

# 有机肥料对土壤锌、锰有效性的影响\*

杨玉爱 何念祖 叶正钱

(浙江农业大学)

## 摘 要

本文研究了厩肥、猪、牛、羊、鸡、鸭、兔、蚕粪等8种有机肥料的锌、锰总量及不同形态的含量,同时还研究了有机肥料及土壤中酶的活性,试验证明有机肥料是提供作物锌、锰营养的良好肥源,施用有机肥料可提高土壤锌、锰的有效性,但对土壤中锌、锰的有效化的影响和作用不同,有机肥供锰速度慢,强度小,但在土壤中的残效长;而供锌强度大,速度快。有机肥与无机化肥配合施用,种植麦、稻两季作物后,在第三季的晚稻土壤中锌出现严重的亏缺。

有机肥料在培肥土壤、净化废物、提高农作物产量和品质方面的作用已被证实,但有机肥的增产机理以及它在营养元素的循环和平衡中所起的作用,尚未完全揭示。有机肥料是土壤物理、化学和生物化学过程的物质基础,它不仅是土壤生物养分的给源,而且其分解的所产生的有机酸(胡敏酸、富里酸、氨基酸等)、糖类、酚类及含氮、硫的杂环化合物,具有一定的活性基团( $\text{COO}^-$ 、 $\text{OH}^-$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $=\text{NH}$ 、 $=\text{PO}_4^-$ 、 $-\text{S}^-$ 、 $\text{O}^-$ 等),很容易作为配位体与微量元素 Zn、Mn、Cu、Fe 等络合或螯合,影响微量元素的有效性<sup>[2,3]</sup>。

## 一、材料与方 法

供试有机肥料采自浙江省杭州、嘉兴、绍兴、金华、新昌、奉化、巨县等地区畜牧场的畜禽粪和厩肥。供试酶活性测定的土壤为杭州市小粉土及该地区采集的猪粪和厩肥。

大麦培养试验在本校温室进行,供试土壤为小粉土,其土壤基本性质为全氮 0.13%、全磷 0.25%、水解氮 8.3 毫克/100 克土、有效磷、钾、锰、锌分别为 68、46、8.2、1.0ppm,土壤 pH7.2。供试有机肥采自校农场的猪粪,其养分含量为:全氮 2.1%、全磷 1.2%、全钾 1.0%,水解氮、有效磷、有效钾分别为 458、300、673 毫克/100 克干样,有效锌、锰分别为 7.3 和 46ppm。供试的锌盐为  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 锰盐为  $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 。

大麦培养试验设 9 个处理,重复 4 次,各处理每盆各加 700 克供试土壤,共 9 个处理,即(1) CK(不施肥);(2)  $M_1$  (加 10 克猪粪/盆);(3)  $M_2$  (加 30 克猪粪/盆);(4) Zn (加锌盐后,土壤含锌浓度为 2ppm Zn);(5) Mn (加锰盐后,土壤含锰浓度为 2ppm Mn);(6)  $M_1 + \text{Zn}$  (10 克猪粪/盆、加锌盐浓度同处理 4);(7)  $M_1 + \text{Mn}$  (10 克猪粪/盆、加锰盐,浓度同处理 5);(8)  $M_2 + \text{Zn}$  (30 克猪粪/盆、加锌盐浓度同处理 4);(9)  $M_2 + \text{Mn}$  (30 克猪粪/盆、加锰盐浓度同处理 5)。

供试作物为二棱春性皮大麦,大麦种植经 35 天培育后,收割分别测定土壤和植株中的锌、锰含量。

\* 国家自然科学基金资助课题。

田间试验在浙江桐乡进行,供试土壤为黄斑田土,基本性质如下:有机质 1.76%,全氮 0.09%,全磷 0.1%,水解氮 5.9 毫克/1000 克土,速效磷、钾、有效锌、锰分别为 35、49、0.7、12 ppm,土壤 pH6.7。试验设 5 个处理,即:(1)60:40(有机肥与无机肥的施用量占总量的百分比,前者为有机肥,后者为化肥,以下均同);(2)40:60;(3)20:80;(4)0:100;(5)CK(不施肥)。重覆 3 次。连续种植三季作物(大麦—早稻—晚稻),分别测定土壤和植株中的锌、锰含量,并计算产量和土壤中有效锌、锰的残留及亏缺量。

土壤性质及有机肥料的养分含量采用常规化学分析测定;有机肥料的不同形态锌、锰含量测定分别用去离子水、1N $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、1N $\text{NH}_4\text{OAc}$ 和 DTPA 浸提剂逐次提取;植株中的锌、锰含量用干灰化法“ICP”测定;土壤中有有效锌、锰用 DTPA 浸提,原子吸收测定。

## 二、结果与讨论

### (一) 有机肥料中微量元素形态与含量

一般常用选择性化学提取法研究土壤中的不同微量元素形态含量,至于有机肥料的微量元素形态测定的合适浸提剂;目前尚未见报道。本试验参考污泥中重金属的分级及形态测定的方法<sup>[4]</sup>,采用干灰化法、 $\text{HNO}_3$  溶解测定有机肥料中的 Zn、Mn 总量,用去离子水、1N $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、1N $\text{NH}_4\text{OAc}$ 和 DTPA 浸提剂逐次提取,分别测定其水溶态、酸溶态、交换态和螯合态的 Zn、Mn 含量。有机肥料种类很多,本文着重讨论畜禽粪及厩肥中的 Zn、Mn 的形态含量。供试样品为浙江省 7 个市县的 8 种有机肥共 98 个样品。结果列于表 1。由表 1 可看出有机肥中锌、锰总量是很高的,而且变幅很大,锌的平均总量以兔粪含量最高(222ppm),蚕粪和鸭粪含量较低,分别为 24、96ppm,其它几种有机肥锌的平均总量在 130—180ppm 之间。锰的平均总量以牛粪含量最高(355ppm),另外几种有机肥的锰总量在 143—261ppm 之间。

各种有机肥中的水溶态锌、锰含量都很低,水溶态锌平均含量为 1.1—5.8ppm;水溶态锰含量范围为 1.7—10.5ppm,仅占锌、锰总量的 1—24%。交换态锌平均含量为 4.6—53.8ppm,占锌量的 10.1—30.7%;而交换态锰含量范围为 10.0—62.9ppm,仅占总锰量的 6.0—17.7%。螯合态锌比水溶态含量高,但低于酸溶态和交换态含量,羊、兔粪及厩肥中的酸溶态锌含量都较高;酸溶态的锰含量也高于水溶态和交换态锰含量。

上述测定数据反应出 8 种有机肥料中的微量元素锌、锰的总量、储量都是很丰富的,是提供植物锌、锰营养的良好肥源,但也说明有机肥料中的水溶态、交换态的锌、锰含量不高,一般认为不同浸提剂提取的不同形态的养分含量,大致可以说明其供肥的容重和强度,水溶态和交换态养分含量高的,可供给植物营养的能力强,速度快,而纤维含量高的,酸溶态养分含量高的,其提供植物养分的能力低,速度慢,据此可以说明有机肥可直接提供植物有效锌、锰的能力将随有机肥的种类以及营养元素的不同而有较大的变化。

### (二) 有机肥料对土壤酶活性及有效锌、锰的影响

本试验测定了杭州市小粉土及该地区的猪粪和厩肥中的各种酶活性、有效 Zn、Mn 含量;并称取 2 公斤小粉土,加入 36 克猪粪与土壤混合均匀后,放在恒温条件下培养 2 个月,再测定土壤中的各种酶活性和有效锌、锰含量的变化,结果列于表 2。由表 2 指出,猪粪和厩肥中的各种酶活性要比土壤中相应的酶活性高得多,有效锌、锰也比土壤中的含量

表 1 不同有机肥料中的锌、锰形态与含量

Table 1 The forms and contents of Zn and Mn in different kinds of organic manure

有机肥料 Organic manure		锌 (ppm, D.W.)						锰 (ppm, D.W.)					
		总量 Total	水溶态 Water soluble	交换态 Exchangea- ble	螯合态 Chelate	酸溶态 Acid soluble	水溶态 Water soluble	总量 Total	水溶态 Water soluble	交换态 Exchangeable	酸溶态 Acid soluble		
牛粪	范围	50-459	0.4-4.9	20-103	4-15	4-23	55-668	1.4-21.0	19-115	23-157			
	平均 占总量(%)	180	2.6 1.4	51.6 28.7	9.1 5.1	12 6.7	355	8.2 2.3	62.9 17.7	81.6 23.0			
猪粪	范围	34-587	1.6-35.0	45-195	5-63	4-60	55-526	1.6-23.0	13-125	10-120			
	平均 占总量(%)	143	4.1 2.9	43.9 30.7	7.8 5.5	11 7.6	261	6.3 2.4	25.5 9.7	43.5 16.7			
羊粪	范围	87-246	3.2-4.6	4-48	7-14	0.5-88	22-432	1.2-2.70	13-30.0	9-175			
	平均 占总量(%)	146	4.0 2.7	20.0 13.7	9.1 6.2	32 21.9	172	1.7 1.0	19.0 11.0	12.8 7.5			
鸡粪	范围	61-219	0.6-13.0	4-38	2-6	3-93	22-222	1.9-17.0	10-20	9-31.3			
	平均 占总量(%)	130	2.7 2.1	18.7 14.4	4.0 3.1	29 22.3	143	8.1 5.7	14.9 10.4	18.1 12.7			
鸭粪	范围	63-113	0.6-2.2	6-18		11-62	90-385	4.1-8.0	10-41	16-45			
	平均 占总量(%)	96	1.1 1.1	9.7 10.1		41 42.6	250	6.0 2.4	23.0 9.2	30.9 12.4			
兔粪	范围	65-416	2.1-6.0	30-72		55-200	79-498	2.4-11.0	10-58	13-72			
	平均 占总量(%)	222	4.7 2.1	53.8 24.2		107 48.2	226	6.4 2.8	26.9 11.9	31.0 13.7			
蚕粪	范围	17-32	3.7-7.9	4-5		6-10	134-197	10.0-11.0	7.5-13	10-13			
	平均 占总量(%)	24	5.8 24.2	4.6 19.2		7.8 32.5	166	10.5 6.3	10.0 6.0	11.3 6.8			
腐肥	范围	32-271	0.5-2.0	7-36	1-9	20-128	118-515	1.2-12.0	16-54	21-73			
	平均 占总量(%)	147	1.4 1.0	27.0 18.4	5.8 3.9	72 49.0	231	5.0 2.2	16.6 11.5	35.9 15.5			

高得多;有机肥料施入土壤经过 2 个月的培养后,显著地提高了土壤中的各种酶活性及有效锌的含量,但却降低了土壤中有效锰的含量,这说明有机肥料和土壤中酶活性的高低,不仅仅是提供营养物质数量的反应,而且也表征其所进行的各种生物化学过程的方向和强度,它可通过氧化还原反应,也可通过酶促反应的产物使土壤中的锌、锰形成络合物或螯合物而影响其有效性。

表 2 有机肥料对土壤酶活性及有效性 Zn, Mn 的影响

Table 2 Effects of organic manure on enzyme activity and availability of Zn, Mn in soil

酶活性 Enzyme activities	有机肥料 Organic manure		土壤 Soil	
	猪粪 Pig feces	厩肥 Stable manure	对照 CK	与猪粪混合培养后 Adding pig feces
转化酶 (mg/g · 24h)	357	1180	13.8	53.3
脱氢酶 (μg/g · 24h)	4174	2012	362	597
过氧化氢酶 (meq/g · 30min)	46.3	9.5	0.5	11.5
蛋白酶 (mg/g · 24h)	24.1	4.5	0.84	1.11
有效含量 (ppm)	Zn	7.3	1.09	2.04
	Mn	46	5.7	3.5

### (三) 有机肥料对土壤锌、锰有效性的影响

1. 有机肥料对锌、锰盐在土壤中有效性的影响 本试验以校农场的小粉土为供试土壤,研究了猪粪、猪粪与锌盐(或锰盐)混合施用对大麦吸收锌、锰的反应,结果见图 1 和图 2。由图 1 可见,各处理经 35 天的培育后,凡施入猪粪的处理,均提高了土壤中有效锌的含量,促进大麦植株对锌的吸收,吸收量随猪粪施用量的增加而增加,如  $M_1$ 、 $M_2$  处理土壤中的有效锌比对照增加 11% 和 36%;  $M_1 + Zn$ 、 $M_2 + Zn$  处理比单施锌盐处理提高

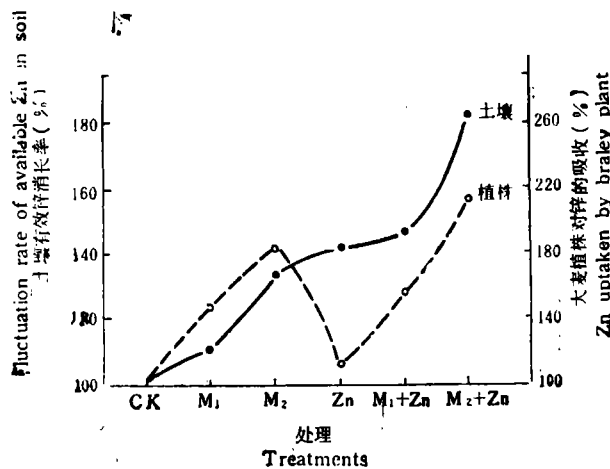


图 1 有机肥料对土壤锌及锌盐有效性的影响

Fig. 1 Influence of organic manure on the availability of Zn fertilizer and Zn in soil

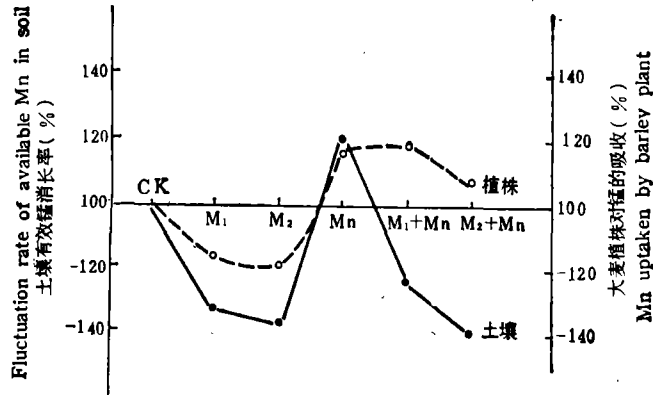


图2 有机肥对土壤锰及锰盐有效性的影响

Fig. 2 Influences of organic manure on the availability of Mn fertilizer and Mn in soil

0—42%；大麦植株中锌的含量也有相应的增加，这进一步证明了猪粪是提供植物锌营养的良好肥源，猪粪配合锌肥施用比单施锌盐能更有利于提高作物对锌盐的有效吸收和利用。这种有益的效果，可能是由于锌与有机肥中的有机配位体结合成锌-有机络合物，它降低了土壤对锌的吸附、固定或沉淀的敏感性<sup>[5]</sup>。或者是由于锌与有机肥组成了可溶性络合物—螯合物，如 Hodgson 等曾证实，无机锌与有机酸类络合或螯合后，就改变了它在土壤中的活性，如柠檬酸螯合锌的迁移率比无机锌增加百倍<sup>[6]</sup>。

猪粪对锰的影响与锌不同，图2指出，土壤施入猪粪及锰盐，经35天培育后，显著地降低了土壤和大麦植株中锰的含量，抑制了大麦对锰的吸收，并随猪粪施用量的增加而抑制作用加剧，M<sub>1</sub>、M<sub>2</sub>处理土壤中的有效锰比对照降低32—36%；M<sub>1</sub>+Mn、M<sub>2</sub>+Mn处理比单施锰处理减少44—60%，大麦植株的含锰量也有相应的降低，说明猪粪有机肥施入土壤后，在短期内有降低土壤锰的有效性和影响大麦对锰盐吸收利用的性能。

有机肥影响土壤锰有效性的问题，解释原因很多，有的认为有机肥分解产生的有机酸增强锰的有效性；有的则认为由于微生物的作用，锰易被氧化而形成沉淀；青叶幸二通过有机化合物的凝胶色谱法分析指出，其与酶的活性有关，在氧化酶和酚类的共同存在下，低价锰易被氧化成高价锰而降低其有效性<sup>[7,8,11]</sup>。

2. 有机肥料、无机肥料配合施用对土壤锌、锰有效性的影响 试验采用不同比例的有机肥、无机肥配合施用，研究连续种植三季作物(大麦—早稻—晚稻)对锌、锰的吸收以及对土壤有效锌、锰的含量和残留、亏缺量的影响(表3)。

由表3可见大麦和水稻植株中的锌、锰含量均随化肥用量比例的增加而提高；施用有机肥料亦可提高植株中的含锌量，如处理(1)(有机肥比例大的处理)在大麦和晚稻两种作物中的锌含量都高于CK处理；但锰的表现与锌相反。施肥对土壤有效锌含量的影响，在种植一季大麦之后，也以处理(1)的土壤有效锌含量最高，由原土的0.7ppm增加到0.84ppm，比原土增加20%；但随着化肥施用比例的增加，土壤有效锌含量逐渐减少，到第三季晚稻作物种植后，并出现锌的严重亏缺，处理(2)亏缺25%，完全施用化肥的处理(4)，亏缺增加到52%，不施肥的对照处理，锌的亏缺更为严重，达218%。施肥对土壤有

表 3 有机肥、无机肥配合施用对植株及土壤有效锌、锰的影响

Table 3 Effects of organic manure combined with chemical fertilizer on the plant and availability of Zn Mn in soil

试验处理 Treatments	大麦 Barley	植株含量 Zn, Mn contents in plant (mg/kg)		土壤含量 Zn, Mn content in soil (ppm)		产量 Yield (kg/mu)	早稻 Early rice	产量 Yield (kg/mu)
		Zn	Mn	Zn	Mn			
(1)60:40	早熟三号	15.0	16.0	0.84	28	209.2	广陆矮四号	378.3
(2)40:60		14.6	16.0	0.84	30	215.9		373.3
(3)20:80		15.2	20.6	0.70	27	215.1		371.1
(4)0:100		21.2	27.0	0.76	28	204.2		355.0
(5) CK		9.8	24.0	0.72	24	32.9		180.0

试验处理 Treatments	晚稻 Late rice	产量 Yield (kg/mu)	植株含量 Zn, Mn contents in plant (mg/mu)		土壤含量 Zn, Mn content in soil (ppm)		种植三季作物后土壤有效锌、锰 亏损率(%) Loss rate of soil avai. Zn and of Mn after three crops	
			Zn	Mn	Zn	Mn	Zn	Mn
(1)60:40	东选四号	312.8	15.6	193	0.72	17.6	2.8	46.6
(2)40:60		308.0	14.4	271	0.56	17.7	-25.0	47.5
(3)20:80		315.6	15.4	290	0.46	12.2	-52.0	1.6
(4)0:100		305.5	17.9	719	0.46	14.0	-52.0	16.6
(5) CK		223.6	14.8	347	0.22	11.8	-218.0	-1.7

效锰的影响,与锌的反应不同,在种植一季大麦作物之后,各处理的土壤有效锰含量与原土(种植前土壤有效锰含量为 12ppm)比较均有提高,但各处理之间锰含量增加的数量差异不大,但到第三季晚稻种植后,则出现了较大的差别,施用有机肥比例大的处理(1)尚有 46.6% 的残留,完全施用化肥的仅残留 16.6%,不施肥的处理(CK)亏缺 1.7%。

综上所述,证明施用有机肥料可以有效提高土壤中的锌、锰含量,但由于有机肥料所提供的营养物质数量及对土壤的各种生物化学作用过程的不同,使其对土壤锌、锰有效性的影响和作用也不同,试验证明有机肥供锌的速度和强度比锰大得多,适当增加化肥施用比例,有助于提高作物对锌、锰的吸收,但随着作物秸秆和产量的携出,土壤中有效锌、锰的亏缺和残留是值得重视的问题。

## 参 考 文 献

- [1] 青叶幸二,片仓芳雄,1982: 果树锰吸收与多酚成分和细根酶活性的关系。果树试报 A (Bull. Fruit Tree Res. Stn. A), 9: 132—141.
- [2] Stevenson F. J., 1977: Nature of divalent transition metal complexes of humic acid as revealed by a modified potentiometric titration method. Soil Sci., 123(1): 10—17.
- [3] Cline G. R. et al., 1983: Comparison of the abilities of hydroxamic and other natural organic acid to chelate iron and other ions in soil. Soil Sci., 136(3): 145—157.
- [4] Petruzzelli G. L. et al., 1981: The effect of sewage sludge and composts on the extractability of heavy

- metals from soil. *Environ. Technol. Lett.*, 2: 449—456.
- [ 5 ] Singh A. P., et al., 1983: Relative effectiveness of various types and methods of Zinc application on rice and Maize crops grown in calcareous soil. *Plan and Soil*, 73(3): 315—322.
- [ 6 ] Hodgson J. F., et al., 1965: Micronutrient cation complexes in soil solution: I. Partition between complexed and uncomplexed forms by solvent extraction. *Soil Sci., Soc. Am. Proc.*, 29: 665—669.
- [ 7 ] Prasad B. and Sinha N. P., 1982: Changes in the status of micronutrients in soil with long term applications of chemical fertilizers lime and manure. *Plant and Soil*, 64(3): 437—441.
- [ 8 ] Zamani B. Knezek B. et al., 1984: Biological immobilization of zinc and manganese in soil. *J. of Environ. Qual.* 13(2): 269—273.

## EFFECTS OF ORGANIC MANURE ON THE AVAILABILITY OF Zn AND Mn IN SOIL

Yang Yuai, He Nianzu and Ye Zhengqian

(*Zhejiang Agricultural University*)

### Summary

This paper deals with the total amounts and contents of different forms of Zn and Mn in eight kinds of organic manure i.e. stable manure, pig, cattle, sheep, chicken, duck, rabbit and silkworm feces. Meanwhile, the activities of different kinds of enzymes in organic manure were also studied. It was shown by experimental results that organic manure was a good fertilizer for providing plants with Zn and Mn nutrients. Organic manure could increase the availability of Zn and Mn in soil, but as to the effect of organic manure on the mobilization of soil nutrients, a difference between Zn and Mn was found. Organic manure was slow and weak in its supplying-intensity of Mn nutrient to plants, but high in residue for providing available Mn to soil. On the contrary, the effect of organic manure on Zn was just opposite to Mn. After planting two crops—barley and rice, with organic manure combined with chemical fertilizer applied to the first crop, a serious deficiency of Zn in the third crop (late rice) was found.