李顺奇，刘　洁，陈　杰，等. 几种有机肥对紫色土Pb有效性和形态的调控效应[J]. 农业资源与环境学报，2019，36(1)：79-88.
LI Shun-qi，LIU Jie，CHEN Jie，et al. Regulation effects of several organic manures on Pb chemical speciation and bioavailability in gray-purple soil[J]. *Journal of Agricultural Resources and Environment*，2019，36(1)：79-88.

几种有机肥对紫色土Pb有效性和形态的调控效应

李顺奇[1,2,3]，刘　洁[1,2,3]，陈　杰[1,2,3]，王璐瑶[1,2,3]，柏宏成[1,2,3]，魏世强[1,2,3*]

（1.西南大学资源环境学院，重庆 400716；2.重庆市农业资源与环境研究重点实验室，重庆 400716；3.三峡库区生态环境教育部重点实验室，重庆 400716）

摘　要：采用完全组合试验设计，比较了果壳有机肥（NM）、猪粪有机肥（PM）、污泥有机肥（SM）、腐殖土有机肥（HM）和蚯蚓土有机肥（EM）在不同用量下对不同污染程度土壤[外源添加$(CH_3COOH)_2Pb$溶液]中有效Pb的影响，并探讨了土壤有效Pb变化与Pb形态转化的联系。结果表明，施用有机肥能降低轻度、中度和重度污染土壤中有效Pb的含量，且随着有机肥用量增加降幅增大，其中在中度和重度污染程度土壤中尤为显著。各有机肥中以SM、PM处理的效果最为突出，其土壤有效Pb含量较对照分别降低24.22%~36.10%和19.33%~35.48%。5种有机肥处理土壤有效Pb含量都随时间呈现先上升后下降的变化趋势，在培养至10 d达到峰值，此后逐步降低并在60 d后趋于稳定，其变化动态与Pb各形态转化动态具有一致性。经有机肥处理后，轻度污染土壤中，碳酸盐结合态铅（Carb-Pb）含量降低5.36%~12.91%，有机结合态铅（OM-Pb）含量稍有上升，残渣态铅（Res-Pb）含量增加18.92%~45.47%；在中度污染土壤中，Carb-Pb含量稍有下降，Res-Pb含量显著增加24.30%~38.04%；在重度污染土壤中，Carb-Pb含量无显著变化，OM-Pb和Res-Pb含量都有大幅增加，其增幅分别为14.46%~41.06%和29.02%~56.29%。土壤中Carb-Pb对有效Pb具有显著正向贡献，而OM-Pb和Res-Pb表现为显著的负向贡献。研究表明，有机肥主要通过降低Carb-Pb含量而大幅增加OM-Pb和Res-Pb含量，使得土壤Pb的有效性显著降低。

关键词：有机肥；土壤；Pb；有效性；化学形态
中图分类号：X53；S141　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：2095-6819(2019)01-0079-10　　**doi**: 10.13254/j.jare.2018.0032

Regulation effects of several organic manures on Pb chemical speciation and bioavailability in gray-purple soil

LI Shun-qi[1,2,3], LIU Jie[1,2,3], CHEN Jie[1,2,3], WANG Lu-yao[1,2,3], BAI Hong-cheng[1,2,3], WEI Shi-qiang[1,2,3*]

(1.College of Resources and Environment, Southwest University, Chongqing 400716, China; 2.Key Laboratory of Agricultural Resources and Environment, Chongqing 400716, China; 3. Key Laboratory of Three Gorges Reservoir Area, Ministry of Education, Chongqing 400716, China)

Abstract: A complete combination experimental design was conducted to compare the effect of five organic manures under different dosages, including nutshell manure (NM), pig manure (PM), sludge manure (SM), humus manure (HM) and earthworm manure (EM), on the availability of lead (Pb) in soils with different levels of Pb (adjusted by addition of exogenous Pb as $(CH_3COOH)_2Pb$ solution), and the relationships between Pb availability and its chemical speciation in soils were also discussed. The results showed that the addition of organic manures reduced the contents of available Pb in soils with mild, moderate, and severe pollution of Pb, and the decline degree increased with increase of amount of organic manures which was particularly obvious in soil with moderate and severe contaminated Pb. SM and PM treatment showed the most prominent effects among the five organic fertilizer where the available Pb contents in soils were respectively decreased by 24.22%~36.10% and 19.33%~35.48% as compared with the control group. After adding organic manures, the change trends of

收稿日期：2018-01-27　　**录用日期**：2018-04-16
作者简介：李顺奇（1992—），男，江西吉安人，硕士研究生，研究方向为土壤修复。E-mail：1404255977@qq.com
***通信作者**：魏世强　E-mail：sqwei@swu.sdu.cn
基金项目：国家自然科学基金项目（41771347）；重庆市科学技术委员会重点研发计划项目（cstc2017shms-zdyf0036）
Project supported: The National Natural Science Foundation of China (41771347); Chongqing Science and Technology Bureau (cstc2017shms-zdyf0036)

contents of available Pb in soils with time showed increase firstly and then decrease until a peak value achieved in 10 days, following with gradual decline and finally approaching the stability in 60 days. The dynamics of Pb availability variation were consistent with the dynamics of Pb chemical speciation. After the treatment of organic manures, the contents of carbonates bond Pb (Carb-Pb) decreased by 5.36%~12.91% while those bounded by organic matter (OM-Pb) increased slightly, and those of residual Pb (Res-Pb) increased significantly by 18.92%~45.47%, for mild contaminated soil; For moderate contaminated soil, the contents of Carb-Pb slightly decreased while those of Res-Pb substantially increased by 24.30%~38.04%; For severe contaminated soil, the contents of Carb-Pb did not change significantly, and those of OM-Pb and Res-Pb increased apparently, raised by 14.46%~41.06% and 29.02 %~56.29% respectively. The Carb-Pb had a significant positive contribution to available Pb in soil, while OM-Pb and Res-Pb demonstrated obvious negative contributions. The organic manures reduced significantly the availability of Pb in soil mainly by decreasing the contents of Carb-Pb and increasing those of OM-Pb and Res-Pb.

Keywords: organic manure; soil; Pb; availability; chemical speciation

我国农田土壤重金属污染的现象已普遍存在，土壤重金属污染不仅导致土壤生产力下降，而且会直接或间接危害人畜健康，对生态系统安全构成潜在威胁[1]。有机肥在培肥地力、提高土壤生物活性、促进养分循环再利用及可持续农业发展中的作用已得到普遍证实[2-3]，同时它也被广泛应用于重金属污染土壤的修复中[4]。

有机肥料对土壤重金属污染的修复效应源于其物料组成和性质特征。有机肥含有大量的活性物质，从低分子简单有机酸到高分子腐殖质类物质等，结构复杂，可通过对重金属离子的络合/吸附[5-6]，或与土壤无机组分形成有机无机复合体[7]，或作为电子穿梭体影响土壤的氧化还原性能[8-9]，或通过影响土壤pH和缓冲性能[10-11]等复杂机制，影响重金属在土壤中的转化过程、赋存形态和生物活性。由于有机肥物料来源、堆腐方法及腐熟化程度不同，有机肥的组成和性质存在很大差异，因此对土壤重金属活性的调控效果也明显不同[12]。不少研究指出，有机肥可以钝化土壤重金属，降低其生物有效性。如马铁铮等[13]的研究表明，施用生物有机肥和生物炭可以显著降低土壤有效Pb和Cd的含量以及水稻体内Pb和Cd的含量；Andersson等[4]、王开峰等[14]研究表明，有机肥通过降低土壤可交换态和碳酸盐结合态重金属含量，提高铁锰氧化态、有机结合态和残留态重金属含量，来降低其生物有效性。但也有研究发现，施用有机肥提高了土壤重金属活性，使植物重金属吸收累积量增加[15-17]。这种差异除与土壤性质、重金属种类有关外，更重要的原因可能是土壤污染程度、有机肥的种类和性质存在差异。但目前在不同程度重金属污染土壤上，不同种类有机肥对土壤中重金属形态与活性的调控效应尚缺乏系统比较研究，从而制约了有机肥作为土壤重金属修复材料的科学应用。

本研究以对人群健康和环境危害较大、污染现象普遍的重金属Pb为对象，同步比较5种常见有机肥对外源Pb在紫色土（灰棕紫泥）中有效性变化动态的影响，分析紫色土Pb有效性变化与不同种类和用量有机肥影响下Pb形态转化之间的关系，为有机肥的科学应用与土壤污染修复提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 供试材料

1.1.1 供试有机肥

供试有机肥选择了目前生产上应用较为广泛、性质差异较大的5种商品有机肥：果壳有机肥（Nutshell manure，NM）、猪粪有机肥（Pig manure，PM）、污泥有机肥（Sludge manure，SM）、腐殖土有机肥（Humus manure，HM）和蚯蚓土有机肥（Earthworm manure，EM）。5种有机肥的生厂商为河北释元素肥料科技有限公司，其基本理化性质见表1。

1.1.2 供试土壤

供试土壤为西南地区广泛分布的紫色土-灰棕紫泥（Grey-brown purplish soil），采集自重庆市涪陵区耕地土壤表层（0~20 cm）。所采土样去除砾石及植物残体，自然风干后磨细过2 mm标准筛，用于后续的土壤培养试验。供试土壤的基本理化性质结果见表2。

1.2 试验方法

1.2.1 重金属Pb污染土壤的制备

为准确控制土壤Pb污染水平，采用人工模拟污染土壤为材料。参照《土壤环境质量标准》（GB 15618—1995）中二级标准（300 mg·kg^{-1}），设置对照（CK）和轻度、中度、重度Pb污染土壤，相应外源添加Pb水平设置分别为0、300、600、1200 mg·kg^{-1}。称取过2 mm筛的灰棕紫泥土壤，按设计水平加入外源重金属Pb[$(CH_3COOH)_2Pb$]溶液，与土壤混合均匀，在20%的土

表1 供试有机肥基本理化性质

Table 1 Basic physicochemical properties of organic manures

有机肥种类	pH	溶解性有机碳(DOC)/ g·kg^{-1}	总铅(TPb)/ mg·kg^{-1}	有机质(OM)/ g·kg^{-1}	总氮(TN)/ g·kg^{-1}	总磷(TP)/ g·kg^{-1}	总钾(TK)/ g·kg^{-1}
NM	8.08	66.11	27.82	300.41	11.54	10.21	7.96
PM	8.06	100.04	22.91	578.95	18.56	12.69	10.44
SM	8.10	148.01	35.42	473.36	16.05	13.97	15.66
HM	8.09	251.02	17.50	733.69	8.42	10.32	8.29
EM	8.12	90.20	8.83	367.76	15.91	14.73	9.52

注：pH按水∶土=2.5∶1(质量比)的比例测定。

表2 供试土壤基本理化性质

Table 2 Basic physicochemical properties of soil sample

供试土壤	pH	溶解性有机碳(DOC)/ g·kg^{-1}	总铅(TPb)/ mg·kg^{-1}	有机质(OM)/ g·kg^{-1}	总氮(TN)/ g·kg^{-1}	总磷(TP)/ g·kg^{-1}	总钾(TK)/ g·kg^{-1}
灰棕紫泥土	8.15	1.59	33.10	23.42	1.24	0.73	0.81

壤含水率(质量含水率)、室温条件下避光陈化培养3个月后备用。

1.2.2 有机肥对灰棕紫泥土中Pb形态转化与有效性的影响。

试验于2017年3—7月期间进行。采用完全组合试验设计，4种不同Pb污染程度的模拟土样，5种类型有机肥，有机肥施用量(以总碳量计)设置为对照(CK，0 g·kg^{-1})、低(2 g·kg^{-1})、中(4 g·kg^{-1})、高(8 g·kg^{-1})4个水平，共计4×5×5=100个处理。每个处理重复2次。

分别称取前述过2 mm筛的Pb模拟污染土壤500 g，按设计的有机肥用量，分别添加5种类型有机肥，在20%的土壤含水率、室温条件下避光培养，分别在培养第1、7、15、30、60、90 d，采集各处理混合土样，测定土壤Pb有效性及形态的变化过程，所有测定均重复取样3次。

1.3 分析方法

1.3.1 土壤和有机肥的基本理化性质

土壤pH、有机质(OM)、溶解性有机碳(DOC)、总氮等基本理化性质的测定参照《土壤农化分析与环境监测》[18]。其中DOC、总氮、总磷的样品制备过程中将土样过100目筛(0.149 mm)，测定有机质的土样过60目筛(0.25 mm)，测定的pH土壤样品则过20目筛(0.85 mm)。土壤总Pb含量采用王水(HNO_3∶HCl=1∶3)∶$HClO_4$为2∶1的混合酸消解，消煮后溶液中的Pb^{2+}采用火焰原子吸收分光光度法(TAS-900，北京普析)测定。土壤中Pb形态提取方法为Tessier五步连续提取法[19]，将土壤Pb分为交换态(Exe-Pb)、碳酸盐结合态(Carb-Pb)、铁锰氧化态(FeMnOx-Pb)、有机结合态(OM-Pb)和残渣态(Res-Pb)5种形态，提取液中Pb采用火焰原子吸收分光光度法(TAS-900，北京普析)测定。土壤中Pb植物有效态含量根据Kim等[20]的综述结果选用1 mol·L^{-1} CH_3COONH_4溶液提取测定[21]。

1.3.2 数据处理

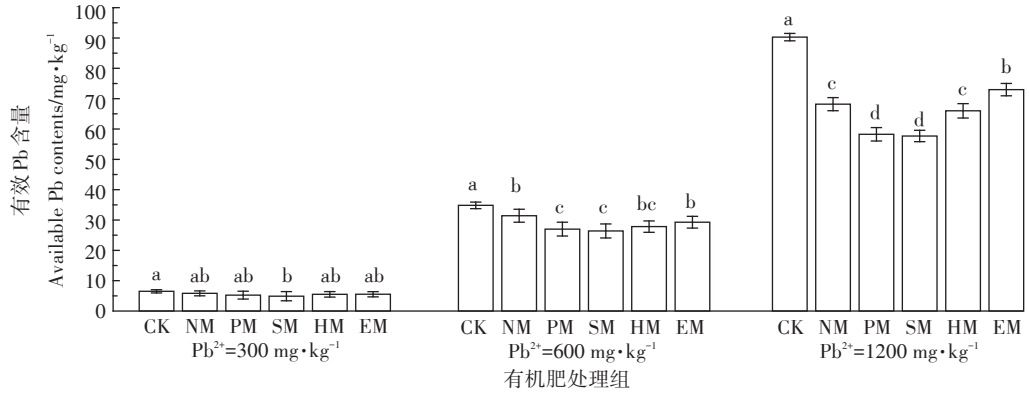
采用Microsoft Excel 2007进行数据整理，SPSS 17.0进行数据分析，Origin Pro 8.5进行数据分析作图。

2 结果与分析

2.1 有机肥对土壤Pb有效性的影响

2.1.1 有机肥种类对土壤有效Pb的影响

施用有机肥90 d后，在不同污染程度的土壤上，按有机肥类型统计的土壤有效Pb的平均含量如图1所示。从图1可知，有机肥对土壤Pb有效性的影响与土壤污染程度和有机肥种类有关：在轻度污染土壤中(Pb^{2+}=300 mg·kg^{-1})，施用5种有机肥后，土壤有效Pb含量相比对照(6.50 mg·kg^{-1})均有下降，降幅为10.36%~24.79%，但各处理之间无显著性差异(P>0.05)，且相比对照，各处理组中只有降幅最大(24.79%)的SM达到了统计显著性差异水平(P<0.05)；在中度污染土壤中(Pb^{2+}=600 mg·kg^{-1})，相比对照(34.83 mg·kg^{-1})各有机肥处理均显著降低了土壤的有效性Pb含量，各处理之间存在显著差异(P<0.05)，其中SM和PM两个处理对Pb有效性抑制作用最大，其有效Pb较对照分别降低24.22%、22.49%，明显强于其余各处理的9.80%~20.12%；在重度污染土壤中(Pb^{2+}=1200 mg·kg^{-1})，不同种类有机肥对土壤Pb



同一污染程度下不同相同字母表示处理间差异显著(P<0.05)

The different letters on the bar show the statistical differences among treatments at P<0.05

图1 有机肥种类对土壤有效Pb含量的影响

Figure 1 Effect of manure types on the contents of available Pb in soils with different Pb loads

有效性的影响差异更为明显,其中也以SM、PM处理效果为最佳,较对照(90.29 mg·kg^{-1})减少35.48%~36.10%,其次为NM和HM,降幅为26.90%~24.73%,而EM处理降幅最低,为19.71%。

2.1.2 有机肥用量对土壤有效Pb的影响

图2为施用不同类型有机肥90 d后有效Pb含量随有机肥添加量的变化。可见在不同污染水平土壤中,随着有机肥用量的增加,土壤有效Pb含量变化趋势基本相似,都随有机肥用量增加呈现显著下降趋势。

在轻度污染土壤中(图2a),有效Pb含量在低量有机肥施用量时(2 g·kg^{-1})下降不明显,随着有机肥用量继续增加才表现出显著的下降趋势。其中SM处理有效Pb降幅最大,相比对照(6.50 mg·kg^{-1}),随用量增加其降幅由4.34%增至45.58%,而NM处理下的降幅最小,其余有机肥处理的降幅在1.15%~35.30%之间,顺序为PM>EM>HM;在中度污染土壤中(图2b),各有机肥处理组对土壤有效Pb含量的降幅呈现与前者相似的效果,SM降幅最大、NM降幅最小,相比对照(34.83 mg·kg^{-1}),随着有机肥用量增加,SM降幅由4.86%增至46.41%,其余处理的降幅在0.31%~43.00%之间,顺序为PM>HM>EM;在重度污染土壤中(图2c),各处理下的有效Pb含量随有机肥用量增加下降趋势仍然显著,其中也以SM处理土壤有效Pb含量下降最为显著,相比对照(90.29 mg·kg^{-1}),SM降幅由13.01%增至58.09%,其余有机肥处理的降幅在

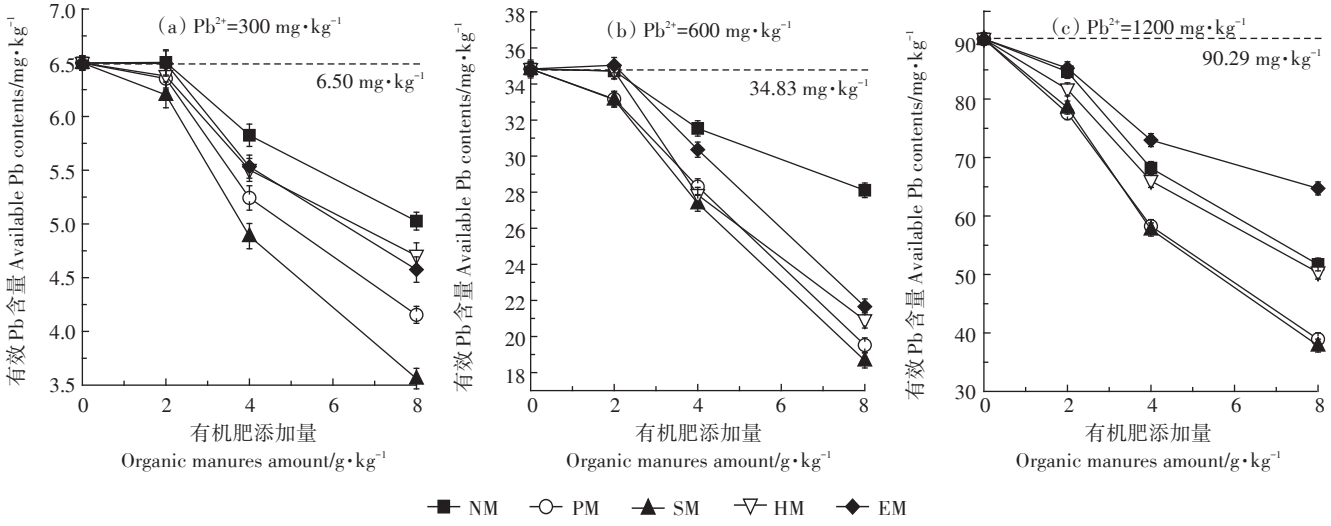


图2 不同用量有机肥对土壤有效Pb含量的影响

Figure 2 Effects of manure dosage on the contents of available Pb in soils

5.55%~56.89%之间，顺序为PM>HM>NM>EM。

2.1.3 有机肥对土壤有效Pb变化动态的影响

施用有机肥后，在不同污染水平土壤中的有效Pb含量随培养时间的变化整体趋势相似，为简明起见，以在中度污染土壤中施用有机肥后土壤有效Pb变化为例（图3），分析其变化特征。

由图3可见，经有机肥处理后土壤有效Pb含量随培养时间的延长基本都呈先剧烈上升后缓速下降的趋势，在培养至10 d左右达到峰值，随后逐渐开始回落，最终都在60 d后趋于稳定，且最终各处理的有效Pb含量都低于对照。但在不同有机肥用量下，土壤有效Pb的含量在降至低于对照水平的时长上存在差异，随着有机肥用量的增加，土壤中有效Pb能更快地下降至低于对照水平。其中，在低用量条件下（2 g·kg^{-1}，图3a），各有机肥处理土壤有效Pb含量在培养至60 d左右才能降至低于对照（34.83 mg·kg^{-1}，下同）；在有机肥为4 g·kg^{-1}的处理组中（图3b），各处理组下的有效态Pb含量在培养至30 d左右能降至低于对照水平；在有机肥为8 g·kg^{-1}的处理组中（图3c），各处理下的土壤有效Pb含量在培养至15 d左右就能降至低于对照水平。

2.2 有机肥处理土壤Pb赋存形态及其与有效Pb的相关性

施用有机肥90 d后各处理形态转化趋于平衡，不同有机肥处理土壤有效Pb与Pb形态的相关分析结果列于表3。可见，各有机肥处理下的有效Pb含量与土壤中Carb-Pb、OM-Pb和Res-Pb这3种形态的含量呈显著相关关系（P<0.01），其中，Carb-Pb与土壤有效Pb为正相关关系，OM-Pb和Res-Pb与土壤有效Pb为负相关关系。相关研究也已表明，土壤中重金属与不同载体结合成多种形态，不同形态的重金属体现出不同的生物可利用性[22]，进而体现在有效Pb含量的变化上。

为进一步确定不同形态Pb对土壤有效Pb的定量贡献，采用多元逐步回归分析法获得了不同有机肥处理下的土壤有效Pb与Pb形态的最优回归方程（表4）。可以看出偏回归系数值因有机肥种类的不同而有较大差异，反映出不同种类有机肥影响下各形态Pb对有效Pb的贡献不同，这可能与不同类型有机肥作用下土壤Pb的形态转化特征不同有关。

2.3 有机肥处理对不同Pb污染程度土壤中Pb形态分异的影响

图4为培养90 d后不同污染土壤中按有机肥种类统计的Pb形态平均分布。由图4可知，有机肥对不同程度污染土壤中Pb形态分布影响的差异主要体现在Carb-Pb、OM-Pb和Res-Pb这3种形态上。添加有机肥后，相比对照，在不同Pb污染土壤中的Carb-Pb

表3 各有机肥处理土壤有效Pb与各形态Pb的相关性（r）

Table 3 The relationship between bioavailable Pb and Pb chemical speciation（r）

有机肥种类	Exe-Pb	Carb-Pb	FeMnOx-Pb	OM-Pb	Res-Pb
NM	0.196*	0.451**	0.073	−0.180**	−0.402**
PM	0.251*	0.871**	0.149	−0.254**	−0.953 **
SM	0.204*	0.890**	0.126	−0.649**	−0.916**
HM	0.385*	0.520**	0.085	−0.254**	−0.451**
EM	0.201	0.531**	0.107	−0.148**	−0.327**

注：方差分析中采用Duncan检验，**表示在0.01水平（双侧）上显著相关，*表示在0.05水平（双侧）上显著相关。

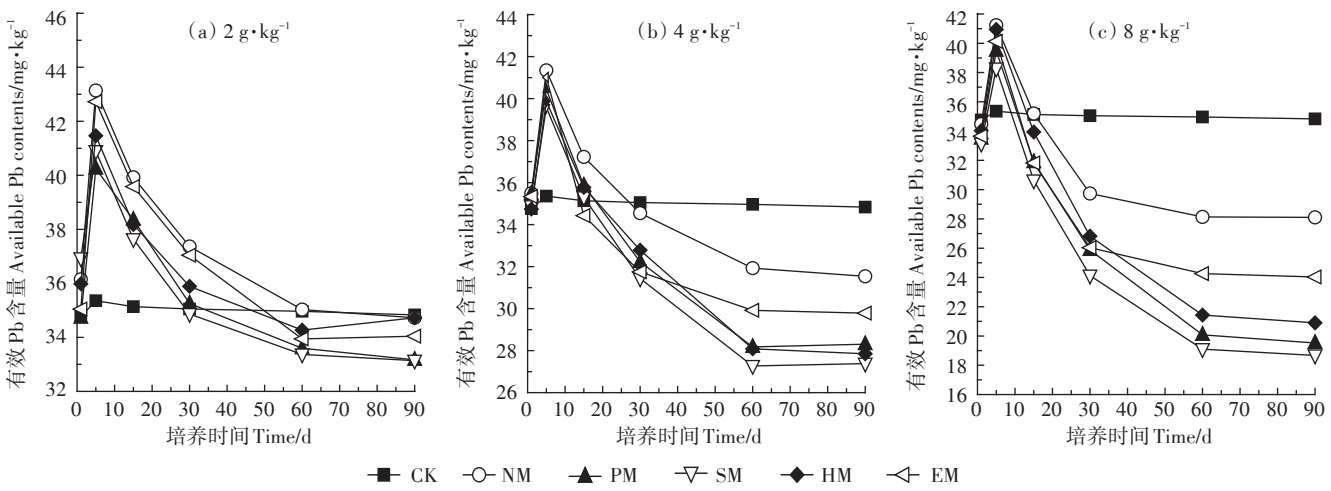


图3 不同用量有机肥处理土壤有效Pb含量随时间变化

Figure 3 Changes of available Pb content in soil treated with different dosages of organic manure over time

表4 土壤有效Pb与形态的多元回归分析

Table 4 Multiple regression analysis of bioavailable Pb and Pb chemical speciation

有机肥种类	回归方程	R^2值
NM	y=102.383+9.249x_1−11.251x_3−12.865x_5	0.638
PM	y=90.851+14.052x_1−9.886x_3−11.143x_5	0.771
SM	y=86.556+13.171x_1−10.322x_3−19.528x_5	0.683
HM	y=95.217+15.864x_1−16.167x_3−15.843x_5	0.796
EM	y=99.574+10.757x_1−8.133x_3−14.212x_5	0.817

注：y为土壤有效Pb，mg·kg^{-1}；x_1代表土壤Carb−Pb，x_3代表土壤OM−Pb，x_5代表土壤Res−Pb。

含量都有下降，而OM−Pb和Res−Pb含量都有显著上升，且5种有机肥中SM和PM两个处理均表现出显著的差异性。

在轻度污染土壤中（Pb^{2+}=300 mg·kg^{-1}），各处理的Carb−Pb含量较对照（47.32%）显著降低，其中SM和PM处理降幅最大，且与其他处理组差异显著；OM−Pb含量较对照稍有上升，各处理较对照（10.26%）均有增长，其中SM和PM处理增幅最大；而Res−Pb含量较对照（6.29%）有显著上升，增幅仍以SM和PM两个处理为最大。在中度污染土壤中（Pb^{2+}=600 mg·kg^{-1}），各处理的Carb−Pb含量较对照（49.49%）显著减少，但各处理间无显著差异；OM−Pb含量相比对照（11.23%）显著增长，各处理组中PM和SM的增幅最大，且与其他处理组相比差异显著；而Res−Pb含量相比对照（4.03%）也显著增加，但各处理间的增幅无显著性差

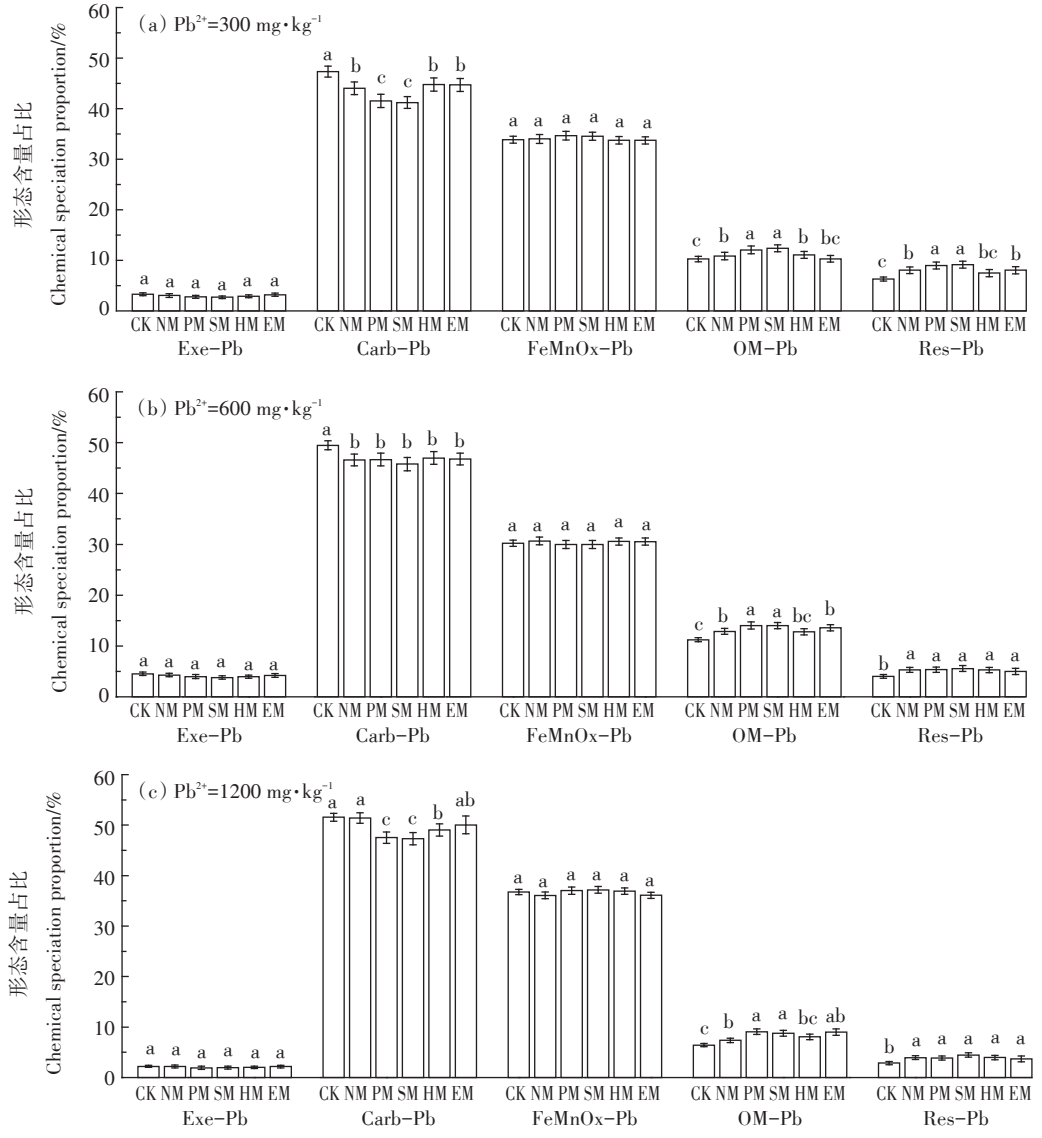


图4 有机肥对不同Pb污染程度土壤中Pb形态分异的影响

Figure 4 Chemical speciation of Pb in different Pb contaminated soil after the treatment of different organic manures

异。在重度污染土壤中(Pb^{2+}=1200 mg·kg^{-1}),各处理的Carb-Pb含量相比对照(51.55%)稍有降低;OM-Pb含量较对照(6.43%)显著增加,其中SM和PM增幅最大;Res-Pb含量相比对照(13.05%)显著增加,但各处理组间无显著性差异。

2.4 有机肥处理对土壤Pb赋存形态动态变化的影响

上述分析表明,添加有机肥后,影响有效Pb含量的土壤Pb形态主要为Carb-Pb、OM-Pb和Res-Pb。不同Pb污染程度土壤经有机肥处理的这3种Pb形态平均分配比例的动态变化见图5。

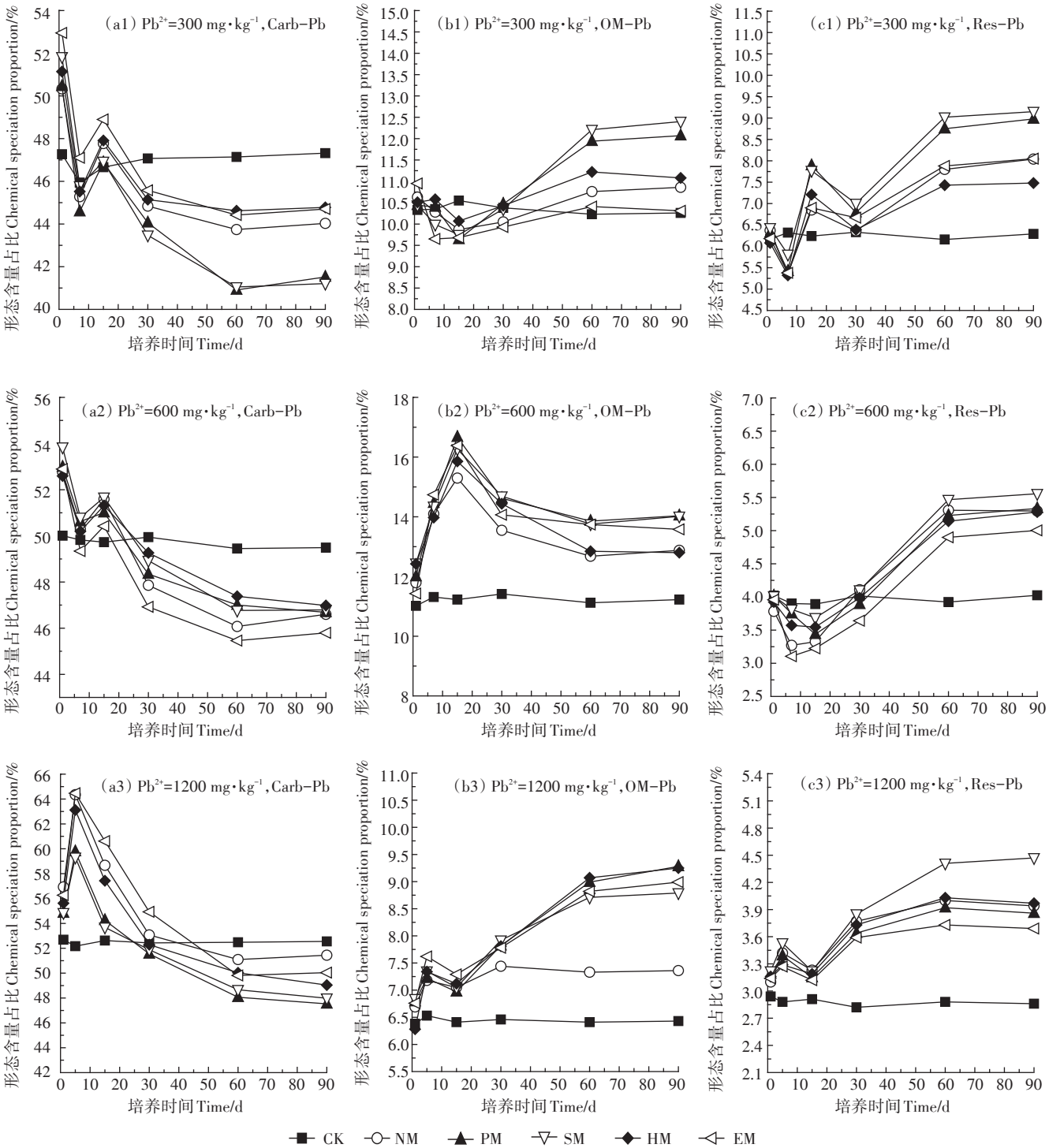


图5 有机肥处理下各形态Pb含量百分占比动态变化

Figure 5 Percentage changes of Pb chemical speciation under the treatment of different organic manures over time

图5表明，3种外源Pb污染的土壤中，有机肥对Pb形态分配的影响主要发生在施用后的60 d内，尤以前20 d的变化最为剧烈，此后趋于平衡，各形态占比保持相对稳定。而同一形态Pb的变化趋势基本一致，且所有处理不能改变特定形态Pb的演变动态，有机肥主要通过影响土壤中Carb-Pb、OM-Pb和Res-Pb之间的分配比例，进而影响土壤Pb的有效性。其中，在轻度污染土壤中：Carb-Pb含量在培养前7 d剧烈下降，随后在15 d稍有回升，之后继续缓慢下降，在60 d后达到最低值并趋于稳定；OM-Pb含量呈现先下降后上升的趋势，在培养至15 d达到最低值，随后回升并在60 d后稳定；Res-Pb总体上呈现波动上升的趋势，在培养至7 d时达到最低值，在培养至60 d后达最高值并稳定。在中度污染土壤中：Carb-Pb的含量变化与低浓度Pb土壤趋势相似；OM-Pb变化趋势与低浓度Pb土壤相反；Res-Pb先缓慢下降，在培养至7 d左右达最低值，随后持续上升并在培养至60 d后趋于稳定。在重度污染土壤中：Carb-Pb与OM-Pb的变化趋势与低浓度土壤相反，而Res-Pb趋势与其基本相似。

3 讨论

有机肥施入土壤后会对土壤组分结构产生作用进而影响土壤重金属的存在形态，降低重金属在土壤环境中的可迁移性及可被生物吸收的能力[23]。而不同有机物料对土壤中重金属形态及有效性影响也存在一定差异[24]。

本文在不同Pb污染的紫色土壤中施用有机肥后，研究其对土壤有效Pb含量的影响发现，5种有机肥都表现出对土壤Pb有效性的抑制作用，且随Pb污染程度加深效果越显著。邹富桢等[25]和马铁铮等[13]分别通过盆栽和田间试验发现，施用有机肥均能显著降低植物及土壤中有效Pb的含量，与本文结果一致。本文研究还发现，有机肥对土壤有效Pb含量的影响差异也与有机肥种类有关，5种有机肥对土壤有效Pb的抑制作用顺序为SM>PM>HM≥EM≥NM。有机肥对土壤有效Pb产生抑制作用的原因可能是其改变了土壤pH值和CEC含量[8-11]：土壤pH值对土壤中重金属的生物有效性影响显著，随着土壤pH值的升高，带负电荷的土壤胶体对带正电荷的重金属离子吸附能力增加。另外土壤中的Fe、Mn等离子与OH^-结合形成羟基化合物，为重金属离子提供了更多的吸附位点[26]，从而降低了重金属的生物有效性。童方平等[27]的研究也表明，施用猪粪、牛粪及鸡粪这3种有机肥显著降低了土壤Pb的生物有效性，且不同有机肥的降低效果存在差异，这种差异主要是由有机肥对金属Pb形态转化影响的不同而决定的。

众多研究表明，重金属对作物体内的生物毒性与其土壤全量的相关性并不显著[28]，其有效性主要与其化学形态有关[29-30]，而土壤重金属的形态直接影响到重金属的毒性、迁移及在自然界的循环[31-32]。本研究通过分析各有机肥处理下土壤Pb赋存形态及其与土壤有效Pb的相关性（表3、表4）发现，有机肥对土壤有效Pb的作用主要通过影响Carb-Pb、OM-Pb和Res-Pb的相对比例来体现：能降低土壤Carb-Pb占比、提高OM-Pb和Res-Pb占比的处理对土壤有效Pb表现为抑制作用，反之则表现为促进作用。王青清等[33]的研究发现，不同有机肥对土壤Pb形态产生影响是由于有机肥中HAs（腐殖质）含量及HA/FA（胡敏酸/富里酸）比例具有差异，从而影响了土壤Pb的有效性。这也是本课题后续对各有机肥的基本组分差异的讨论方向之一。

本研究还发现，添加有机肥后土壤有效Pb含量的变化动态与形态转化动态具有一致性。土壤Pb形态转化和有效性变化主要发生在有机肥施用后的60 d内，此后逐步趋于平衡，这也与王青清等[33]的研究结果一致。但值得注意的是，从图3可以发现，添加有机肥后的土壤有效Pb都有一个先上升再下降的阶段，虽然最终都能降至低于对照水平，但不同用量有机肥处理下土壤有效Pb达到低于对照水平的时长存在差异：有机肥用量越高，其时长则越短。造成土壤有效Pb先上升再下降的原因可能是前期有机肥施入土壤时将大量可溶性有机质（DOM）带入土壤，抑制了土壤对重金属的吸附，进而提高重金属有效性[34]，但有机肥对土壤的进一步作用（如对土壤pH值及CEC含量的影响使得土壤对重金属吸附和螯合作用加强）可能降低重金属的迁移能力，使重金属有效性降低[8-11]。这对农业生产的实际意义可能在于需要特别注意对施肥时间的把控。

4 结论

（1）5种供试有机肥均能降低不同污染程度土壤中有效Pb的含量，且Pb污染程度越重效果越显著。但只有当有机肥用量>2 $g\cdot kg^{-1}$时才表现出显著的抑制作用，且用量越高抑制效果越显著。

（2）5种供试有机肥对土壤Pb有效性均表现为抑

制效果,其抑制作用大小顺序为SM>PM>HM≥EM≥NM。其中SM和PM两种有机肥具有潜在的应用价值,适用于300~1200 mg·kg^{-1}浓度范围的Pb污染土壤中。

(3)供试紫色土中有效Pb含量的变化动态与形态转化动态具有一致性,且两者都在有机肥施用60 d后趋于稳定。Carb-Pb对土壤有效Pb具有显著正向贡献,OM-Pb和Res-Pb对土壤有效Pb具有显著的负向贡献。

参考文献:

[1] 陈　芳, 董元华, 安　琼, 等. 长期肥料定位试验条件下土壤中重金属的含量变化[J]. 土壤, 2005, 37(3):308-311.
CHEN Fang, DONG Yuan-hua, AN Qiong, et al. Variation of soil heavy metal contents in a long-term fertilization experiment[J]. *Soils*, 2005, 37(3):308-311.

[2] Bulluck L R, Brosius M, Evanylo G K, et al. Organic and synthetic fertility amendments influence soil microbial, physical and chemical properties on organic and conventional farms[J]. *Applied Soil Ecology*, 2002, 19(2):147-160.

[3] Sharrm K L, Mandal U K, Srinivas K, et al. Long-term soil management effects on crop yields and soil quality in a dryland alfisol[J]. *Soil & Tillage Research*, 2005, 83(2):246-259.

[4] Andersson A, Siman G. Levels of Cd and some other trace elements in soils and crops as influenced by lime and fertilizer level[J]. *Acta Agriculturae Scandinavica*, 1991, 41(1):3-11.

[5] 刘秀春, 高艳敏, 范业宏, 等. 生物有机肥对重金属的吸附解吸作用的影响[J]. 土壤通报, 2008, 39(4):942-945.
LIU Xiu-chun, GAO Yan-min, FAN Ye-hong, et al. Adsorption and desorption of heavy metal ions by organic fertilizers[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2008, 39(4):942-945.

[6] Senesi N, Dorazio V D, Miano T M. Adsorption mechanisms of s-triazine and bipyridylium herbicides on humic acids from hop field soils [J]. *Geoderma*, 1995, 66(3):273-283.

[7] Matilainen A, Vepsalainen M, Sillanpaa M. Natural organic matter removal by coagulation during drinking water treatment: A review[J]. *Advances in Colloid & Interface Science*, 2010, 159(2):189-197.

[8] Chen S Y, Huan S W, Chiang P N, et al. Influence of chemical compositions and molecular weights of humic acids on Cr(Ⅵ) photo-reduction [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 197(24):337-444.

[9] Jiang T, Skyllberg U L F, Wei S Q, et al. Modeling of the structure-specific kinetics of abiotic, dark reduction of Hg(Ⅱ) complexed by O/N and S functional groups in humic acids while accounting for time-dependent structural rearrangement[J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 2015, 154:151-167.

[10] Österberg R, Wei S Q. Inert copper ion complexes formed by humic acids[J]. *Acta Chemica Scandinavica*, 1999, 53(3):172-180.

[11] Havelcová M, Mizera J, Sýkorová I, et al. Sorption of metal ions on lignite and the derived humic substances[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 161(1):559-564.

[12] 秦文淑, 王　莉, 田　甜, 等. 有机肥结构特征对污染土壤Cd形态的影响[J]. 四川环境, 2014, 33(4):24-28.
QIN Wen-shu, WANG Li, TIAN Tian, et al. The effects of the structural characteristics of organic manure on Pb morphology in contaminated soil[J]. *Sichuan Environment*, 2014, 33(4):24-28.

[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, 32(1):14-19.
MA Tie-zheng, MA You-hua, FU Huan-huan, et al. Remediation of biological organic fertilizer and biochar in paddy soil contaminated by Cd and Pb[J]. *Journal of Agricultural Resources and Environment*, 2015, 32(1):14-19.

[14] 王开峰, 彭　娜, 王凯荣, 等. 长期施用有机肥对稻田土壤重金属含量及其有效性的影响[J]. 水土保持学报, 2008, 22(1):105-108.
WANG Kai-feng, PENG Na, WANG Kai-rong, et al. Effects of long-term manure fertilization on heavy metal content and its availability in paddy soils[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2008, 22(1):105-108.

[15] Shi W Y, Shao H B, Li H, et al. Co-remediation of the lead-polluted garden soil by exogenous natural zeolite and humic acids[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 167(1/2/3):136-140.

[16] 王　美, 李书田, 马义兵, 等. 长期不同施肥措施对土壤和作物重金属累积的影响[J]. 农业环境科学学报, 2014, 33(1):63-74.
WANG Mei, LI Shu-tian, MA Yi-bing, et al. Effect of long-term fertilization on heavy metal accumulation in soils and crops[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2014, 33(1):63-74.

[17] Ushijima K, Fukushima M, Kanno S, et al. Risks and benefits of compost-like materials prepared by the thermal treatment of raw scallop hepatopancreas for supplying cadmium and the growth of alfalfa(*Medicago sativa* L.)[J]. *Journal of Environmental Science & Health B: Pesticides Food Contaminants & Agricultural Wastes*, 2015, 51(3):170-175.

[18] 杨剑虹, 王成林, 代亨林. 土壤农化分析与环境监测[M]. 北京:中国大地出版社, 2008:257-279.
YANG Jian-hong, WANG Cheng-lin, DAI Heng-lin. Soil agrochemical analysis and environmental monitoring[M]. Beijing: China Land Press, 2008:257-279.

[19] Tessier A, Campbell P G C, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals[J]. *Analytical Chemistry*, 1979, 51(7):844-851.

[20] Kim R Y, Yoon J K, Kim T S. Bioavailability of heavy metals in soils: Definitions and practical implementation: A critical review[J]. *Environmental Geochemistry & Health*, 2015, 37(6):1041-1061.

[21] 何　峰, 苗金燕, 魏世强. 外源砷、铅在三类紫色土中形态分配与其化学、生物有效性研究[J]. 农业工程学报, 2005, 21(增刊):44-47.
HE Feng, MIAO Jin-yan, WEI Shi-qiang. Speciation distribution and its chemical, biological availability of arsenic, lead added in acid, neutral and alkali purple soil[J]. *Transactions of the CSAE*, 2005, 21(Suppl):44-47.

[22] Borah D K, Rattan R K, Banerjee N K. Effect of soil organic matter on the adsorption of Zn, Cu, and Mn in soils[J]. *J Indian Soc Soil Sci*, 1992, 40(2):277-282.

[23] 周　航, 周　歆, 曾　敏, 等. 2种组配改良剂对稻田土壤重金属有效性的效果[J]. 中国环境科学, 2014, 34(2):437-444.
ZHOU Hang, ZHOU Xin, ZENG Min, et al. Effects of two combined amendments on heavy metal bioaccumulation in paddy soil[J]. *China Environmental Science*, 2014, 34(2):437-444.

[24] 王陈丝丝, 马友华, 于倩倩, 等. 钝化剂对农田土壤重金属形态与其稳定性影响研究[J]. 中国农学通报, 2016, 32(1):172-177.
WANG Chen-si-si, MA You-hua, YU Qian-qian, et al. Effect of passivation agent on morphology and stability of heavy metals in cropland soil[J]. *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 2016, 32(1):172-177.

[25] 邹富桢, 龙新宪, 余光伟, 等. 混合改良剂钝化修复酸性多金属污染土壤的效应:基于重金属形态和植物有效性的评价[J]. 农业环境科学学报, 2017, 36(9):1787-1795.
ZOU Fu-zhen, LONG Xin-xian, YU Guang-wei, et al. In-situ remediation of a multi-metal contaminated acid soil using organic-inorganic mixed amendments: Evaluation by heavy metal fractions and phytoavailability[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2017, 36(9):1787-1795.

[26] 朱奇宏, 黄道友, 刘国胜, 等. 改良剂对镉污染酸性水稻土的修复效应与机理研究[J]. 中国生态农业学报, 2010, 18(7):847-851.
ZHU Qi-hong, HUANG Dao-you, LIU Guo-sheng, et al. Effects and mechanisms of amendments on remediation of cadmium contaminated acid paddy soils[J]. *Chinese Journal of Eco-Agriculture*, 2010, 18(7):847-851.

[27] 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 Fang-ping, LI Gui, LIU Zhen-hua. 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.

[28] Chojnacka K, Chojnacki A, Gorecka H, et al. Bioavailability of heavy metals from polluted soils to plants[J]. *Science of the Total Environment*, 2005, 337(1):175-182.

[29] Tokalhoglu S, Kartal S. Multivariate analysis of the data and speciation of heavy metals in street dust samples from the organized industrial District in Kayseri(Turkey)[J]. *Atmospheric Environment*, 2006, 40(16):2797-2805.

[30] Tandy S, Healey J R, Nason M A, et al. Heavy metal fractionation during the co-composting of biosolids, deinking paper fibre and green waste[J]. *Bioresource Technology*, 2009, 100(18):4220-4226.

[31] 韩春梅, 王林山, 巩宗强, 等. 土壤中重金属形态分析及其环境学意义[J]. 生态学杂志, 2005, 24(12):1499-1502.
HAN Chun-mei, WANG Lin-shan, GONG Zong-qiang, et al. Chemical forms of soil heavy metals and their environmental significance[J]. *Chinese Journal of Ecology*, 2005, 24(12):1499-1502.

[32] 钱　进, 王子健, 单孝全. 土壤中微量金属元素的植物可给性研究进展[J]. 环境科学, 1995, 16(6):73-75.
QIAN Jin, WANG Zi-jian, SHAN Xiao-quan. Progress in the investigation on plant availability of soil trace metals[J]. *Environmental Science*, 1995, 16(6):73-75.

[33] 王青清, 蒋珍茂, 王　俊, 等. 腐植酸活性组分及其比例对紫色潮土中铅形态转化和有效性演变动态的影响[J]. 环境科学, 2017, 38(5):2136-2145.
WANG Qing-qing, JIANG Zhen-mao, WANG Jun, et al. Effects of the active components of humics acids and their proportions on the dynamics of lead transformation and availability in purple alluvial soil [J]. *Environmental Science*, 2017, 38(5):2136-2145.

[34] 陈同斌, 陈志军. 水溶性有机质对土壤中镉吸附行为的影响[J]. 应用生态学报, 2002, 13(2):183-186.
CHEN Tong-bin, CHEN Zhi-jun. Cadmium adsorption in soil influenced by dissolved organic matter derived from rice straw and sediment[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2002, 13(2):183-186.