

doi: 10.11838/sfsc.1673-6257.19020

## 不同种类有机肥对土壤铅、铜形态转化的影响

罗春岩, 张家玮, 王雨阳, 吴蔚东, 赵庆杰\*

(海南大学热带农林学院, 海南 海口 570228)

**摘要:** 为研究不同种类来源商品有机肥对海南砖红壤中铅、铜形态转化的影响, 将海藻、羊粪、鸡粪、氨基酸、豆粕和烟叶为原料的商品有机肥添加到铅、铜单一和复合污染土壤中, 经老化培养后, 采用 EDTA 提取法和 Tessier 连续提取法测定了各类有机肥施用下土壤中不同形态铅、铜含量。结果表明: 与不施用有机肥处理组相比, 施用有机肥能够降低土壤中 EDTA 提取态铅、铜的含量, 降低幅度分别为 3.73% ~ 24.19% 和 8.88% ~ 72.64%; 添加有机肥使土壤中的残渣态铅、铜含量分别增加了 1.03 ~ 4.28 倍和 1.02 ~ 1.48 倍, 有机结合态铅、铜含量分别增加了 1.33 ~ 8.81 倍和 1.39 ~ 4.92 倍, 碳酸盐结合态铅、铜含量分别减少了 21.06% ~ 55.51% 和 14.39% ~ 45.16%。不同种类有机肥对单一和复合污染土壤中铅、铜形态转化特征存在差异, 对于铅形态转化效果而言, 单一和复合污染条件下先后顺序分别为: 海藻 > 鸡粪 > 氨基酸 > 豆粕 > 烟叶 > 羊粪, 海藻 > 豆粕 > 氨基酸 > 鸡粪 > 羊粪 > 烟叶; 对于铜形态转化效果而言, 单一和复合污染条件下先后顺序分别为: 豆粕 > 海藻 > 氨基酸 = 烟叶 > 鸡粪 > 羊粪, 豆粕 > 氨基酸 > 海藻 > 鸡粪 > 烟叶 > 羊粪。综合而言, 有机肥对单一污染土壤中重金属铅、铜的钝化效果优于复合污染土壤, 不同种类有机肥的铅、铜形态转化效果不同。

**关键词:** 有机肥; 重金属; 铅; 铜; 形态转化

农田土壤重金属污染不仅会使土壤质量退化、作物的产量与品质降低, 还会带来严重的环境与健康问题, 是人类面临的最重要的环境问题之一<sup>[1-2]</sup>。铅和铜是土壤和水环境中很普遍的两种重金属污染物, 污染土壤中的铅、铜被植物吸收后, 通过食物链进入人体, 最终会对人类健康产生危害。采用各种有机和无机钝化剂来降低重金属污染土壤中重金属的生物活性与可迁移性, 钝化与固定土壤重金属是农田重金属污染土壤修复经济可行的方法<sup>[2-3]</sup>。近年来, 有机肥因其对土壤肥力的促进作用以及成本优势而被用作性价比最高的农田重金属污染土壤修复材料<sup>[2, 4-5]</sup>。

有机肥作为农田生态系统土壤有机质的主要来源之一, 可以通过增加土壤有机质, 改善土壤的肥力性状, 提高作物的产量与品质; 并且, 由于其具有巨大的表面积、带电性以及丰富的表面官能

团, 能够通过各种物理、化学和生物学过程作用于土壤中的重金属, 从而改变土壤中重金属的化学形态<sup>[1, 3]</sup>。土壤重金属的化学形态是近年来土壤环境化学领域的研究热点, 重金属在土壤中的化学形态决定了其迁移性和生物有效性<sup>[6]</sup>, 利用重金属的化学形态来评价重金属的生物可利用性, 有利于评估重金属在土壤中的迁移风险和治理重金属污染土壤<sup>[7]</sup>。有机肥由于生产原料来源的不同, 在组成与性质上差异极大<sup>[8-9]</sup>。这些不同原料来源的有机肥施入土壤中以后, 无论是对土壤肥力的贡献, 还是对土壤重金属形态分布特征的影响都会表现出显著的不同<sup>[8, 10-11]</sup>。

关于有机肥对土壤重金属形态转化的研究也有见报道<sup>[12]</sup>。如马铁铮等<sup>[13]</sup>的研究表明, 施用有机肥和生物炭能够使土壤中有效态 Cd 和 Pb 的含量显著降低; 刘秀珍等<sup>[14]</sup>的研究表明, 施用有机肥能够降低土壤中交换态和碳酸盐结合态 Cd 含量, 增加铁锰氧化物结合态、有机结合态和残留态 Cd 的含量。Meng 等<sup>[15]</sup>利用热解处理的稻草和猪粪, 通过培养试验研究了有机肥对重金属生物有效性和化学形态的影响, 结果表明, 土壤中可交换重金属减少, 碳酸盐结合金属形态增加, CaCl<sub>2</sub> 可

收稿日期: 2019-01-11; 录用日期: 2019-02-15

基金项目: 国家自然科学基金 (21866013; 21467007); 国家重点基础研究发展计划 (2017YFD0202101; 2018YFD0800703)。

作者简介: 罗春岩 (1993-), 男, 黑龙江大庆人, 硕士研究生, 主要从事热带土壤污染修复研究。E-mail: Luochunyan41712@163.com。

通讯作者: 赵庆杰, E-mail: zqj20053@126.com。

提取态金属含量降低。多数研究结论是有机肥施用降低了土壤中重金属的生物有效性,但也有试验表明有机肥促进了土壤重金属的转化及其生物吸收量:如李丹<sup>[16]</sup>的研究表明,单施有机肥可增加蔬菜的生物量,但也增加了小白菜和油菜对镉的吸收量。

关于有机肥能够影响土壤重金属形态转化的原因,前人认为可能是不同有机肥种类本身组分的复杂性及其用量的不同,使得其进入土壤对土壤重金属形态分异产生了不同影响,对这些因素可以利用性质差异较大的有机肥进行对比研究。然而,目前关于组成与性质上差异极大的有机肥对土壤重金属形态和有效性的差异研究较少,特别是关于不同种类有机肥对复合污染条件下重金属形态转化的研究鲜见报道。因此,本研究选用海南省常用的不同原材料生产的6种商品有机肥,

研究其对铅、铜单一和复合污染下,海南砖红壤中Pb、Cu各形态的影响,旨在了解这些有机肥对土壤中Pb、Cu各形态的影响规律,对筛选优质高效的土壤重金属污染修复有机肥具有重要的意义,为后续相关土壤重金属污染修复提供理论依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验材料

供试有机肥为海南省常见具有代表性的6种商品有机肥,其原料来源为海藻、羊粪、鸡粪、氨基酸、豆粕和烟叶。将有机肥风干研磨后过2 mm筛,置于密封袋中密封保存。供试商品有机肥理化性质参照之前的研究方法测定<sup>[17]</sup>。供试有机肥原料的基本物理化学性质见表1。

表1 供试有机肥基本物理化学性质

有机肥原料	C (%)	H (%)	O (%)	N (%)	H/C	O/C	有机质 (%)	腐植酸 (g/kg)	pH 值	CEC (cmol/kg)	灰分 (%)	Pb (mg/kg)	Cu (mg/kg)
海藻	25.45	3.25	67.10	2.53	1.53	1.98	53.67	180.98	7.85	6.75	45.35	18.29	40.83
羊粪	10.05	1.53	86.95	0.91	1.83	6.49	24.13	170.09	8.73	3.78	77.20	8.67	15.29
鸡粪	15.77	2.19	78.83	2.01	1.67	3.75	25.95	159.56	9.15	6.93	64.80	14.66	53.19
氨基酸	16.17	2.20	78.20	1.56	1.63	3.63	26.89	181.65	7.48	10.44	61.08	46.37	30.16
豆粕	20.67	5.10	52.95	10.98	2.96	1.92	79.89	252.63	3.41	2.70	24.82	14.91	7.55
烟叶	12.43	2.60	80.43	1.07	2.51	4.85	24.82	104.29	7.38	11.07	68.31	51.01	39.94

供试土壤采自海南省海南大学儋州校区实验基地菜园,采集0~20 cm层土样,风干过2 mm筛备用。土壤类型为花岗岩母质砖红壤,质地为轻壤,有机质含量为14.03 g/kg, pH值为5.71,阳离子交换量为4.45 cmol/kg,铅铜含量分别为14.67和11.32 mg/kg。

### 1.2 试验设计

按5%的质量比例分别加入不同原料来源(海藻、羊粪、鸡粪、氨基酸、豆粕、烟叶)的有机肥和基础土壤共500 g置于塑料烧杯中,充分混匀有机肥和土壤,先加100 mL去离子水,放置1 d,然后加入50 mL的浓度为2 500 mg/L的硝酸铅溶液或500 mg/L的硝酸铜溶液污染培养,放置在25℃环境下培养30 d,培养过程中每隔3 d加一次去离子水至土壤田间持水量的70%,每个处理

重复3次。培养结束后,将土壤风干并过2 mm筛备用。

### 1.3 测定项目及方法

土壤重金属有效态采用EDTA提取法(0.5 mol/L NH<sub>4</sub>Ac+0.5 mol/L HAc+0.02 mol/L NaEDTA, pH值4.65)提取<sup>[18]</sup>。土壤重金属形态采用Tessier连续提取法提取<sup>[19]</sup>,5种重金属形态包括可交换态(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),Tessier连续提取步骤如表2。采用原子吸收分光光度法测定重金属含量。

### 1.4 数据统计分析方法

所有试验均进行3次重复,采用Excel 2010、SPSS 20软件进行数据处理与分析,采用Origin 8.0软件作图。

表 2 Tessier 连续提取法的具体提取剂和条件

提取步骤	提取形态	提取剂及条件
1	F1	称取 2 g 样品, 加入 16 mL 的 1 mg/L MgCl <sub>2</sub> 溶液 [用 Mg(OH) <sub>2</sub> 调 pH=7], 室温振荡 1 h, 4 500 r/min 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 mg/L 乙酸钠溶液 (pH=5), 室温振荡 5 h, 4 500 r/min 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 mol/L 盐酸羟胺溶液, 95℃ 水浴振荡 6 h, 4 500 r/min 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 mol/L 硝酸溶液和 16 mL 30% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 溶液 (pH=2), 85℃ 水浴振荡 5 h, 冷却后加入 10 mL 的 3.2 mol/L 乙酸铵的 20% HNO <sub>3</sub> 溶液, 室温振荡 30 min, 4 500 r/min 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℃ 的加热 (140 ~ 160℃) 反应至溶液变黏稠, 冷却后加水溶解、过滤、定容, 摇匀待测。

## 2 结果与分析

### 2.1 不同原料来源的有机肥对单一和复合污染土壤中铅、铜 EDTA 提取态含量的影响

不同原料来源的有机肥对单一和复合污染土壤中铅、铜 EDTA 提取态含量的影响见表 3, 与对照组相比, 有机肥处理组均显著降低了单一铅

污染下有效态铅含量, 其中海藻、鸡粪、氨基酸、豆粕、烟叶处理组铅有效态含量显著低于对照组, 单一铜污染下也呈现出与铅一样的趋势。复合污染条件下, 有效态铅、铜的含量略高于单一污染条件下有效态铅、铜含量, 表明有机肥对单一污染土壤中重金属铅、铜的钝化效果优于复合污染土壤。

表 3 不同原料来源的有机肥施用下土壤铅铜 EDTA 提取态含量

(mg/kg)

有机肥原料	单一污染土壤		复合污染土壤	
	有效铅含量	有效铜含量	有效铅含量	有效铜含量
海藻	177.15 ± 15.36 c	20.15 ± 0.67 c	210.90 ± 14.64 abc	20.95 ± 1.67 d
羊粪	221.80 ± 16.59 ab	25.15 ± 1.04 b	228.40 ± 18.35 a	25.95 ± 1.43 b
鸡粪	194.35 ± 13.85 bc	16.75 ± 0.76 de	218.75 ± 15.35 ab	21.70 ± 1.05 d
氨基酸	194.65 ± 20.24 bc	16.40 ± 0.83 e	204.75 ± 18.43 c	15.70 ± 0.85 e
豆粕	199.40 ± 14.36 bc	7.55 ± 0.71 f	197.10 ± 10.79 c	16.35 ± 0.93 e
烟叶	205.45 ± 16.43 b	17.70 ± 0.94 d	206.85 ± 20.61 bc	24.05 ± 1.54 c
对照	234.15 ± 21.66 a	27.60 ± 1.19 a	237.25 ± 26.42 a	28.95 ± 1.39 a

注: 同列不同字母表示差异显著 ( $P < 0.05$ ), 字母相同则表示差异不显著 ( $P > 0.05$ ), 下同。

### 2.2 不同原料来源的有机肥对单一污染土壤中铅、铜形态的影响

不同原料来源的有机肥对单一污染土壤中铅形态含量的影响如表 4 所示, 不添加有机肥的对照组, 铅赋存状态由高到低的顺序是铁锰结合态 > 碳酸盐结合态 > 交换态 > 残渣态 > 有机结合态。图 1 为不同原料来源的有机肥处理下单一污染土壤中铅形态的分布图。由图 1 可知, 分别添加 6 种不同原料来源的有机肥后, 土壤中铅的赋存状态发生了不同变化。对于生物易于吸收的交换态铅, 以鸡粪有机肥处理降低效果最好, 以豆粕有机肥处理效果最差, 交换态铅增加了近 1 倍; 碳酸盐结合态铅含量均大幅下降; 生物难吸收的残渣态和有机结合态铅含量均大幅提高, 其中

残渣态铅以豆粕有机肥增幅最为明显; 与对照相比, 海藻和豆粕处理组的铁锰氧化物结合态降低, 其他处理组升高。单一铅污染下生物难吸收的残渣态和有机结合态铅含量大小顺序为: 海藻 22% > 鸡粪 18% > 氨基酸 17% > 豆粕 16% > 烟叶 14% > 羊粪 11%。

不同原料来源的有机肥对单一污染土壤中铜形态含量的影响如表 5 所示, 不添加有机肥的对照组, 铜赋存状态由高到低的顺序是铁锰结合态 > 残渣态 > 碳酸盐结合态 > 有机结合态 > 交换态。图 2 为不同原料来源的有机肥处理下单一污染土壤中铜形态的分布图。由图 2 可知, 分别添加 6 种不同原料来源的有机肥后, 土壤中铜的赋存状态发生了不同变化。对于生物易于吸收的交换态铜, 以海藻有

表 4 不同原料来源的有机肥对单一污染土壤中铅形态含量及占比的影响

处理	F1		F2		F3		F4		F5	
	含量 (mg/kg)	占比 (%)	含量 (mg/kg)	占比 (%)	含量 (mg/kg)	占比 (%)	含量 (mg/kg)	占比 (%)	含量 (mg/kg)	占比 (%)
海藻	6.65 ± 0.8 e	3	59.10 ± 2.1 b	24	124.45 ± 10.8 c	51	40.10 ± 4.5 a	16	15.95 ± 3 b	6
羊粪	10.65 ± 1.0 c	4	56.45 ± 6.5 bc	23	154.35 ± 10.6 b	62	16.90 ± 2.3 c	7	9.75 ± 1.5 cd	4
鸡粪	6.15 ± 1.0 e	3	45.45 ± 4.0 c	19	146.45 ± 12.6 bc	61	26.70 ± 2.8 b	11	16.10 ± 2.1 b	7
氨基酸	8.60 ± 0.4 d	3	36.80 ± 5.1 cd	15	159.30 ± 10.1 ab	64	27.45 ± 2.5 b	11	15.10 ± 2.5 b	6
豆粕	22.65 ± 3.6 a	9	61.30 ± 7.1 b	25	120.90 ± 12.3 c	50	18.10 ± 1.2 c	7	20.85 ± 2.1 a	9
烟叶	6.90 ± 0.3 e	3	34.55 ± 4.2 d	14	172.45 ± 7.0 a	69	23.80 ± 2.2 a	10	10.45 ± 1.5 e	4
CK	12.85 ± 1.1 b	5	77.65 ± 7.9 a	31	145.05 ± 15.2 bc	59	4.55 ± 2.5 d	2	7.65 ± 1.1 d	3

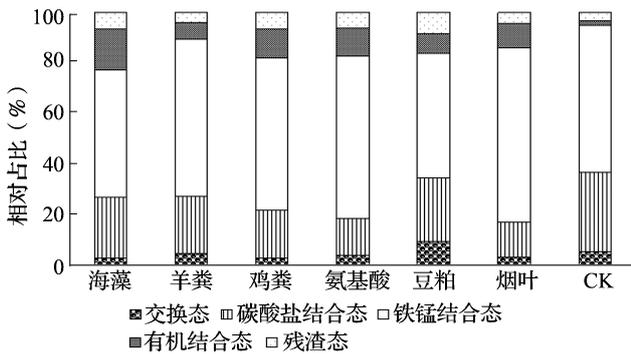


图 1 不同原料来源的有机肥处理下单一污染土壤中铅形态的分布

机肥处理降低效果最好，以豆粕有机肥处理效果最差，交换态铜不降反升；碳酸盐结合态铜含量均大幅下降；生物难吸收的有机结合态和残渣态铜均大幅增加，其中海藻有机肥处理组中有机结合态铜增幅最大，豆粕有机肥处理组中残渣态铜增加效果最为明显。单一铜污染下生物难吸收的残渣态和有机结合态铜含量大小顺序为：豆粕 82% > 海藻 73% > 氨基酸 63% = 烟叶 63% > 鸡粪 62% > 羊粪 50%。

表 5 不同原料来源的有机肥对单一污染土壤中铜形态含量及占比的影响

处理	F1		F2		F3		F4		F5	
	含量 (mg/kg)	占比 (%)	含量 (mg/kg)	占比 (%)	含量 (mg/kg)	占比 (%)	含量 (mg/kg)	占比 (%)	含量 (mg/kg)	占比 (%)
海藻	0.10 ± 0.01 e	0	3.45 ± 0.2 d	7	10.35 ± 0.8 d	20	18.45 ± 2.1 a	36	19.10 ± 1.1 b	37
羊粪	0.15 ± 0.02 d	0	4.85 ± 0.4 b	10	18.85 ± 2.5 b	40	5.20 ± 0.2 d	11	18.25 ± 1.3 bc	39
鸡粪	0.15 ± 0.06 d	0	4.05 ± 0.2 c	8	15.25 ± 1.9 bc	30	13.05 ± 1.1 b	26	18.30 ± 1.3 bc	36
氨基酸	0.25 ± 0.02 c	0	3.80 ± 0.5 cd	7	15.40 ± 1.2 bc	30	14.95 ± 0.9 b	29	17.80 ± 1.7 bc	34
豆粕	0.45 ± 0.05 a	1	3.40 ± 0.3 d	7	4.80 ± 0.2 e	10	14.25 ± 0.5 b	29	25.75 ± 1.7 a	53
烟叶	0.30 ± 0.04 b	1	3.85 ± 0.2 cd	8	13.45 ± 1.2 c	28	10.05 ± 0.7 c	21	20.40 ± 1.2 b	42
CK	0.32 ± 0.06 b	1	6.20 ± 0.8 a	12	24.10 ± 2.1 a	47	3.75 ± 0.7 e	7	17.35 ± 0.5 c	34

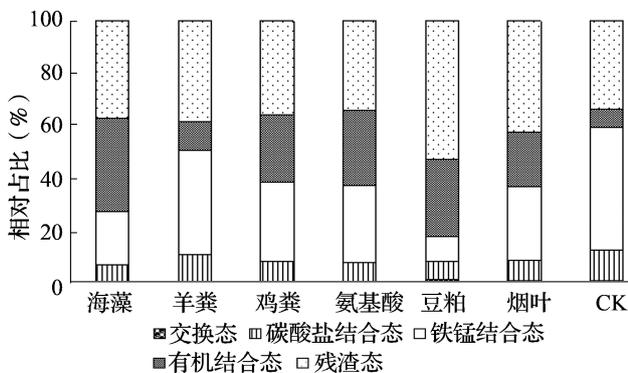


图 2 不同原料来源的有机肥处理下单一污染土壤中铜形态的分布

### 2.3 不同原材料有机肥处理的复合污染土壤中铅、铜形态差异

不同原料来源的有机肥对复合污染土壤中铅形态含量的影响如表 6 所示，不添加有机肥的对照组，铅赋存状态由高到低的顺序是铁锰结合态 > 碳酸盐结合态 > 交换态 > 有机结合态 > 残渣态。图 3 为不同原料来源的有机肥处理下复合污染土壤中铅形态的分布图。由图 3 可知，分别添加 6 种不同原料来源的有机肥后，土壤中铅的赋存状态发生了不同变化。对于生物易于吸收的交换态铅，以氨基酸有机肥处理降低效果最好，以豆粕有机肥处

理效果最差，交换态铅增加了近 1 倍；碳酸盐结合态铅含量均大幅下降；生物难吸收的残渣态铅均有所增加，其中以豆粕有机肥处理增幅最大，另一种生物难吸收的有机结合态铅与对照组相比均有所增加，以海藻有机肥处理组增幅最大；与对

照相比，海藻和豆粕处理组的铁锰结合态降低，其他处理组升高。复合铅铜污染下生物难吸收的残渣态和有机结合态铅含量大小顺序为：海藻 20% > 豆粕 17% > 氨基酸 14% > 鸡粪 11% > 羊粪 10% > 烟叶 7%。

表 6 不同原料来源的有机肥对复合污染土壤中铅形态含量及占比的影响

处理	F1		F2		F3		F4		F5	
	含量 (mg/kg)	占比 (%)	含量 (mg/kg)	占比 (%)	含量 (mg/kg)	占比 (%)	含量 (mg/kg)	占比 (%)	含量 (mg/kg)	占比 (%)
海藻	11.55 ± 0.9 b	5	54.95 ± 4.0 c	22	131.60 ± 11.7 cd	53	44.55 ± 1.9 a	18	6.55 ± 0.8 d	2
羊粪	11.35 ± 0.9 c	5	66.30 ± 6.7 b	27	144.15 ± 10.9 c	59	13.85 ± 2.5 d	6	8.75 ± 1.1 bc	4
鸡粪	11.10 ± 0.8 cd	4	42.05 ± 4.6 d	16	174.10 ± 12.1 ab	68	20.05 ± 1.3 c	8	8.95 ± 1.2 b	3
氨基酸	9.75 ± 0.5 d	4	43.90 ± 4.0 d	18	160.20 ± 7.2 b	64	24.65 ± 1.2 b	10	10.15 ± 1.5 b	4
豆粕	22.95 ± 3.6 a	9	65.60 ± 5.1 b	27	113.90 ± 10.1 d	47	13.45 ± 2.6 d	6	27.20 ± 2.6 a	11
烟叶	10.35 ± 0.2 cd	4	43.10 ± 3.5 d	17	184.45 ± 5.8 a	73	9.10 ± 1.1 e	4	7.20 ± 0.7 c	3
CK	12.85 ± 0.5 b	5	89.85 ± 6.4 a	36	136.40 ± 6.2 c	54	6.85 ± 0.5 f	3	6.35 ± 1.6 cd	3

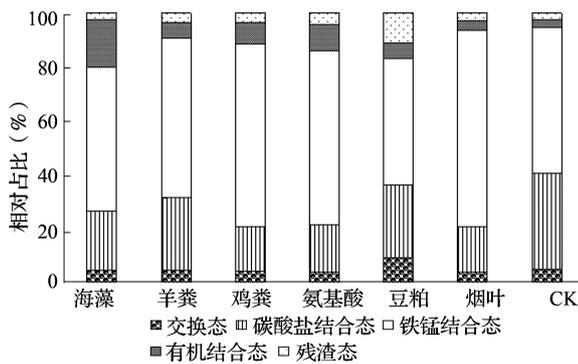


图 3 不同原料来源的有机肥处理下复合污染土壤中铅形态的分布

不同原料来源的有机肥对复合污染土壤中铜形态含量的影响如表 7 所示，不添加有机肥的对照组，铜

赋存状态由高到低的顺序是铁锰结合态 > 残渣态 > 碳酸盐结合态 > 有机结合态 > 交换态。图 4 为不同原料来源的有机肥处理下复合污染土壤中铜形态的分布图。由图 4 可知，分别添加 6 种不同原料来源的有机肥后，土壤中铜的赋存状态发生了不同变化。对于生物易于吸收的交换态铜，以海藻有机肥处理降低效果最好，以豆粕有机肥处理效果最差，交换态铜增加了近 1 倍；碳酸盐结合态铜含量均大幅下降；生物难吸收的残渣态铜均有所增加，其中以豆粕有机肥处理增幅最大，另一种生物难吸收的有机结合态铜与对照组相比均有所增加，以氨基酸有机肥处理组增幅最大。复合铅铜污染下生物难吸收的残渣态和有机结合态铜含量大小顺序为：豆粕 71% > 氨基酸 64% > 海藻 58% > 鸡粪 54% > 烟叶 51% > 羊粪 49%。

表 7 不同原料来源的有机肥对复合污染土壤中铜形态含量及占比的影响

处理	F1		F2		F3		F4		F5	
	含量 (mg/kg)	占比 (%)	含量 (mg/kg)	占比 (%)	含量 (mg/kg)	占比 (%)	含量 (mg/kg)	占比 (%)	含量 (mg/kg)	占比 (%)
海藻	1.05 ± 0.2 c	2	4.60 ± 0.2 d	10	14.25 ± 1.1 cd	30	11.95 ± 0.5 b	25	15.40 ± 1.1 cd	33
羊粪	1.25 ± 0.5 bc	3	5.95 ± 0.3 b	13	16.45 ± 1.0 b	36	4.90 ± 0.4 d	11	17.75 ± 0.9 bc	38
鸡粪	1.25 ± 0.3 bc	3	4.95 ± 0.2 cd	10	16.30 ± 1.5 bc	33	10.55 ± 0.4 c	21	16.15 ± 0.8 cd	33
氨基酸	1.45 ± 0.2 bc	3	4.90 ± 0.3 cd	10	12.55 ± 2.0 d	24	14.10 ± 1.1 a	28	18.25 ± 0.9 ab	36
豆粕	1.90 ± 0.2 a	4	5.55 ± 0.5 bc	12	5.45 ± 0.6 e	12	10.30 ± 0.7 c	23	21.45 ± 1.5 a	48
烟叶	1.25 ± 0.3 bc	3	5.80 ± 0.7 bc	12	16.60 ± 0.8 b	35	9.05 ± 0.6 c	19	15.40 ± 0.4 cd	32
CK	1.50 ± 0.1 b	3	6.95 ± 0.6 a	15	19.80 ± 0.8 a	42	3.30 ± 0.7 e	7	15.10 ± 0.8 d	32

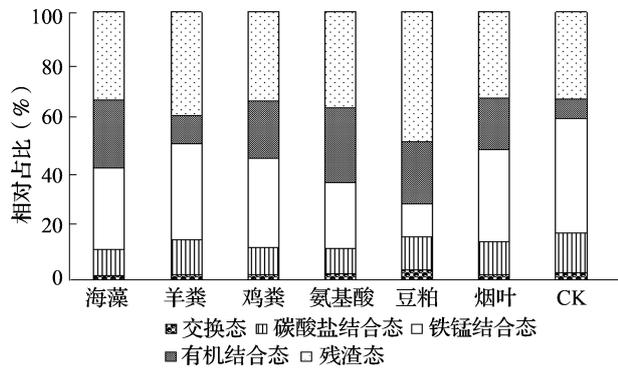


图4 不同原料来源的有机肥处理下复合污染土壤中铜形态的分布

### 3 讨论

与对照组相比, 有机肥处理组中 EDTA 提取态铅、铜含量均低于对照, 说明有机肥添加降低了土壤中铅、铜活性, 这可能是由于有机肥具有巨大的表面积、带电性、丰富的表面官能团, 能够与土壤中重金属形成络合沉淀, 从而降低了 EDTA 提取态重金属含量<sup>[1]</sup>。有机肥对单一污染土壤中重金属铅、铜的钝化效果优于复合污染土壤, 这可能是由于铅、铜均为二价金属元素, 在与有机物络合配位过程中存在一定的竞争性<sup>[20]</sup>。

一般而言, 以可交换态和碳酸盐结合态形式存在的重金属较易在环境中溶出, 以铁锰结合态形式存在的重金属容易在还原的条件下溶出, 而以有机物结合态和残渣态形式存在的金属则相对稳定。本研究结果表明, 与对照组相比, 除豆粕处理组外, 施用有机肥均不同程度地降低了可交换态和碳酸盐结合态 Pb、Cu 含量, 增加了有机结合态和残渣态 Pb、Cu 含量。这一结果与前人关于有机肥中重金属铅的修复的研究结果<sup>[21]</sup>相似, 说明添加有机肥能够使土壤中铅铜由活性强的形态(可交换态和碳酸盐结合态)向活性弱的形态(有机结合态和残渣态)转化, 推测其原因可能是有机肥不仅有有机质含量较高, 而且具有巨大的表面积、带电性以及富含各种官能团, 通过有机肥的施用增加了土壤有机质, 改变了土壤的理化性质, 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<sup>[22]</sup>。不仅如此, 有机肥分解产生的腐殖质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。土壤中的有机质本身具

有还原作用, 减少有效态重金属<sup>[23]</sup>。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<sup>[21]</sup>。然而, 豆粕处理组离子交换态 Pb、Cu 含量显著高于对照组, 原因可能是豆粕有机肥为酸性有机肥 (pH=3.41), 降低了土壤 pH 值, 使得土壤溶液中的部分碳酸盐在高浓度的氢离子环境中溶解, 碳酸铅变得不稳定从而释放出重金属离子, 形成较多的可交换态<sup>[24]</sup>。

铅、铜单一和复合污染土壤中, 对照组中各形态 Pb 含量大小顺序为: F3>F2>F1>F5 ≈ F4, 各形态 Cu 含量大小顺序为: F3>F5>F2>F4>F1, 说明铅、铜在砖红壤中的形态主要以铁锰氧化物结合态为主, 这可能与砖红壤富含铁铝氧化物有关。然而, 唐文浩等<sup>[25]</sup>研究了重金属 Pb、Cd 在海南岛花岗岩砖红壤中的形态组成, 结果表明原土壤中 Pb 形态含量顺序为残余态>有机质结合态>铁锰氧化物结合态>碳酸盐结合态>可交换态>水溶态, 周宇杰等<sup>[23]</sup>研究了有机肥对外源铅污染土壤中铅形态分配的影响, 结果表明原土壤中重金属铅主要以可交换态 (33.43%) 和残渣态 (30.03%) 形式存在。本试验中铅、铜各形态含量顺序与前人结果不一致, 可能是由于土壤本身理化性质以及老化培养时间<sup>[26-27]</sup>不同导致。

单一铅和复合铅铜污染条件下, 海藻有机肥的稳定态(有机结合态和残渣态)铅占比均排在第一位, 表现出较好的钝化铅效果, 不仅如此, 单一铜污染下海藻有机肥处理组的稳定态铜含量为 73%, 在复合铅铜污染中反而下降至 58%, 表明在复合铅铜污染下, 海藻优先与铅离子进行络合, 海藻对铅的亲合力大于铜。这一结果可能的原因是海藻存在优先结合铅的吸附位点, 张家玮等<sup>[28]</sup>研究表明海藻有机肥具有相对较大的为 Pb<sup>2+</sup> 吸附位点提供含氧官能团的峰值。

单一铜和复合铅铜污染条件下, 豆粕有机肥的稳定态铜占比均排在第一位, 表现出较好的钝化铜效果, 表明豆粕能够优先与铜离子进行络合, 豆粕对铜的亲合力大于铅。类似的结论在之前的研究中也得到认同, 张家玮等<sup>[28]</sup>研究了 6 种有机肥对铜的吸附特征, 结果表明, 吸附 Cu<sup>2+</sup> 能力顺序为豆粕>羊粪>烟叶>氨基酸>鸡粪>海藻。可能的原因一方面是豆粕有机肥中含有较高的 H 元素占比 (5.10%) 和 H/C 值 (2.96), 使得豆粕有机肥含有大量的含氧官能团氢键, 提供了大量的结合铜的位

点。另一方面可能是由于豆粕含有较高的腐植酸含量 (252.63 g/kg), 能够促进豆粕对铜的吸附<sup>[29]</sup>。

与对照组相比, 羊粪、鸡粪、氨基酸、烟叶处理组中铅的铁锰氧化物结合态含量升高, 这4种有机肥料中的灰分含量均大于50%, 可能肥料中含有较多的铁锰氧化物, 从而提高了铁锰氧化物结合态铅含量。然而, 不论是Cu单一污染还是Pb、Cu复合污染土壤中, 所有处理组的铁锰结合态Cu含量不但没有上升, 反而均显著低于对照, 主要原因可能是铁锰氧化物结合铅的能力比铜强<sup>[30]</sup>。复合污染与单一污染相比, 铁锰氧化物结合态Pb含量略有上升, Cu含量略有下降也证实了这一假设。

#### 4 结论

与不施有机肥处理组相比, 有机肥施用均不同程度降低了土壤中EDTA提取态Pb、Cu的含量, 降幅分别在3.73%~24.19%和8.88%~72.64%。

施用有机肥能够促进砖红壤中Pb、Cu形态由不稳定的可交换态和碳酸盐结合态向稳定的残渣态和有机结合态转化。不同原料来源的有机肥对单一和复合污染土壤中Pb、Cu形态转化特征存在差异, 单一铅污染下, 6种有机肥对铅形态转化的效果顺序为: 海藻22%>鸡粪18%>氨基酸17%>豆粕16%>烟叶14%>羊粪11%; 复合铅铜污染下, 效果顺序为: 海藻20%>豆粕17%>氨基酸14%>鸡粪11%>羊粪10%>烟叶7%。单一铜污染下, 对铜形态转化的效果顺序为: 豆粕82%>海藻73%>氨基酸63%>烟叶63%>鸡粪62%>羊粪50%; 复合污染下效果顺序为: 豆粕71%>氨基酸64%>海藻58%>鸡粪54%>烟叶51%>羊粪49%。

#### 参考文献:

[1] Rehman M Z, Rizwan M, Ali S, et al. Contrasting effects of biochar, compost and farm manure on alleviation of nickel toxicity in maize (*Zea mays* L.) in relation to plant growth, photosynthesis and metal uptake [J]. *Ecotoxicol Environ Saf*, 2016, 133: 218-225.

[2] Rehman M Z U, Rizwan M, Khalid H, et al. Farmyard manure alone and combined with immobilizing amendments reduced cadmium accumulation in wheat and rice grains grown in field irrigated with raw effluents [J]. *Chemosphere*, 2018, 199: 468.

[3] Clemente R, Walker D J, Pardo T, et al. The use of a halophytic plant species and organic amendments for the remediation of a trace elements-contaminated soil under semi-arid conditions [J].

*Journal of Hazardous Materials*, 2012, 223: 63-71.

[4] Tandy S, Healey J R, Nason M A, et al. Remediation of metal polluted mine soil with compost: co-composting versus incorporation [J]. *Environmental Pollution*, 2009, 157 (2): 690-697.

[5] Pardo T, Clemente R, Bernal M P. Effects of compost, pig slurry and lime on trace element solubility and toxicity in two soils differently affected by mining activities [J]. *Chemosphere*, 2011, 84 (5): 642-650.

[6] Gleyzes C, Telliers A M. Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: a review of sequential extraction procedures [J]. *Trends in Analytical Chemistry*, 2002, 21 (6/7): 451-467.

[7] 雷鸣, 廖柏寒, 秦普丰. 土壤重金属化学形态的生物可利用性评价 [J]. *生态环境学报*, 2007, 16 (5): 1551-1556.

[8] Hossain M S, Hossain A, Sarkar M A R, et al. Productivity and soil fertility of the rice-wheat system in the High Ganges River Floodplain of Bangladesh is influenced by the inclusion of legumes and manure [J]. *Agriculture Ecosystems & Environment*, 2016, 218: 40-52.

[9] 李章海, 朱凯, 彭宇, 等. 不同原料堆制有机肥腐植酸的化学组成与结构特征 [J]. *中国烟草科学*, 2016, 37 (3): 40-44.

[10] Sahito O M, Afridi H I, Kazi T G, et al. Evaluation of heavy metal bioavailability in soil amended with poultry manure using single and BCR sequential extractions [J]. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 2015, 95 (11): 1066-1079.

[11] Iwasaki S, Endo Y, Hatano R. The effect of organic matter application on carbon sequestration and soil fertility in upland fields of different types of Andosols [J]. *Soil Science & Plant Nutrition*, 2017, 63 (2): 200-220.

[12] 李顺奇. 几种有机肥对紫色土壤中铅和镉有效性的调控效应 [D]. 重庆: 西南大学, 2018.

[13] 马铁铮, 马友华, 付欢欢, 等. 生物有机肥和生物炭对Cd和Pb污染稻田土壤修复的研究 [J]. *农业资源与环境学报*, 2015, (1): 14-19.

[14] 刘秀珍, 马志宏, 赵兴杰. 不同有机肥对镉污染土壤镉形态及小麦抗性的影响 [J]. *水土保持学报*, 2014, 28 (3): 243-247.

[15] Meng J, Tao M, Wang L, et al. Changes in heavy metal bioavailability and speciation from a Pb-Zn mining soil amended with biochars from co-pyrolysis of rice straw and swine manure [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 633: 300-307.

[16] 李丹. 不同改良剂对石灰性镉污染土壤的镉形态和小白菜镉吸收的影响 [J]. *农业环境科学学报*, 2015, (9): 1679-1685.

[17] 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.

[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.
- [19] Tessier A, Campbell P C, Bisson M. Sequential extraction procedure for the pecciation of particulate trace metals [J]. Analytical Chemistry, 1979, 51 (7): 844-851.
- [20] 林生, 张家玮, 李建宏, 等. 6种海南商品有机肥对Pb(II)和Cu(II)的复合吸附及解吸[J]. 福建农林大学学报(自然科学版), 2018, 47(1): 97-103.
- [21] 杨坤, 李军营, 杨宇虹, 等. 不同钝化剂对猪粪堆肥中重金属形态转化的影响[J]. 中国土壤与肥料, 2011, (6): 43-48.
- [22] 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.
- [23] 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.
- [24] 刘鑫, 朱端卫, 雷宏军, 等. 酸性土壤活性锰与pH、Eh关系及其生物反应[J]. 植物营养与肥料学报, 2003, 9(3): 317-323.
- [25] 唐文浩, 岳平, 陈恒宇. 海南岛砖红壤中铅、镉的化学形态与转化[J]. 中国生态农业学报, 2009, 17(1): 144-149.
- [26] 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.
- [27] Alexander M. Aging, bioavailability, and overestimation of risk from environmental pollutants [J]. Environmental Science & Technology, 2000, 34(20): 4259-4265.
- [28] 张家玮, 潘运舟, 朱治强, 等. 有机肥对溶液中铅铜的吸附[J]. 江苏农业科学, 2017, 45(8): 282-286.
- [29] Senesi N, Sposito G, Martin J P. Copper (II) and iron (III) complexation by soil humic acids: An IR and ESR study [J]. Science of the Total Environment, 1986, 55(1): 351-362.
- [30] 邹卫华, 陈宗璋, 韩润平, 等. 锰氧化物/石英砂(MOCS)对铜和铅离子的吸附研究[J]. 环境科学学报, 2005, 25(6): 779-784.

#### Impact of different organic fertilizers on the form and transformation of lead and copper in soil

LUO Chun-yan, ZHANG Jia-wei, WANG Yu-yang, WU Wei-dong, ZHAO Qing-jie\* (Institute of Tropical Agriculture and Forestry, Hainan University, Haikou Hainan 570228)

**Abstract:** The purpose of this study was to investigate the effects of organic fertilizers from different materials on the form and transformation of lead and copper in the laterite of Hainan province. In this study, organic fertilizers made from seaweed, sheep dung, chicken dung, amino acids, soybean meal and tobacco leaves were added to single or combined contaminated soil with Pb and Cu. After 30 days of soil culture, the contents of Pb and Cu in the soil were determined by tessier continuous extraction method. Results showed that application of organic fertilizer reduced the contents of bioavailable Pb and Cu in soil by 3.73% ~ 24.19% and 8.88% ~ 72.64% respectively. The content of residual lead and copper in soil increased by 1.03 ~ 4.28 times and 1.02 ~ 1.48 times respectively, and the content of organic bound lead and copper increased by 1.33 ~ 8.81 times and 1.39 ~ 4.92 times, respectively, and the content of carbonate bound lead and copper decreased by 21.06% ~ 55.51% and 14.39% ~ 45.16% respectively by adding organic fertilizer. The application of different organic fertilizers led to different of transformation characteristics of lead and copper. For the single or combined contaminated soil transformation effect of lead form, the sequence ranked as seaweed>chicken manure>amino acid>soybean meal>tobacco leaf>sheep manure, and seaweed>soybean meal>amino acid>chicken manure>sheep manure>tobacco leaf, respectively. For the single or combined contaminated soil transformation effect of cooper form, the sequence ranked as soybean meal>seaweed>amino acid=tobacco leaf>chicken manure>sheep manure, soybean meal>amino acid>seaweed>chicken manure>tobacco leaf>sheep manure, respectively. Generally speaking, immobilization effect of organic fertilizer on heavy metal lead and copper in single contaminated soil is better than that of combined contaminated soil, and different kinds of organic fertilizers have different effects on the transformation of lead and copper forms.

**Key words:** organic fertilizer; heavy metal; lead; copper; transformation of form