09	2.76	6.96	3.72	10.42	31.77	61.20
细绿萍+化$_1$	2.93	3.27	2.02	7.00	3.22	9.21	32.95	60.60
猪粪+化$_1$	2.88	3.66	3.65	8.08	3.22	10.45	43.46	75.40

2.5 土壤中铁、锰、铜、锌的相互关系

分析表明,各种形态铁、锰、铜、锌之间存在着相互制约和相互影响的关系。由于紫色水稻土主要带负电荷,加之有机肥在土壤中分解形成的功能团大部分也带负电荷,因而对带正电荷的 Fe^{2+}、Fe^{3+}、$Fe(OH)^{2+}$、Mn^{2+}、Zn^{2+}、$Zn(OH)^{+}$、Cu^{2+} 等阳离子为专性吸附。不同处理土壤铁、锰氧化物结合态铁的数量与铁、锰氧化物结合态锰的数量的比值不一样,紫色水稻土施用有机肥后,有利于部分铁、锰的活化。铁、锰氧化物结合态铁同铁、锰氧化物结合态锰有一定的相关性($r=0.502, n=7$)。铁、锰氧化物结合态铜、锌的数量相对较低,Zn/Mn 在 11/1000～34/1000,Cu/Mn 在 6/1000～9/1000 之间。施用有机肥后,随着无定形铁含量的上升,无定形铁同无定形铁结合态锰、锌、铜呈正相关($r=0.847^{*}, 0.656, 0.586, n=7$),铁的活化有助于对锰、锌、铜的吸附(表 7)。

表 7 土壤铁、锰、铜、锌的相互关系

Table 7 The corelations of Fe、Mn、Cu、Zn in soils

对照 Treatment	铁、锰氧化物结合态 Oxide bound			无定形铁铝结合态 Amorphous		
	Fe/Mn	Zn/Mn	Cu/Mn	Mn/Fe	Zn/Fe	Cu/Fe
对照	0.0868	0.0115	0.0088	0.0172	0.0031	0.0021
化肥	0.929	0.0209	0.0078	0.0172	0.0038	0.0028
胡豆青 + 化$_1$	0.720	0.0164	0.0082	0.0149	0.0030	0.0017
细绿萍 + 化$_2$	0.721	0.0136	0.0068	0.0129	0.0028	0.0021
猪粪 + 化$_2$	1.099	0.0313	0.0093	0.0129	0.0033	0.0017
细绿萍 + 化$_1$	0.854	0.0153	0.0059	0.0141	0.0026	0.0016
猪粪 + 化$_1$	1.025	0.0348	0.0089	0.0125	0.0023	0.0024

3 结论

有机肥与化肥长期配合施用能提高紫色水稻土有机质含量,改变土壤腐殖质的结合形态,土壤中的松结态腐殖质含量明显提高,紧结态腐殖质含量下降。有机肥与化肥长期配合施用对土壤中铁、锰、铜、锌微量元素的数量和形态有很大的影响,有机肥与化肥配施比单一施用化肥和不施肥,土壤中的交换态,碳酸盐结合态,有机态、无定形结合态铁、锰、锌含量提高,有利于作物对铁、锰、锌的吸收利用。由于有机肥的施用,作物的长势旺,生物量大,作物因收获而携出的铜多,加快了土壤中铜消耗速度,全铜含量有所降低。从四川紫色土区的土壤普查资料看,很多地方都存在着微量元素缺乏的现象,所以,长期施用牲畜粪尿和绿肥,有利增加土壤微量元素含量,为作物高产稳产提供良好的物质条件。

参考文献

1 蒋廷惠,胡蔼堂,秦怀英.土壤中铜、铁、锌、锰的形态与有效性的关系.土壤通报,1989,20(5):228～231.

2 杨爱玉,何念祖,叶正钱.有机肥料对土壤锌、锰有效性影响.土壤学报,1990,27(2):195～201.

3 同延安,高宗,等.有机肥及化肥对土壤中微量元素平衡的影响.土壤学报,1995,32(3):315～319.

4 邵煜庭,等. 甘肃主要农业土壤中 Cu、Zn、Mn、Fe 形态及有效性研究. 土壤学报,1995,32(4):422～428.
5 傅积平,等. 太湖地区水稻土复合胶体的特性. 土壤学报,1983,20(2):112～128.
6 袁可能. 植物营养元素的土壤化学. 北京:科学出版社,1983,336～540.
7 刘铮,朱其清. 微量元素的农业化学. 北京:农业出版社,1991,63～65.
8 陈世正,等. 稻草还田对土壤肥力与作物产量的影响. 土壤肥料,1995,4:13～18.

EFFECT OF LONG-TERM APPLICATION OF MANURES ON FORMS OF Fe, Mn, Cu AND Zn IN PURPLE PADDY SOIL

Gao Ming Che Fucai Wei Chaofu Xie Deti Yang Jianhong
(*College of Resou. and Envir., Southwest Agric. Univ., Chongqing* 400716)

Abstract: Effect of nine-year using manure continuously on the form of Fe、Mn、Cu、Zn of purple paddy soil were studied with long-term fixed location experiment as the base materials. The results showed that manure is the better source of Fe、Mn、Zn of soil, and according to the comparison between the samples manure with organic fertilizer and that manure with pure chemical fertilizer the total Fe and Mn changed very little, total Zn increased by 5.5%～30.0%; exchanging form Fe by 1.5%～12%, carbonate binding form Fe by 2.5%～8.9%, organic binding form Fe by 11.6%～19.5%, amorphous form Fe 32.5%～72.5%. Each form of Mn and Zn increased by different degrees. In addition, the consumption of soil Cu increased and total Cu occurred tendency to decrease.

Key words: purple paddy soil; manure; trace elemenmt; form