

# 不同施肥方式对典型壤质潮土中微量元素积累及其有效性的影响\*

王擎运<sup>1,2</sup> 张佳宝<sup>1†</sup> 赵炳梓<sup>1</sup> 邓西海<sup>1</sup> 信秀丽<sup>1</sup> 钦绳武<sup>1</sup>

(1 土壤与农业可持续发展国家重点实验室(中国科学院南京土壤研究所),封丘农田生态系统国家试验站,南京 210008)

(2 中国科学院研究生院,北京 100049)

**摘要** 研究了 1989—2009 年间长期不同施肥方式对华北地区典型壤质潮土微量元素全量及有效性的影响。田间试验施肥处理包括:有机肥(OM)、1/2OM + 1/2 化肥氮磷钾(NPK)、NPK、NP、PK、NK 和不施肥(CK),每个处理 4 个重复。结果显示,经过长期不同施肥,铁(Fe)、锰(Mn)、铜(Cu)、锌(Zn)等微量元素在表层土壤(0~20 cm)中均有一定积累,与其在不同土层中的迁移有关。形态分级提取结果表明,土壤中有有效态铁(DTPA-Fe)、铜(DTPA-Cu)、锌(DTPA-Zn)含量高于其在碱性土壤中的最低标准,而有效态锰(DTPA-Mn)的含量则相对较低;残渣态(Residual-fraction)是微量元素在土壤中的主要形态,分别占其全量的 >90% (Fe)、>54% (Mn)、>70% (Cu)、>70% (Zn)。有机质在土壤中的积累通过多种机制提高了有效态、弱酸溶解态(Acid-soluble-fraction)及可氧化态(Oxidizable-fraction)微量元素的含量,有效缓解了土壤有效态锰含量的不足,抑制了磷与锌的沉淀反应,是影响微量元素形态转化的主要原因。钾肥的施用同样提高了有效态及弱酸溶解态微量元素的含量,但降低了铁、锰在表层土壤中的全量;而磷肥施用则通过沉淀反应降低了有效态及弱酸溶解态微量元素的含量,提高了铜、锌在表层土壤中的全量。

**关键词** 长期施肥;微量元素;生物有效性;形态;潮土

**中图分类号** S158.3 **文献标识码** A

铁(Fe)、锰(Mn)、铜(Cu)、锌(Zn)是土壤中最常见的微量元素,也是人体必需的微量元素,而以作物为食是目前人类摄入微量元素的主要途径<sup>[1]</sup>。系统研究微量元素在土壤中的迁移、转化行为,有助于维护农田生态系统安全,提高作物产量与品质,保障人体健康。

随着工业的发展,三废排放的增加,以及农药、化肥、有机废弃物的大量使用,造成了微量元素,尤其是铜、锌在土壤中大量累积<sup>[2-4]</sup>;但在常规的农田管理模式下,土壤中的微量元素因农业生产而大流量流失,在得不到有效补充的情况下必然会对作物的生长产生明显影响<sup>[5-6]</sup>。微量元素在农田土壤中的生物有效性与土壤类型有关,并受到了不同施肥方式的影响<sup>[7-9]</sup>。在碱性土壤中,有机肥的添加与无机化肥的施用相比,对铁、锰有较强的活化能力,但在酸性土壤,尤其在还原性较高的酸性水稻土中,有机肥的添加对微量元素的影响较小<sup>[9-11]</sup>。不

同施肥方式通过改变土壤 pH 也会影响到微量元素在土壤中的生物有效性及形态转化,但相关报道并不一致,有研究认为有机肥的添加更能降低土壤 pH,但也有研究认为无机化肥的施用更能降低土壤 pH,这与肥料种类及土壤类型有关<sup>[4,9]</sup>。此外,无机化肥的长期施用提供了大量无机离子,可通过竞争机制影响微量元素在土壤中的吸附-解吸行为,及其生物有效性。如钾肥的施用对微量元素有着较强的活化能力,而磷肥的施入则会显著的降低锌在土壤中的生物有效性<sup>[5,12-13]</sup>。

目前针对土壤中微量元素有效态和全量变化的研究较多,但由于不同形态重金属及微量元素在土壤中的环境行为有着显著的差异,单一形态分析并不能如实的反映其在土壤中的生物有效性及迁移、转化能力,形态的分级提取在合理评价重金属及微量元素环境行为的研究中得到了很好的应用<sup>[14-15]</sup>。BCR 分级提取法(BCR sequential extrac-

\* 国家重点基础研究发展计划(973 计划)(2011CB100506)、国家小麦产业技术体系项目(CARS-03-02A)、中国科学院知识创新工程重大项目(KSCX2-EW-N-08)资助

† 通讯作者:张佳宝, E-mail: jbzhang@issas.ac.cn; Tel: 025-86881228; Fax: 025-86881000

作者简介:王擎运(1979—),男,博士研究生,主要从事生态系统物质循环与模拟研究

收稿日期:2011-11-17;收到修改稿日期:2012-05-23

tion scheme)由欧盟质量局统一制定,是目前应用较为广泛的形态分级提取法<sup>[16-17]</sup>。依据提取液的不同可将重金属和微量元素在土壤中的形态分为弱酸溶解态(Acid-soluble-fraction)、可还原态(Reducible-fraction)、可氧化态(Oxidizable-fraction)和残渣态(Residual-fraction)。其中,弱酸溶解态包含水溶态、离子交换态和碳酸盐结合态,可还原态主要以与铁、锰氧化物结合为主,而可氧化态则主要与其和土壤有机质的整合有关。

壤质潮土是我国粮食主产区黄淮海平原最主要的土壤类型,农田土壤的生态安全引起了社会各界广泛的关注。在相关的研究中发现该类型土壤pH较高,土壤有效态微量元素的含量较低<sup>[7,18-19]</sup>;研究结果同时也发现,典型壤质潮土区铜、锌等重金属的含量与历史土壤(1984—2003年)相比均已增加60%以上,有明显的累积趋势<sup>[19]</sup>。本研究依托中国科学院封丘国家农田生态试验站长期定位试验田,系统研究了20年长期不同施肥方式对农田土壤微量元素的生态平衡及其形态转化行为的影响。研究目的主要有:(1)揭示微量元素在典型壤质潮土农田生态系统中的积累趋势;(2)及长期不同施肥方式对土壤微量元素生物有效性的影响机制;(3)并探讨了微量元素在土壤中的形态分布、及其转化规律。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验地概况

试验地设置于中国科学院封丘国家农田生态试验站(东经114°24',北纬35°00')。该区域年降雨量615 mm,分布不均匀,主要集中于7、8月份;年蒸发量1 875 mm,远大于降雨量,属于典型温带季风气候。土壤以轻质壤质潮土为主,0~34 cm为砂质壤土,34~90 cm为黏土;90 cm以下为砂土<sup>[20]</sup>。

田间试验正式开始于1989年,设置7个处理,即有机肥(OM)、1/2OM+1/2化肥氮磷钾(NPK)、NPK、NP、PK、NK和不施肥处理(CK)。每个处理4个重复,单个小区面积为47.5 m<sup>2</sup><sup>[21]</sup>。1/2OM+1/2NPK、NPK、NP和NK处理小麦、玉米均施基肥和追肥,PK处理只施基肥不施追肥。OM处理当季肥料一次性以基肥的形式施入。肥料品种为:氮肥为尿素(CON<sub>2</sub>H<sub>4</sub>);磷肥为过磷酸钙(Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O);

钾肥为硫酸钾(K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>);有机肥以站内小麦秸秆为主,配以适当的棉粕和豆粕,按100:40:45的比例混合,以提高其中氮的含量,有机肥经发酵后施用。肥料年用量相当于当地大田肥料施用量的中等水平(表1),分别为:氮肥(N)300 kg hm<sup>-2</sup>,磷肥(P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)135 kg hm<sup>-2</sup>,钾肥(K<sub>2</sub>O)300 kg hm<sup>-2</sup>。有机肥用量以氮的含量为基准,与NPK处理相当,磷、钾不足部分由磷肥和钾肥补充,当季(小麦或玉米)用量约为4 500 kg hm<sup>-2</sup>(鲜重)。试验采用小麦-玉米一年两熟轮作制。灌溉水源于浅层地下水的抽取,年灌溉量约3 000~5 000 m<sup>3</sup> hm<sup>-2</sup>,视具体情况而定。

表1 田间试验肥料施用量<sup>[21]</sup>

Table 1 Fertilization rates in the field experiment (kg hm<sup>-2</sup>)

作物 Crop	施肥时间 Fertilization time	氮肥 (N)	磷肥 (P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	钾肥 (K <sub>2</sub> O)
小麦 Wheat	基肥 Base dressing	90	75	150
	追肥 Top dressing	60	0	0
玉米 Corn	基肥 Base dressing	60	60	150
	追肥 Top dressing	90	0	0

每间隔4年,玉米季收获后(10月前后)采集表层土壤(0~20 cm)样品;间隔9年在相同时期采集不同土层样品,分三层取样(0~20 cm,20~40 cm,40~60 cm),土壤样品经室温风干后,密封置阴凉处保存。2009年,表层土壤基本理化性质见(表2)。2010年,作物收获后,按照根系、茎叶及籽粒的形式采集植株样品;分别与冬灌及夏灌期各采集地下水一次,4℃保存带回分析实验室,24 h内测定;在小区50 m范围内,设置降尘台,6个重复,收集全年(2010—2011年)干湿降尘。干湿降尘混合物收集完成后,利用硝酸维持酸度10%(体积比),带回分析实验室45℃蒸干,待测。

### 1.2 测定方法

1.2.1 土壤中微量元素形态的分级提取 田间试验完成后,取2009年表层土壤样品(0~20 cm),进行微量元素有效态,及其余形态分级提取实验。有效态微量元素(DTPA-micronutrient)的提取采用pH 7.3的DTPA(二乙三胺五乙酸)-CaCl<sub>2</sub>-TEA(三乙醇胺)提取剂提取,土液比为1:2<sup>[22]</sup>。

表 2 0~20 cm 表层试验土壤基本理化性质(2009 年)

Table 2 Basic physico-chemical properties of the soil in the surface layer (0~20 cm) (Y: 2009)

处理 Treatment	pH	有机质	全氮	全磷	全钾	速效氮	有效磷	速效钾
		Organic matter	Total N	Total P	Total K	Available N	Available P	Available K
		(g kg <sup>-1</sup> )				(mg kg <sup>-1</sup> )		
OM	8.21b <sup>1)</sup>	9.83a	1.331a	0.642b	17.3cd	34.81a	12.38b	141.6c
1/2OM + 1/2NPK	8.25b	7.65b	1.023b	0.636b	17.9b	24.30b	9.61c	120.2d
NPK	8.30ab	5.15c	0.678c	0.619b	17.4bcd	20.25bc	6.70d	125.5d
NP	8.32ab	4.86c	0.708c	0.627b	17.5bc	19.75bc	7.16d	47.2f
PK	8.50a	3.70d	0.553d	0.737a	18.5a	14.05cd	20.19a	275.8b
NK	8.46a	3.47d	0.538de	0.449c	16.8d	23.54b	1.12e	301.9a
CK	8.53a	3.39d	0.517e	0.461c	17.7bc	12.66d	1.10e	61.3e

1) 每列不同字母表示在  $p < 0.05$  水平上呈现显著差异 ( $n = 4$ ) Different letters affixed in the same column mean significant difference at  $p < 0.05$  ( $n = 4$ )

形态分级采用 BCR 修正法<sup>[16-17]</sup>, 具体方法如下: (1) 弱酸溶解态: 称取 1.00 g 土壤于 100 ml 塑料离心管中, 加入 40 ml 乙酸 (HAc, 0.11 mol L<sup>-1</sup>), 22 + 5℃ 震荡 16 h, 4 000 r min<sup>-1</sup> 离心 15 min, 分离上清液; (2) 可还原态: 残渣土壤中加入 40 ml 新配盐酸羟胺 (NH<sub>2</sub>OH · HCl, 0.5 mol L<sup>-1</sup>, pH 1.5), 22 + 5℃ 震荡 16 h, 提取上清液; (3) 可氧化态: 残渣土壤中加入 20 ml 双氧水 (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 8.8 mol L<sup>-1</sup>), 分两次加入, 85 + 2℃ 水浴消化体积至 1 ml, 加入 50 ml 盐酸羟胺 (NH<sub>2</sub>OH · HCl, 1 mol L<sup>-1</sup>; pH 2), 22 + 5℃ 震荡 16 h, 提取上清液; (4) 残渣态: 上述残渣土壤, 水浴锅蒸干至恒重后, 碾磨至 100 目, 置于干燥器中待测。残渣态微量元素的测定方法同于全量的测定<sup>[22]</sup>。所有形态提取过程中, 均用去离子水清洗残渣两次, 并与首次提取液合并后, 定容至 100 ml, 待测。

**1.2.2 测定方法** 土壤基本理化性质测定<sup>[22]</sup>: 土壤 pH 采用电位计法, 土水比 2.5:1; 速效氮 (AN) 采用碱解扩散法; 有效磷 (AP) 采用碳酸氢钠法; 速效钾 (AK) 采用乙酸铵提取法; 全氮 (TN) 采用半微量凯氏法; 全磷 (TP) 采用酸溶-钼锑抗比色法; 全钾 (TK) 采用 NaOH 熔融-火焰光度法; 土壤有机质采用丘林法。无机化肥中微量元素测定方法: 称取 5.00 g 肥料于 100 ml 高脚烧杯, 加入 40 ml HNO<sub>3</sub> + HCl (3:1) 并加盖于 100℃ 消煮 0.5 h 后敞口蒸干, 50 ml 20% (体积比) 的 HCl 溶解残渣, 定容至 200 ml, 待测<sup>[22]</sup>。有机肥及植株样品的测定采用 HNO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 密闭高压消化法 (High Pressure Ashing,

HPA)<sup>[23]</sup>。水样测定方法为: 取 20 ml 水样蒸发至干, 加入 5 ml HNO<sub>3</sub> 和 3 ml 去离子水溶解残渣, 蒸发至近干, 定容至 10 ml, 待测。土壤及降尘中微量元素的全量采用 HNO<sub>3</sub>-HClO<sub>3</sub>-HF 三酸消解, 电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-AES) 测定。有效态微量元素的测定采用原子吸收分光光度计 (AAS)。形态提取液、植株及水样中微量元素的测定, 依据浓度高低采用电感耦合等离子体发射光谱仪或电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS)。实验所需试剂均为优级纯。

### 1.3 数据处理

数据处理采用 SPSS 17.0 ( $p < 0.05$ ), 图形处理软件为 Origin 7.5。

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同施肥方式对土壤中微量元素积累的影响

随着土层深度的增加 (0~60 cm), 微量元素在土壤中的含量呈现递增的趋势, 在土层 40~60 cm 中达到最高值 (表 3)。经过长达 20 年不同方式的施肥处理, 微量元素在表层土壤 (0~20 cm) 中的含量有明显累积趋势, 但在亚表层 (20~40 cm) 及底层土壤 (40~60 cm) 中的含量低于试验初始土壤 (1989 年); 1/2OM + 1/2NPK、NPK、NP、PK 及 CK 施肥处理, 利于微量元素铁、锰在表层土壤中的积累, 而 OM、PK 和 CK 施肥处理利于铜、锌在土壤中的积累。

表3 土壤中微量元素全量  
Table 3 Total contents of micronutrients in the soil

土层深度 Soil layer (cm)	年份 Year	试验处理 Treatment							
		OM	1/2OM + 1/2NPK	NPK	NP	PK	NK	CK	BLANK <sup>1)</sup>
土壤中铁的全量 Total content of soil Fe (g kg <sup>-1</sup> )									
0~20	1994	26.14C <sup>2)</sup> a <sup>3)</sup>	25.72Ca	25.49Ca	25.67CDa	25.61Ca	25.63Ca	25.47Ca	25.46Ca
	1999	25.22Ca	25.01Ca	25.50Ca	25.22Da	25.67Ca	25.23Ca	25.55Ca	25.46Ca
	2004	25.65Cb	25.94Cb	25.96Cb	27.16Ca	26.30Cab	26.25Cab	26.11Cab	25.46Cb
	2009	25.84Cab	26.39Ca	26.36Ca	26.22CDa	26.36Ca	24.93Cb	26.65Ca	25.46Cab
20~40	2009	30.63Ba	30.91Ba	31.23Ba	31.18Ba	30.76Ba	30.99Ba	30.91Ba	31.30Ba
40~60	2009	39.01Aa	39.38Aa	38.17Aa	38.84Aa	38.80Aa	38.98Aa	39.59Aa	38.80Aa
土壤中锰的全量 Total content of soil Mn (mg kg <sup>-1</sup> )									
0~20	1994	527.2Ca	528.4Ca	510.4Ca	515.5Da	516.8Da	514.0Ca	519.7Ca	511.7Ca
	1999	519.5Ca	510.0Ca	522.5Ca	518.0Da	533.0CDa	512.0Ca	520.3Ca	511.7Ca
	2004	526.6Cb	529.6Cab	533.4Cab	555.9Ca	534.5CDab	536.4Cab	533.8Cab	511.7Cb
	2009	528.9Cab	542.1Cab	537.1Cab	539.0CDab	547.0Ca	509.7Cb	543.9Cab	511.7Cb
20~40	2009	643.5Ba	641.2Ba	650.1Ba	639.4Ba	632.8Ba	621.9Ba	635.7Ba	650.9Ba
40~60	2009	819.8Aab	833.4Aa	780.5Ab	797.4Aab	803.0Aab	807.6Aab	831.8Aa	816.4Aab
土壤中铜的全量 Total content of soil Cu (mg kg <sup>-1</sup> )									
0~20	1994	17.56Ca	17.22CDa	17.01Ca	17.00Ca	16.83Ca	16.71Ca	16.72Da	17.44Ca
	1999	18.85Ca	18.90Ca	18.71Ca	18.04Ca	18.88Ca	18.08Ca	20.03Ca	17.44Ca
	2004	16.87Ca	16.49Da	16.86Ca	17.06Ca	16.82Ca	16.59Ca	16.30Da	17.44Ca
	2009	18.01Cab	17.56CDab	17.57Cab	17.17Cb	18.45Ca	17.46Cab	17.91CDab	17.44Cab
20~40	2009	23.23Ba	24.05Ba	23.66Ba	24.10Ba	23.27Ba	23.96Ba	25.22Ba	25.09Ba
40~60	2009	35.55Ab	36.59Aab	34.88Ab	36.61Aab	35.99Aab	36.57Aab	36.38Aab	38.87Aa
土壤中锌的全量 Total content of soil Zn (mg kg <sup>-1</sup> )									
0~20	1994	58.35Ca	55.61Cbc	55.24Cbc	55.34Cbc	55.29Cbc	52.99Ccd	57.82Cab	51.33Cd
	1999	53.08Da	53.21Ca	52.64Ca	53.68Ca	53.86Ca	52.68Ca	52.28Da	51.33Ca
	2004	55.10CDab	53.46Cabc	52.80Cbc	54.54Cabc	56.54Ca	53.72Cabc	53.62Dabc	51.33Cc
	2009	56.12CDab	55.46Cab	53.76Cbc	53.70Cbc	57.01Ca	53.25Cbc	55.57CDab	51.33Cc
20~40	2009	65.38Bab	64.06Bb	66.48Bab	65.63Bab	66.12Bab	68.20Bab	63.85Bb	70.64Ba
40~60	2009	87.26Aab	89.18Aab	85.46Ab	86.92Aab	87.30Aab	88.55Aab	88.60Aab	91.13Aa

1) BLANK: 1989年土壤微量元素背景值 Background values of soil micronutrients in the soil before the field experiment started in 1989. 2) 每列不同大写字母表示同一微量元素和施肥处理, 不同年份间在  $p < 0.05$  水平上呈显著差异 ( $n = 4$ ) Different capital letters affixed to the values under the same micronutrient and the same fertilization treatment mean significant differences between years at  $p < 0.05$  ( $n = 4$ ). 3) 每列不同小写字母表示同一微量元素和年份, 不同处理间在  $p < 0.05$  水平上呈显著差异 ( $n = 4$ ) Different low case letters affixed to the values under the same micronutrient and the same year mean significant differences between treatments at  $p < 0.05$  ( $n = 4$ )

经过长达 20 年不同施肥方式的处理, 微量元素在表层土壤中的积累及在不同处理土壤中含量的差异均较为明显; 其中, 即使在不添加任何肥料 (CK) 的处理下, 微量元素在土壤中的含量依然保持了相对较高的水平。这表明, 虽然不同肥料的长期施用已经对微量元素在土壤中的含量产生了明显的影

响, 但不是造成其在表层土壤中积累的唯一原因。

在该农田生态系统中, 作物收获后地上部分的移除是土壤中微量元素的主要去向, 而降尘、灌溉和肥料的施用则是其主要来源 (表 4)。经过长期不同施肥方式的处理, 土壤生产力有了明显的差异, OM、1/2OM + 1/2NPK、NPK 和 NP 处理土壤肥力较

高,作物持续维持了较高的产量,是造成几种处理土壤微量元素处于流失状态的主要原因<sup>[6, 24]</sup>;而在作物产量较低的情况(PK、NK、CK),土壤微量元素流失量有限,而处于积累状态。磷肥中微量元素的含量较高,在农田中的长期施用促进了微量元素在PK处理土壤中的积累,但在作物产量较高的情况

下,对其在农田土壤的贡献量要明显低于流失量<sup>[25-27]</sup>。由于灌溉水源于站内浅层地下水的抽取,微量元素的含量较低,在淋溶过程中依然有可能带走部分微量元素;而降尘则有可能源于该区域表层土壤,对该农田土壤微量元素的实际贡献量将低于(表4)统计结果。

表4 2010—2011年土壤中微量元素的输入-输出平衡

Table 4 Budgeting of micronutrients in the soil in 2010-2011 (g hm<sup>-2</sup>)

输入-输出平衡 Input-output	微量元素 Micronutrient	试验处理 Treatment							
		OM	1/2OM + 1/2NPK	NPK	NP	PK	NK	CK	
平衡 Balance	Mn	-305.70	-263.97	-99.85	-61.09	290.60	113.86	108.68	
	Cu	-36.66	-55.77	-59.15	-57.31	29.51	17.87	15.99	
	Zn	-52.79	-53.09	-47.25	-10.43	150.44	104.10	103.12	
输出量 <sup>1)</sup> Output	Mn	620.50	661.53	580.17	540.66	189.24	76.51	80.45	
	Cu	82.32	101.98	105.91	104.07	17.25	12.35	14.23	
	Zn	312.23	325.04	331.72	294.19	133.37	100.90	100.37	
输入量 <sup>2)</sup> Input	施肥 Fertilization	Mn	125.67	208.43	291.19	290.44	290.71	1.24	0.00
	Cu	15.44	15.99	16.54	16.54	16.54	0.00	0.00	
	Zn	55.95	68.47	80.98	80.13	80.32	1.51	0.00	
	灌溉水 Irrigation	Mn:69.24; Cu:24.00; Zn:160.00							
	降尘 Deposition	Mn:119.89; Cu:6.22; Zn:43.49							

1) 输出量:作物地上部分微量元素的含量×生物量 Output: Contents of micronutrients removed with the harvest; 2) 输入量:①肥料:肥料中微量元素的含量×年施用量;②灌溉水:灌溉水中微量元素的平均含量×年灌溉量;③降尘:干湿降尘总量 Input: ① Concentrations of the micronutrients in the fertilizer applied multiplied by the application rate of the fertilizer each year; ② Irrigation: Concentrations of the micronutrients in the irrigation water multiplied by the volume of water irrigated each year; ③ Deposition: Total amount of the micronutrients through dry and wet deposition each year

微量元素在表层土壤中的积累情况明显有别于其在该农田生态系统中的输入-输出平衡结果(表3,表4),这与微量元素在不同土层中的迁移运动有关。微量元素在土层中的含量主要受到了土壤母质的影响,随着土层深度的增加土壤黏粒和微量元素的含量均得到明显提高<sup>[7, 20, 28]</sup>。由于作物根系70%以上的生物量集中于表层土壤,在作物产量较高的情况下,亚表层及底层土壤中的微量元素通过根系吸收向表层土壤中的迁移有效地弥补其因作物生产所造成的流失。在作物产量较低的情况下,这种生物因素对微量元素在土层中迁移的影响较小,但微量元素在亚表层及底层土壤中的含量依然下降明显。壤质潮土区年蒸发量远大于降雨量,微量元素随土壤水分的蒸发向表层土壤的迁移运动同样对其在土层中的分布特征产生了明显的影响。

由于不同肥料的施用对微量元素在该农田表层土壤中的积累影响较小,其不同处理土壤中含量的差异将更容易受到土壤性质的影响。在(表5)中显示,微量元素铁、锰在表层土壤中的含量与速效钾的变化呈现显著负相关,而铜、锌的变化则与土壤速效磷的变化呈正相关。这表明钾离子对土壤中的铁、锰具有一定的活化能力,可通过竞争机制提高其在土壤中的迁移能力,在灌溉及降雨的淋溶作用下降低了其在表层土壤中的含量<sup>[8, 15, 20]</sup>。土壤中的磷酸根离子可通过沉淀反应降低铜、锌在土层中的迁移行为,提高了其在表层土壤中的含量,尤其对锌的影响较为明显<sup>[11-13, 29]</sup>。有机肥的添加与无机化肥的平衡施用相比,土壤有效磷的含量相对较高(表1),有利于微量元素铜、锌在OM处理土壤中的积累。

表 5 微量元素主要形态与土壤基本性质之间的相关分析(2009 年)

Table 5 Correlation analysis of the main fractions of soil micronutrients with soil basic physico-chemical properties (Y: 2009)

微量元素形态 Micronutrient fraction	微量元素 Micronutrient	pH	有机质 Organic matter	速效养分 Available			养分全量 Total		
				N	P	K	N	P	K
有效态 DTPA-micronutrient	Fe	-0.343	0.437 <sup>*1)</sup>	0.578 <sup>**2)</sup>	0.275	0.630 <sup>**</sup>	0.419 <sup>*</sup>	0.173	-0.159
	Mn	-0.826 <sup>**</sup>	0.928 <sup>**</sup>	0.903 <sup>**</sup>	0.240	-0.134	0.934 <sup>**</sup>	0.292	-0.249
	Cu	-0.500 <sup>**</sup>	0.336	0.337	-0.210	-0.143	0.294	-0.045	-0.273
	Zn	-0.797 <sup>**</sup>	0.908 <sup>**</sup>	0.789 <sup>**</sup>	0.157	-0.242	0.898 <sup>**</sup>	0.227	-0.152
弱酸溶解态 Acid-soluble-fraction	Fe	-0.308	0.347	0.265	0.169	-0.067	0.341	0.198	0.054
	Mn	0.009	0.067	-0.182	0.214	-0.120	0.046	0.214	0.431 <sup>*</sup>
	Cu	0.273	-0.286	0.010	-0.053	0.652 <sup>**</sup>	-0.288	-0.182	-0.268
	Zn	-0.140	0.275	0.207	0.342	0.315	0.272	0.252	0.242
可还原态 Reducible-fraction	Fe	0.113	-0.342	-0.457 <sup>*</sup>	-0.228	-0.391 <sup>*</sup>	-0.378 <sup>*</sup>	-0.053	0.092
	Mn	-0.006	0.004	-0.054	0.342	0.165	-0.007	0.329	0.250
	Cu	0.538 <sup>**</sup>	-0.724 <sup>**</sup>	-0.633 <sup>**</sup>	-0.384 <sup>*</sup>	0.018	-0.734 <sup>**</sup>	-0.351	-0.028
	Zn	-0.284	0.170	0.223	-0.302	-0.008	0.139	-0.210	-0.278
可氧化态 Oxidizable-fraction	Fe	-0.615 <sup>**</sup>	0.528 <sup>**</sup>	0.369	0.269	-0.295	0.506 <sup>**</sup>	0.433 <sup>*</sup>	0.082
	Mn	-0.400 <sup>*</sup>	0.443 <sup>*</sup>	0.292	0.205	-0.364	0.440 <sup>*</sup>	0.286	0.041
	Cu	-0.526 <sup>**</sup>	0.659 <sup>**</sup>	0.597 <sup>**</sup>	0.026	-0.253	0.657 <sup>**</sup>	0.051	-0.227
	Zn	-0.521 <sup>**</sup>	0.341	0.312	0.059	-0.280	0.314	0.251	-0.174
残渣态 Residual-fraction	Fe	-0.079	0.008	0.066	0.307	0.166	0.018	0.323	0.069
	Mn	-0.141	0.072	-0.074	0.297	-0.219	0.067	0.388 <sup>*</sup>	0.266
	Cu	-0.377 <sup>*</sup>	0.409 <sup>*</sup>	0.484 <sup>**</sup>	0.482 <sup>**</sup>	0.352	0.414 <sup>*</sup>	0.452 <sup>*</sup>	-0.008
	Zn	-0.394 <sup>*</sup>	0.430 <sup>*</sup>	0.411 <sup>*</sup>	0.342	-0.039	0.452 <sup>*</sup>	0.365	0.023
全量 Total content	Fe	0.001	0.004	-0.349	0.193	-0.460 <sup>*</sup>	-0.022	0.283	0.518 <sup>*</sup>
	Mn	0.031	-0.011	-0.317	0.287	-0.306	-0.029	0.342	0.535 <sup>*</sup>
	Cu	0.231	0.015	-0.107	0.431	0.261	0.019	0.248	0.409
	Zn	0.075	0.202	-0.042	0.521 <sup>*</sup>	0.066	0.209	0.374	0.552 <sup>**</sup>

1) \* 微量元素形态与土壤性质在 0.05 水平上显著相关(双尾检验) Correlation is significant at 0.05 level (2-tailed). 2) \*\* 微量元素形态与土壤性质在 0.01 水平上显著相关(双尾检验) Correlation is significant at 0.01 level (2-tailed)

壤质潮土区作为我国粮食主产区,工业并不发达,在先前的研究中认为肥料的施用是农田土壤中铜、锌等重金属的主要来源,并造成了其在土壤中的明显积累,且这种积累程度要较本研究结果严重的多<sup>[19]</sup>。这将有可能与养殖废弃物的农田施用,及不同水源的农田灌溉有关<sup>[27]</sup>。

## 2.2 长期施肥对土壤中有效态微量元素的影响

经过长期不同方式的施肥处理,土壤中有效态微量元素的含量表现为:OM ≈ 1/2OM + 1/2NPK > NPK ≈ NP > PK ≈ NK ≈ CK,与土壤有机质及氮的含量呈正相关,而与土壤 pH 的变化呈负相关(表 5,表 6)。有效态微量元素铁、铜和锌的含量均高于其在碱性土壤中最低标准(Fe > 4.5 mg kg<sup>-1</sup>, Cu > 0.5 mg kg<sup>-1</sup>, Zn > 0.5 mg kg<sup>-1</sup>)(表 4),但有效态锰

的含量相对较低(< 7 mg kg<sup>-1</sup>)(表 4)<sup>[7]</sup>。

土壤有机质和氮、磷及速效钾的含量变化规律总体一致,但与土壤 pH 的变化相反,可通过多种机制活化土壤中的微量元素,是影响其形态转化的关键因子<sup>[7-8, 30]</sup>。虽然磷酸盐可与土壤有效态微量元素发生沉淀反应降低其生物有效性,尤其对锌的影响较为明显<sup>[7-8, 13]</sup>,但在土壤有机质含量较高的情况下,这种沉淀反应受到了显著的抑制。钾肥的施用对土壤中的微量元素有较强的活化能力,尤其在土壤有机质含量较低的情况下,显著地提高了有效态铁在 NK 处理土壤中的含量<sup>[9, 12]</sup>。土壤 pH 的变化与有效态铜的含量呈显著负相关,但对其余微量元素的影响相对较小,这主要与铜离子在碱性土壤中更容易以羟基铜的形式发生沉淀反应有关<sup>[5, 8]</sup>。

表 6 土壤中微量元素的形态(2009 年)

Table 6 Changes of soil micronutrients in fraction (Y; 2009)

微量元素 Micronutrient	试验处理 Treatment						
	OM	1/2OM + 1/2NPK	NPK	NP	PK	NK	CK
有效态 DTPA-micronutrient (mg kg <sup>-1</sup> )							
Fe	7.85a <sup>1)</sup>	7.80a	7.28ab	4.76c	7.08b	7.88a	5.09c
Mn	8.23a	6.87b	6.10bc	6.07c	5.46cd	5.84cd	5.22d
Cu	1.10ab	1.15a	1.14a	1.08ab	1.05b	1.10ab	1.07ab
Zn	1.59a	1.37a	0.94b	0.74b	0.57b	0.69b	0.69b
弱酸溶解态 Acid-soluble-fraction (mg kg <sup>-1</sup> )							
Fe	226a	220a	183a	177a	183a	166a	164a
Mn	113a	119a	115a	111a	117a	109a	117a
Cu	2.07ab	1.53b	2.82ab	1.34b	2.81ab	3.86a	1.70b
Zn	7.84a	11.05a	5.22b	3.56b	9.00ab	7.14ab	4.63b
可还原态 Reducible-fraction (mg kg <sup>-1</sup> )							
Fe	1074c	1253abc	1501a	1408ab	1238abc	1169bc	1398ab
Mn	126a	126a	128a	125a	133a	123a	122a
Cu	1.54b	2.16a	2.67a	2.66a	2.48a	2.74a	2.80a
Zn	3.35ab	6.20a	5.06ab	2.93b	2.05b	4.98ab	3.30ab
可氧化态 Oxidizable-fraction (mg kg <sup>-1</sup> )							
Fe	541a	554a	515ab	508ab	417ab	341c	353c
Mn	17.64a	15.44ab	16.25ab	16.30ab	15.42ab	14.08b	15.72ab
Cu	1.27a	0.82b	0.83b	0.64b	0.52b	0.62b	0.77b
Zn	4.54ab	3.07ab	5.66a	4.50a	1.94b	1.95b	1.55b
残渣态 Residual-fraction (mg kg <sup>-1</sup> )							
Fe	24244a	23631a	24013a	24800a	24761a	24101a	23093a
Mn	326a	322a	328a	340a	333a	307a	319a
Cu	12.19a	11.12a	11.12a	10.94a	11.70a	11.23a	9.56b
Zn	45.53a	42.08abc	39.41bc	44.15ab	42.09abc	40.30abc	38.25c

1) 每列不同小写字母表示同一微量元素和形态不同处理间在  $p < 0.05$  水平上呈现显著差异 ( $n = 4$ ) Different low case letters affixed to values under the same micronutrient and fraction mean significant differences between treatments at  $p < 0.05$  ( $n = 4$ )

### 2.3 长期施肥对土壤中微量元素形态变化的影响

残渣态是微量元素在典型壤质潮土中的主要形态,其中残渣态铁占其全量的 90% 以上,而残渣态锰在土壤中的百分含量则明显低于其余几种微量元素,约占其全量的 50% (图 1)。经过长期不同方式的施肥处理,土壤有机质的变化与弱酸溶解态铁的含量较为一致,并与可氧化态微量元素及残渣态铜、锌的含量显著正相关,但与可还原态铜在土壤中的变化显著负相关(表 5,表 6)。

土壤中弱酸溶解态微量元素包括水溶态、可交换态和碳酸盐结合态,其中水溶态和可交换态是有效态微量元素的主要部分,在土壤中的生物有效性较高。由于弱酸溶解态与有效态铁、锰相比在土壤中的含量相对较高(表 5,表 6),弱酸溶液态铁、锰将主要以碳酸盐结合态的形式存在。 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{3+}$  和

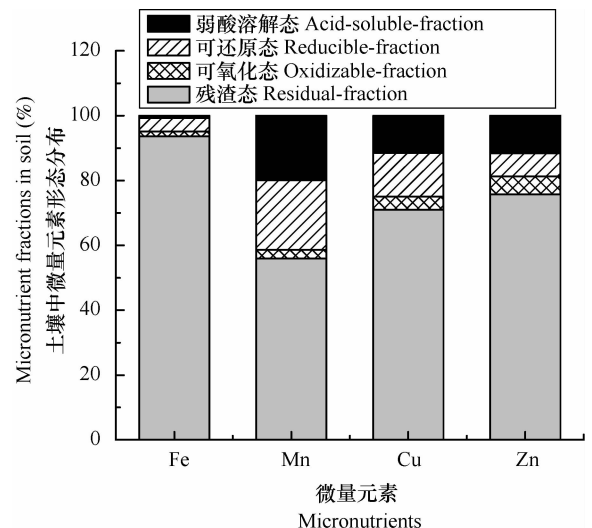


图 1 土壤中微量元素的形态总体分布(2009 年)

Fig. 1 Fraction distribution of the micronutrients in the soil(Y; 2009)

$Mn^{4+}$  在土壤中具有较强的生物有效性,也难以受到土壤的吸附,是土壤中有效态微量元素铁、锰的重要成分,但在通气状况良好、有机质含量相对较低、pH 较高的碱性土壤中,铁、锰的还原反应很少发生<sup>[7-9]</sup>。经过长期的不同施肥处理,典型壤质潮土有机质含量的增加,不但显著地提高了土壤可氧化态铁、锰的含量,并通过降低土壤 pH 及 Eh,促进了土壤铁、锰氧化物的还原反应,有利于土壤有效态和弱酸溶解态铁、锰的形成。由于壤质潮土具有较强的缓冲性能,与土壤有机质相比,土壤 pH 受到了相对较小的影响,而对铁、锰在土壤中形态转化的影响较小<sup>[18]</sup>。

弱酸溶解态铜在土壤中的含量略高于有效态铜,与速效钾的含量显著正相关,受到了土壤 pH 的影响相对较小。这表明弱酸溶解态铜主要以离子交换态的形式存在,而有效态铜在土壤中则以水溶态为主<sup>[7-8]</sup>。土壤有机质同样是影响微量元素铜在土壤中形态转化的主要因素。在土壤有机质含量较高的情况,通过降低土壤 pH 在提高了有效态铜的含量的同时降低了可还原态铜在土壤中的含量,并通过土壤有机质与铜的螯合作用促进了可氧化态铜的形成<sup>[7-8]</sup>。残渣态铜是其在土壤中主要形态,与土壤中磷酸盐含量的变化显著正相关,而有机肥的添加与无机化肥的施用相比,通过提高土壤速效态磷的含量促进了残渣态铜在土壤中的积累<sup>[14]</sup>。

磷酸根与锌离子的沉淀反应降低了有效态、弱酸溶解态锌在土壤中的含量,但该反应受到了土壤有机质的明显抑制<sup>[7,13]</sup>。由于在土壤有机质含量较高的情况下,有效态、弱酸溶解态锌和有效磷均保持了相对较高的含量,磷与锌的沉淀反应依然有可能发生,并逐渐累积于土壤,有利于残渣态锌的形成,及其在土壤中全量的提高。磷与锌的沉淀反应在降低了土壤中弱酸溶解态锌含量的同时,并未促进可还原态锌的形成,对可氧化态锌的影响也不明显,这表明磷与锌的沉淀反应是不可逆的,是影响锌在土壤中生物有效性的重要因素。此外,在同样施用磷肥的情况下,PK 处理土壤中弱酸溶解态锌的含量要明显高于 NP 处理(表 6),这与钾肥的施用对土壤中的锌有一定的活化作用有关<sup>[7-8]</sup>。

### 3 结 论

经过长达 20 年(1989—2009 年)不同施肥方式

的处理,微量元素在表层土壤(0~20 cm)中的积累较为明显,但在亚表层(20~40 cm)及底层土壤(40~60 cm)中的含量明显低于初始土壤。微量元素在不同土层中的迁移运动是影响其在表层土壤中含量的主要原因。磷肥的长期施用是土壤微量元素的重要来源,并通过沉淀反应促进了铜、锌在表层土壤中的积累;而钾肥的施用通过离子间的竞争吸附,活化了土壤中的微量元素,不利于其在表层土壤中的积累。

有效态微量元素铁、铜和锌的含量均略高于其在碱性土壤中的最低标准,但锰的含量则相对较低。BCR 形态分级提取结果显示,残渣态微量元素是其在土壤中的主要形态,尤其残渣态铁占据了其在土壤中全量的 90% 以上;而残渣态锰的百分含量明显低于其余微量元素,约占其在土壤中全量的 50%。在不同施肥方式的处理下,有机质在土壤中的积累,通过多种机制提高了有效态和弱酸溶液态铁、锰、锌及可氧化态微量元素的含量,缓解了有效态锰含量的不足,并通过降低土壤 pH,提高了有效态铜在土壤中的含量,但对可还原态及残渣态微量元素的影响相对较小。

微量元素在该农田生态系统中处于流失状态,尤其锰的流失较为明显,对农业生产的影响有待于进一步研究。

### 参 考 文 献

- [1] Blasbalg T L, Wispelwey B, Deckelbaum R J. Econutrition and utilization of food-based approaches for nutritional health. *Food and Nutrition Bulletin*, 2011, 32(1): S4—S13
- [2] Gou X, Li Y, Wang G. Heavy metal concentrations and correlations in rain-fed farm soils of Sifangwu Village, Central Gansu Province, China. *Land Degradation & Development*, 2007, 18(1): 77—88
- [3] Keller A, Schulin R. Modelling heavy metal and phosphorus balances for farming systems. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 2003, 66(3): 271—284
- [4] Gil M V, Carballo M T, Calvo L F. Fertilization of maize with compost from cattle manure supplemented with additional mineral nutrients. *Waste Management*, 2008, 28(8): 1 432—1 440
- [5] Agbenin J O, Felix-Henningsen P. Dynamics of copper fractions and solubility in a savanna soil under continuous cultivation. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 2004, 68(2): 117—125
- [6] Yu W T, Zhou H, Zhu X J, et al. Field balances and recycling rates of micronutrients with various fertilization treatments in North-east China. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 2011, 90(1): 75—86
- [7] 刘铮,等. 微量元素的农业化学. 北京: 农业出版社, 1991: 171—272. Liu Z, et al. *Agriculture chemistry of microelements*



- (In Chinese). Beijing: Agriculture Press, 1991: 171—272
- [ 8 ] Wei X, Hao M, Shao M, et al. Changes in soil properties and the availability of soil micronutrients after 18 years of cropping and fertilization. *Soil and Tillage Research*, 2006, 91 (1/2): 120—130
- [ 9 ] Zuo Y M, Zhang F S. Soil and crop management strategies to prevent iron deficiency in crops. *Plant and Soil*, 2011, 339 (1/2): 83—95
- [ 10 ] Wei Y J, Liu Y S. Effects of sewage sludge compost application on crops and cropland in a 3-year field study. *Chemosphere*, 2005, 59 (9): 1 257—1 265
- [ 11 ] Oliveira K W, deMelo W J, Pereira G T, et al. Heavy metals in oxisols amended with biosolids and cropped with maize in a long-term experiment. *Scientia Agricola*, 2005, 62 (4): 381—388
- [ 12 ] 徐明岗, 刘平, 宋正国, 等. 施肥对污染土壤中重金属行为影响的研究进展. *农业环境科学学报*, 2006, 25 (增刊): 328—333. Xu M G, Liu P, Song Z G, et al. Progress in fertilization on behavior of heavy metals in contaminated soils (In Chinese). *Journal of Agro-Environment Science*, 2006, 25 (Suppl): 328—333
- [ 13 ] Gao X P, Flaten D N, Tenuta M, et al. Soil solution dynamics and plant uptake of cadmium and zinc by durum wheat following phosphate fertilization. *Plant and Soil*, 2011, 338 (1/2): 423—434
- [ 14 ] Revoredo M D, Cintra A A D, Braz L T, et al. Heavy metals availability and fractions in soil amended with biosolid composts//Proceedings of the International Symposium on Horticultural Plants in Urban and Peri-Urban Life. Leuven: International Society Horticultural Science, 2007, 1: 365—371
- [ 15 ] Zhao B Z, Maeda M, Zhang J B, et al. Accumulation and chemical fractionation of heavy metals in andisols after a different, 6-year fertilization management. *Environmental Science and Pollution Research*, 2006, 13 (2): 90—97
- [ 16 ] Sahuquillo A, Rauret G, Bianchi M, et al. Mercury determination in solid phases from application of the modified BCR-sequential extraction procedure: A valuable tool for assessing its mobility in sediments. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2003, 375 (4): 578—583
- [ 17 ] Pueyo M, Rauret G, Luck D, et al. Certification of the extractable contents of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in a freshwater sediment following a collaboratively tested and optimised three-step sequential extraction procedure. *Journal of Environmental Monitoring*, 2001, 3 (2): 243—250
- [ 18 ] Huang P, Zhang J B, Zhu A N, et al. Acid and alkali buffer capacity of typical fluvor-aquic soil in Huang-Huai-Hai Plain. *Agricultural Sciences in China*, 2009, 8 (11): 1 378—1 383
- [ 19 ] 曹志洪, 周健民, 等. 中国土壤质量. 北京: 科学出版社, 2008: 528—625. Cao Z H, Zhou J M, et al. Soil quality of China (In Chinese). Beijing: Science Press, 2008: 528—625
- [ 20 ] Zhao B Z, Zhang J B, Flury M, et al. Groundwater contamination with NO<sub>3</sub>-N in a wheat-corn cropping system in the North China Plain. *Pedosphere*, 2007, 17 (6): 721—731
- [ 21 ] 钦绳武, 顾益初, 朱兆良. 潮土肥力演变与施肥作用的长期定位试验初报. *土壤学报*, 1998, 35 (3): 367—375. Qin S W, Gu Y C, Zhu Z L. A preliminary report on long-term stationary experiment on fertility evolution of fluvor-aquic soil and the effect of fertilization (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 1998, 35 (3): 367—375
- [ 22 ] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法. 北京: 中国农业科技出版社, 1999: 12—278. Lu R K. Analytical methods for soil and agro-chemistry (In Chinese). Beijing: China Agricultural Science and Technology Press, 1999: 12—278
- [ 23 ] Antakli S, Sarkis N, Al-check A M. Determination of copper, iron, manganese, nickel and zinc in tea leaf consumed in Syria by Flame Atomic Absorption Spectrometry after microwave digestion. *Asian J Chem*, 2011, 23 (7): 3 268—3 272
- [ 24 ] 蔡绳聪, 钦绳武. 华北潮土长期试验中的作物产量、氮肥利用率及其环境效应. *土壤学报*, 2006, 43 (6): 885—891. Cai Z C, Qin S W. Crop yield, N use efficiency, and environmental impact of a 14-year fertilization experiment in fluvor-aquic soil in north China (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 2006, 43 (6): 885—891
- [ 25 ] Camelo L G D, deMiguez S R, Marban L. Heavy metals input with phosphate fertilizers used in Argentina. *Science of the Total Environment*, 1997, 204 (3): 245—250
- [ 26 ] Dissanayake C B, Chandrajith R. Phosphate mineral fertilizers, trace metals and human health. *Journal of the National Science Foundation of Sri Lanka*, 2009, 37 (3): 153—165
- [ 27 ] Cheng S P. Heavy metal pollution in China: Origin, pattern and control. *Environmental Science and Pollution Research*, 2003, 10 (3): 192—198
- [ 28 ] 国家环境监测总站. 中国土壤元素背景值. 北京: 中国环境科学出版社, 1990. China National Environmental Monitoring Centre. Elements background values of soils in China (In Chinese). Beijing: China Environmental Science Press, 1990
- [ 29 ] Lukowski A, Wiater J. The influence of mineral fertilization on heavy metal fraction contents in soil. Part II: Copper and nickel. *Polish Journal of Environmental Studies*, 2009, 18 (4): 645—650
- [ 30 ] Leita L, De Nobili M, Mondini C, et al. Influence of inorganic and organic fertilization on soil microbial biomass, metabolic quotient and heavy metal bioavailability. *Biology and Fertility of Soils*, 1999, 28 (4): 371—376

## INFLUENCE OF DIFFERENT LONG-TERM FERTILIZATION PRACTICES ON ACCUMULATION AND AVAILABILITY OF MICRONUTRIENTS IN TYPICAL LOAMY FLUVO-AQUIC SOIL

Wang Qingyun<sup>1,2</sup> Zhang Jiabao<sup>1†</sup> Zhao Bingzi<sup>1</sup> Deng Xihai<sup>1</sup> Xin Xiuli<sup>1</sup> Qin Shengwu<sup>1</sup>

(1 State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture, State Experimental Station of Agro-Ecosystem in Fengqiu, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China)

(2 Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract** Micronutrient deficiency is commonly demonstrated in farmlands of fluvo-aquic soil, a typical soil type in the Huang-Huai-Hai Plain of China. The objectives of this study were to explore effects of different long-term fertilization practices on balance of micronutrients in the soil, and changes of soil micronutrients in fraction using the BCR sequential extraction method. A field experiment, designed to have 7 treatments, i. e. OM (Organic Manure), 1/2OM + 1/2 (Fertilizer)NPK, NPK, NP, PK, NK, and CK (No Fertilizer), was laid out and started in 1989. After more than 20 years of fertilization, various extents of accumulation of micronutrients were observed in the surface layer soil (0 ~ 20cm), and found to be greatly affected by their transfer between different soil layers. Results of sequential extraction show that the contents of soil available (DTPA-micronutrient) Fe, Cu and Zn were higher, while the content of soil available Mn was relatively lower than the critical levels in the other alkalic soils. The Residue-Fractions of soil Fe (>90%), Cu (>65%) and Zn (>70%) accounted for a high proportion of their respective total. Interestingly, DTPA, acid soluble and oxidizable fractions of soil micronutrients accumulated more with the increasing soil organic matter level, which was probably the driving factor for the changes of soil micronutrients in fraction. Long term application of K fertilizers also increased DTPA and acid soluble fractions of soil micronutrients, but decreased the total of Fe and Mn in the surface soil layer, while long-term application of P fertilizers decreased the contents of DTPA and acid soluble fractions of soil micronutrients through precipitation, but increased the totals of Cu and Zn.

**Key words** Long-term fertilization; Micronutrient; Bioavailability; Fractions; Fluvo-aquic soil