



黑土锌有效度的物理化学研究法*

陆欣春^{1, 2} 邹文秀^{1, 2} 韩晓增^{1, 2†} 郝翔翔² 江 恒¹

(1 中国科学院黑土区农业生态重点实验室, 中国科学院东北地理与农业生态研究所, 哈尔滨 150081)

(2 海伦农田生态系统国家野外科学观测研究站, 哈尔滨 150081)

摘 要 锌是动植物必需微量元素同时亦是污染土壤的重金属元素, 研究黑土中锌形态及其有效度对保护黑土农业生态环境具有重要意义。以黑土 13 年长期定位试验为研究对象, 采用物理化学研究法, 分析评价黑土 Zn 形态转化及锌有效度。结果表明, 长期不施肥黑土有效锌 (DTPA-Zn) 含量可达 1.96 mg kg^{-1} , 长期施肥可显著增加黑土交换态 Zn 和无定型氧化铁结合态 Zn 含量, 从而显著提高黑土有效 Zn 含量, 可增至 3.3 mg kg^{-1} , 对土壤全 Zn 未有明显增加; 配施有机肥可显著增加矿物态 Zn 以外其他各形态 Zn 含量, 土壤有效锌含量随有机肥施用量增加而逐渐增加, 最高可达 14.5 mg kg^{-1} 。长期施肥使土壤酸化从而降低了黑土对 Zn^{2+} 的吸附强度和容量, 且其吸附的 Zn^{2+} 更易解吸出来, 配施一定量有机肥处理虽未能减缓土壤酸化, 可在一定程度上增加土壤对 Zn^{2+} 的吸附强度与容量, 但其吸附的 Zn^{2+} 更难以解吸。总体黑土有效锌含量相对较高, 对 Zn^{2+} 吸附强度和容量均较高, 但随着施肥引起土壤酸化而降低其对 Zn^{2+} 吸附强度和容量。

关键词 黑土; 长期施肥; 锌形态; 锌有效度; 物理化学研究法

中图分类号 S153 **文献标识码** A

东北黑土是我国重要的商品粮基地, 黑龙江省的黑土肩负着 1 亿人的粮食供给, 在保障国家粮食安全中起着举足轻重的作用, 2013 年黑土面积最大的黑龙江省粮食总产量 6 004 万吨, 约占全国粮食总产量的 10% (国家统计局)。肥料在黑土区粮食增产占重要地位^[1], 黑龙江省每年消费复合肥 150.8 万 t, 磷肥 (P_2O_5) 66.2 万 t^[2], 长期施用化肥虽增加了作物产量, 同时改变了土壤理化性质, 从而可能影响土壤微量元素有效性, 成为制约作物高产的因子, 进一步影响作物品质。在我国北方小麦主产区的潜在缺锌石灰性土壤中, 由于其土壤锌有效性低而影响小麦籽粒锌营养品质, 造成以小麦

为主食人群锌缺乏, 基于此已有大量研究报道了石灰性土壤中的锌形态转化及提高小麦锌营养品质的措施等工作^[3-5], 而在黑土上相关研究还鲜有报道。

锌是动植物生长必需的微量元素, 同时也是污染土壤的重金属元素之一, 而关于土壤锌污染已引起研究者关注^[6-8]。土壤的吸附—解吸过程是控制土壤溶液中重金属离子的质量浓度的主要化学过程之一^[9]。土壤对锌的吸附—解吸作用控制了土壤供锌的缓冲能力, 决定了植物由土壤中吸收锌的量和土壤承受的最大外源锌的量。近年来关于土壤对 Zn 的吸附过程进行了一些研究, 土壤

* 国家自然科学基金项目 (41301312, 41371296, 41571219) 和中国科学院黑土区农业生态重点实验室开放基金项目资助 Supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 41301312, 41371296, 41571219) and the Key Laboratory of Mollisols Agroecology, Northeast Institute of Geography and Agroecology, Chinese Academy of Sciences

† 通讯作者 Corresponding author, E-mail: xzhan@neigaehrb.ac.cn

作者简介: 陆欣春 (1982—), 男, 内蒙古赤峰人, 博士, 助理研究员, 主要从事土壤肥力与作物营养方面研究。E-mail: luxinchun@iga.ac.cn

收稿日期: 2015-12-15; 收到修改稿日期: 2016-03-08; 优先数字出版日期 (www.cnki.net): 2016-03-25

<http://pedologica.issas.ac.cn>



对Zn的吸附过程均符合Langmiur方程^[10-11]，但不同土壤对Zn的最大吸附量有所不同，土壤对Zn的吸附量随介质的pH上升而增加^[12]；在相同的pH条件下，土壤对Zn的吸附量随着土壤的有机质、CaCO₃、<0.002 mm的黏粒含量及阳离子交换量的上升而增加^[13-16]。本文以连续13年施用化肥、化肥加有机肥处理的黑土为研究对象，探讨黑土Zn形态及其有效性，黑土对Zn²⁺吸附解吸的影响，为确定黑土对Zn²⁺的环境容量和合理施肥提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 试验区概况

试验设在中国科学院海伦农业生态系统国家野外科学观测研究站，位于黑龙江省海伦市（47°26'N，126°38'E），平均海拔为234 m，属温带大陆性季风气候区，冬季寒冷干燥，夏季高温多

雨，雨热同季，全年降水量为500~600 mm，主要集中在5—9月，年平均气温1.5℃。作物有效生长期为120~130 d，供试土壤类型为中厚层黑土，是第四纪黄土母质上发育起来的地带性土壤，土壤质地比较黏，渗透能力弱，毛管水运移速率较慢，土壤持水和保水能力较强，地下水埋深20~30 m。

1.2 试验设计

试验从2001年5月开始，种植制度采用大豆—玉米轮作。试验共设5个处理，分别为不施肥（CK）、施氮磷钾（NPK）、施氮磷钾加有机肥1（NPK+OM₁）、施氮磷钾加有机肥2（NPK+OM₂）、施氮磷钾加有机肥3（NPK+OM₃），施肥量见表1，氮肥、磷肥及钾肥分别施用尿素、磷酸二铵和硫酸钾，有机肥施用猪粪。试验在田间采用随机区组排列，设3次重复，小区面积12 m×5.6 m，大豆、玉米在每年5月播种，10月收获，品种选当地主栽品种，耕作按常规耕作，田间锄草、铲地等均按常规管理。

表1 不同作物下各处理的施肥量

Table 1 Fertilizer application rate of maize and soybean relative to treatments (kg hm ⁻²)						
作物	N	P ₂ O ₅	K ₂ O	有机肥1 OM ₁	有机肥2 OM ₂	有机肥3 OM ₃
玉米 Maize	120	60	30	7 500	15 000	22 500
大豆 Soybean	20.25	51.75	30	7 500	15 000	22 500

1.3 样品采集与分析

在2013年10月玉米收获后，采集土壤耕层0~20 cm土样，每个小区采集5个点混合后取约1 kg土样，风干保存留用。

不同形态Zn含量测定采用连续浸提法^[17]。

Zn²⁺吸附等温线的测定^[18]：采用1次平衡法，以0.01 mol L⁻¹CaCl₂作为支持电解质，初始Zn²⁺的质量浓度分别为10、20、40、60、80、100、200、300、400 mg L⁻¹。试验步骤如下：称取过1 mm筛的土样1.000 g于50 ml塑料离心管中， $m_{\pm} : V_{\text{水}} = 1 \text{ g} : 20 \text{ ml}$ ，分别加入含各系列Zn²⁺质量浓度的0.01 mol L⁻¹CaCl₂溶液20 ml；在恒温往返式振荡机上振荡2 h，温度控制在25±1℃；然后放入培养箱中（25±1℃）培养22 h，取出4 000 r min⁻¹离心5 min，取上清液用原子吸收分光光度计法测定平衡液Zn²⁺质量浓度。用差减法计算土壤Zn²⁺吸附量，并与平衡液中Zn²⁺的质量浓度作吸附等温线。

Zn²⁺解吸的测定：将上述离心管中的上清液全部倒掉，将吸附过Zn²⁺的土样和离心管一起称重，计算土壤中残留液重量，然后加入10 ml的0.01 mol L⁻¹CaCl₂溶液，在恒温往返式振荡机上振荡2 h，温度控制在25±1℃；然后放入培养箱中（25±1℃）培养22 h，取出4 000 r min⁻¹离心5 min，取上清液用原子吸收分光光度计法测定平衡液Zn²⁺质量浓度，计算解吸的Zn²⁺量。

1.4 数据处理

本文所获得数据用Excel 2003和SPSS软件进行方差分析及拟合方程，用Origin 8.0软件作图。

2 结 果

2.1 长期施肥后土壤基本理化性质的变化

与长期不施肥对照相比，长期施用NPK化肥黑土pH显著降低（表2），而其全氮、全磷、全钾

表2 不同施肥处理对土壤基本理化性质的影响

Table 2 Effects of fertilization on basic physical-chemical properties of the soil relative to treatment								
处理 Treatment	pH	有机质 OM (g kg ⁻¹)	全氮 Total N (g kg ⁻¹)	全磷 Total P (mg kg ⁻¹)	全钾 Total K (g kg ⁻¹)	碱解氮 Alkali-hydro N (mg kg ⁻¹)	有效磷AP (mg kg ⁻¹)	速效钾 AK (mg kg ⁻¹)
CK	6.10 a	46.3a	1.81b	795.9b	18.4ab	128.1b	32.6b	76.9b
NPK	5.94 b	44.4a	1.84b	866.6b	17.9b	129.3b	45.6b	90.4ab
NPK+OM ₁	5.95 b	50.1a	2.10ab	1173a	19.2ab	142.8a	96.8a	103.4ab
NPK+OM ₂	5.95 b	49.2a	2.16a	1147a	20.1a	138.7ab	122.0a	119.5a
NPK+OM ₃	5.96 b	46.7a	2.01ab	1167a	19.1ab	148.8a	102.8a	113.8a

注：CK，对照；NPK，化肥；NPK+OM₁，化肥加有机肥1；NPK+OM₂，化肥加有机肥2；NPK+OM₃，化肥加有机肥3。同列数据后不同字母表示不同处理间差异达5%显著水平。下同 Note: CK, No fertilizer; NPK, Chemical fertilizer; NPK+OM₁, NPK+OM₂, NPK+OM₃, Chemical fertilizer plus different amounts of organic manure. Values followed by different letters in the same column are significantly different between treatments at the 5% level. The same below

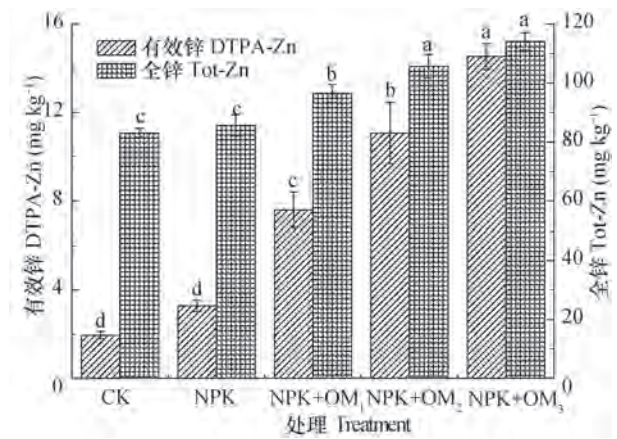
及碱解氮、速效磷、速效钾各养分含量均有所增加，但均未达显著水平；NPK加有机肥处理（3个有机肥水平）也较对照显著降低了土壤pH，与施NPK处理pH相近；长期施氮磷钾加有机肥对土壤有机质含量有所增加，但增加幅度不高，最高仅为8%，显著增加了土壤全磷和速效磷含量，其中速效磷含量增加了2倍~3倍，NPK加有机肥对土壤全氮、全钾、碱解氮、速效钾含量也有一定程度的增加。

2.2 施肥对黑土有效锌及全锌含量的影响

对照处理DTPA-Zn含量为1.96 mg kg⁻¹（图1），单施化肥处理土壤DTPA-Zn含量增至3.28 mg kg⁻¹，施化肥加有机肥处理土壤DTPA-Zn含量显著增加，且随施有机肥量增加逐渐增加，最高可达到14.53 mg kg⁻¹；对照处理全锌含量为83.0 mg kg⁻¹，施化肥处理全锌含量增加不显著，施化肥加有机肥处理土壤全锌含量显著增加，且随有机肥施用量增加而增加，最高可增至114 mg kg⁻¹。

2.3 施肥对黑土不同形态Zn含量的影响

长期施化肥增加了交换态Zn和无定型氧化铁结合态Zn含量（图2），交换态Zn含量增加了1倍，无定型氧化铁结合态Zn含量增加了72%，而施化肥加有机肥处理显著增加了黑土中交换态Zn、氧化锰结合态Zn、有机结合态Zn、无定型氧化铁结合态Zn、结晶型氧化铁结合态Zn含量，分别增加了1.79倍~2.26倍、1.2倍~2.39倍、1.65



注：柱上不同字母表示处理间差异达到5%显著水平。下同 Note: The different letters on the top of the bars mean significantly difference between treatments at the 5% level. The same below

图1 施肥对黑土有效锌及全锌含量的影响
Fig. 1 Effect of fertilization on contents of available Zn and total Zn in black soil

倍~2.59倍、0.7倍~2.38倍和0.19倍~0.28倍，基本以施有机肥量最大处理增加幅度最高，施化肥及有机肥对土壤矿物态Zn含量影响不显著。

2.4 土壤Zn²⁺吸附、解吸等温线

黑土对Zn²⁺吸附、解吸等温线均呈直线型（图3），随平衡液中Zn²⁺浓度增加，黑土对Zn²⁺的吸附量逐渐增加，线性方程拟合结果的相关系数 $r > 0.798$ ($r_{0.01}$)，达极显著水平；采用不同方程拟合结果显示（表3），Freundlich方程拟合最佳，

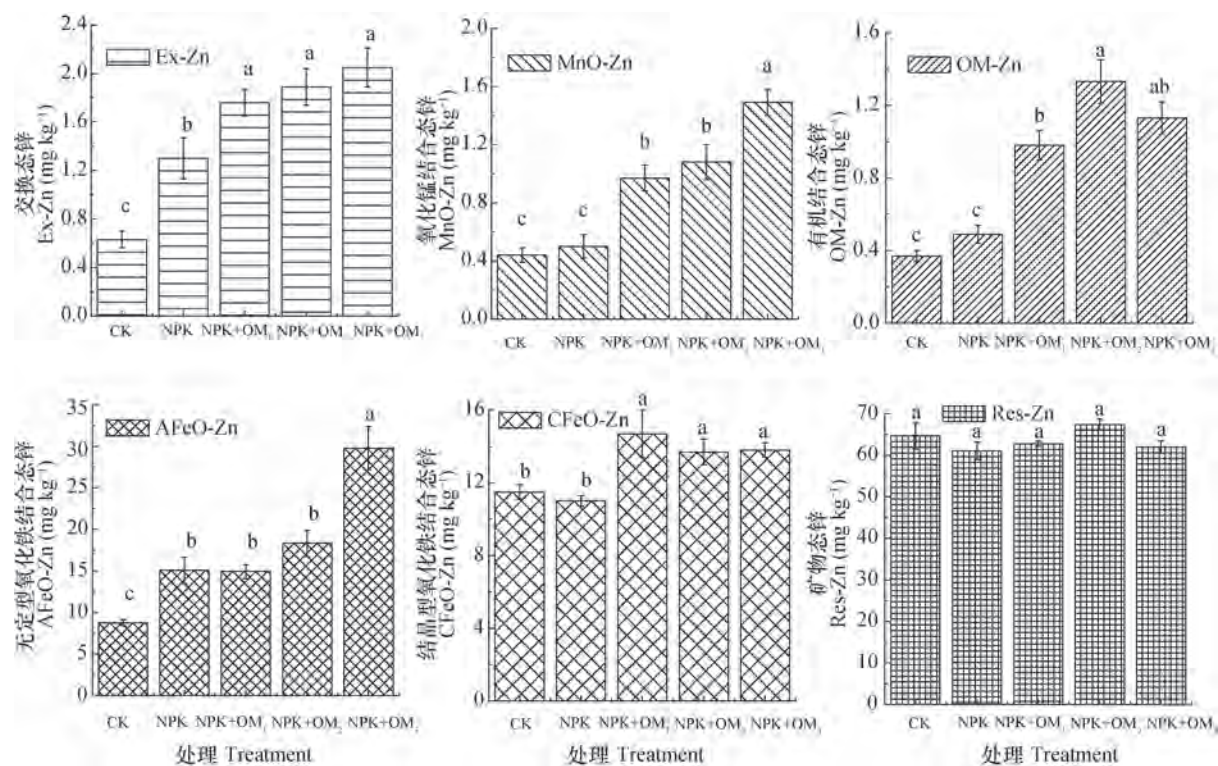


图2 施肥对黑土不同形态Zn含量的影响

Fig. 2 Effect of fertilization on the contents of Zn of various forms in black soil

Van-Bladel和Moreale^[19]定义Freundlich方程中 k 为吸附容量, $1/a$ 为反应吸附的非线性度, 即吸附强度。比较吸附容量 k 值可知, 吸附容量: $\text{NPK}+\text{OM}_2 > \text{CK} > \text{NPK}+\text{OM}_3 > \text{NPK} > \text{NPK}+\text{OM}_1$, $1/a$ 越小表示其吸附强度越大, 为此吸附强度仍为 $\text{NPK}+\text{OM}_2 > \text{CK} > \text{NPK}+\text{OM}_3 > \text{NPK} > \text{NPK}+\text{OM}_1$ 。而采用

Langmuir方程拟合效果不好。 Zn^{2+} 解吸等温线采用不同方程拟合结果也显示, 以Freundlich方程拟合最佳, 不同施肥处理影响黑土 Zn^{2+} 解吸量, 在平衡液浓度低时, 不同处理 Zn^{2+} 解吸量差异不大, 在较高平衡液浓度时, 施有机肥处理土壤 Zn^{2+} 解吸量较低, 而CK和NPK处理 Zn^{2+} 解吸量较高。

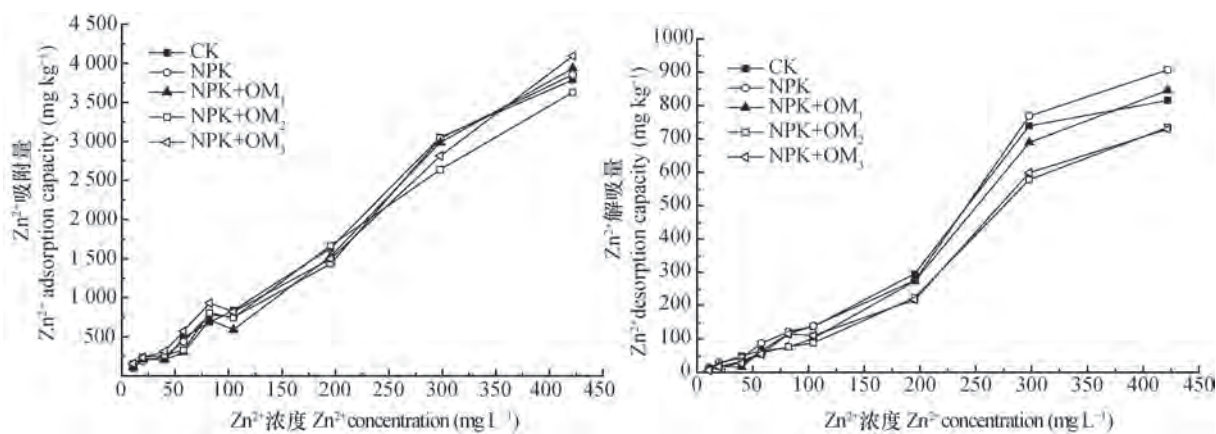
图3 长期施有机肥后黑土 Zn^{2+} 吸附、解吸等温线Fig. 3 Isotherms of Zn^{2+} adsorption and desorption as influenced by long-term application of organic manure

表3 Zn²⁺吸附—解吸等温线拟合方程

Table 3 Equations for fitting isotherms of Zn ²⁺ adsorption and desorption									
吸附等温线拟合方程 Equation for fitting isotherms of Zn ²⁺ adsorption									
处理 Treatment	Y=kx+a			Freundlich方程 Freundlich equation			Temkin方程 Temkin equation		
	R ²	k	a	R ²	K	A	R ²	K	A
CK	0.994	9.43	-66.38	0.988	0.948	6.683	0.776	2234.5	-3004
NPK	0.991	9.45	-85.44	0.984	0.905	4.988	0.751	2210.0	-2975
NPK+OM ₁	0.992	9.71	-152.9	0.988	0.847	3.240	0.732	2241.0	-3064
NPK+OM ₂	0.997	8.71	-28.25	0.994	0.961	6.810	0.772	2053.1	-2722
NPK+OM ₃	0.993	9.44	-21.17	0.989	0.926	5.929	0.752	2204.4	-2901
解吸等温线拟合方程 Equation for fitting isotherms of Zn ²⁺ desorption									
处理 Treatment	Y=kx+a			Freundlich方程 Freundlich equation			Temkin方程 Temkin equation		
	R ²	k	a	R ²	K	A	R ²	K	A
CK	0.978	2.15	-43.47	0.957	0.850	0.717	0.724	500.4	-696.0
NPK	0.978	2.33	-53.62	0.963	0.797	0.487	0.704	533.9	-745.6
NPK+OM ₁	0.982	2.20	-67.99	0.971	0.747	0.274	0.694	498.5	-710.7
NPK+OM ₂	0.983	1.86	-53.26	0.976	0.744	0.228	0.694	422.7	-597.9
NPK+OM ₃	0.981	1.86	-46.43	0.968	0.785	0.349	0.711	428.2	-601.8

2.5 土壤Zn²⁺吸附率及解吸率

Zn²⁺吸附率为平衡液中被土壤吸附的Zn²⁺量占平衡液中总Zn²⁺量，黑土对Zn²⁺的吸附率为25.9%~72.1%（图4），随平衡液Zn²⁺浓度增加Zn²⁺吸附率总体有所降低，在平衡液Zn²⁺浓度较低时，Zn²⁺吸附率最高，可达44.8%~72.1%，随后有所下降，在平衡液浓度为80 mg L⁻¹，Zn²⁺吸附率又有所增加，其后变化较为平缓，维持在40%左右。而施用不同量有机肥处理土壤对Zn²⁺吸附率

有所不同，主要在低平衡液浓度时差异较大，其中施有机肥OM₂和OM₃处理对Zn²⁺吸附率较高，而到平衡液浓度较高时，各处理间差距缩小。对于土壤吸附Zn²⁺的解吸率，随着平衡液Zn²⁺浓度增加而先增加后降低，然后又增加。不同处理间NPK处理吸附Zn²⁺解吸率相对最高，施化肥加有机肥（NPK+OM₂、NPK+OM₃）吸附的Zn²⁺解吸率相对较低。

土壤Zn²⁺解吸量与Zn²⁺吸附量呈极显著正

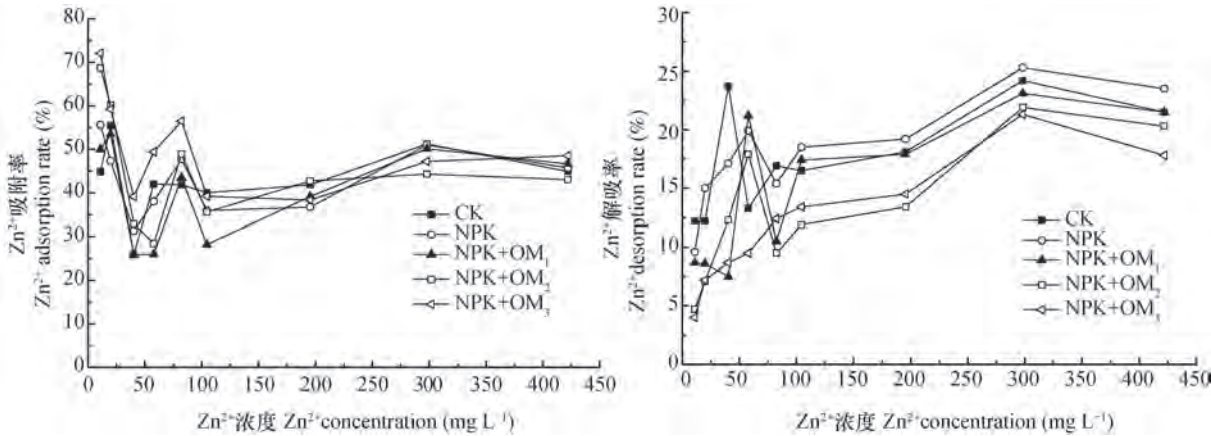
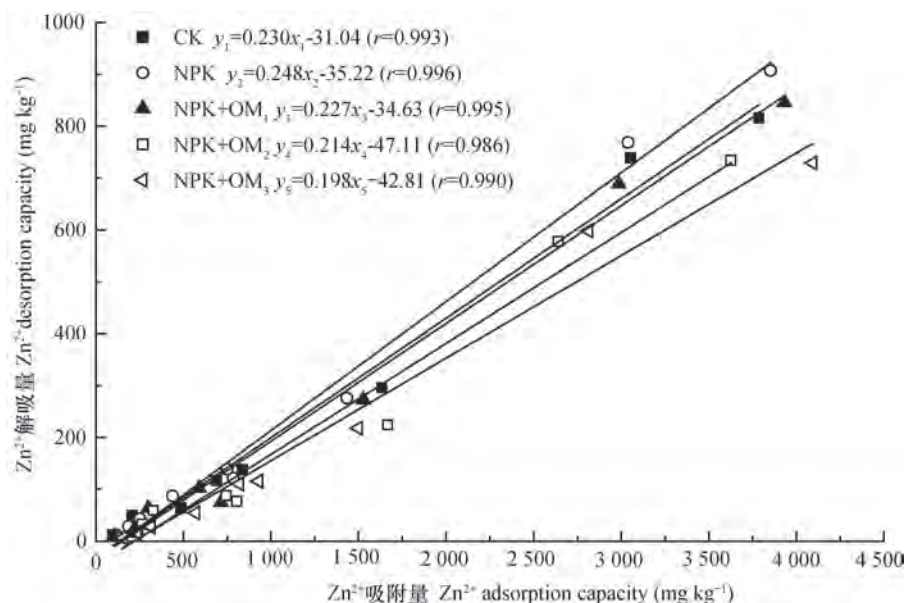


图4 长期施肥对黑土Zn²⁺吸附率及解吸率的影响
Fig. 4 Effect of long-term fertilization on Zn²⁺ adsorption and desorption rates of black soil

图5 土壤 Zn^{2+} 解吸量与 Zn^{2+} 吸附量间的关系Fig. 5 Correlation between Zn^{2+} desorption capacity and Zn^{2+} adsorption capacity

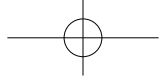
相关关系（图5），拟合直线方程的相关系数 $r > 0.986$ ，达到极显著水平。拟合方程斜率比较：NPK > CK、NPK+OM₁ > NPK+OM₂ > NPK+OM₃，说明NPK及CK、NPK+OM₁处理吸附的 Zn^{2+} 更易解吸。

3 讨 论

前人研究结果表明，土壤有效锌临界值为 0.5 mg kg^{-1} [20]，在黑土区大豆试验结果表明，土壤有效锌临界值为 1.0 mg kg^{-1} [17]，本试验供试土壤对照处理DTPA-Zn含量可达 1.96 mg kg^{-1} ，而施化肥及有机肥处理DTPA-Zn含量更高，最高值达到 14.5 mg kg^{-1} ；土壤中交换态锌是借静电引力吸附于土壤胶体上的锌离子，是对作物最为有效的形态，本文中供试黑土对照处理交换态锌含量为 0.6 mg kg^{-1} ，施化肥处理交换态锌含量是对照的2倍，化肥与有机肥处理交换态锌含量为对照的3倍，从而总体上供试土壤有效锌含量较高，足以满足作物生长所需锌。

黑土在开垦初期曾出现土壤有效锌含量较低，据全国第二次土壤普查时结果显示，有效Zn平均为 0.9 mg kg^{-1} ，处于缺锌、潜在缺锌水平的黑土约占63.4% [21]，曾有玉米缺锌现象报道 [20-23]，而至今黑土有效锌含量较高，这可能为作物根系吸收

利用土壤中的锌，活化了土壤中的锌转化为有效性更高的交换态锌。已有研究证实，作物根系对土壤Zn形态有影响 [24-26]，李廷强等 [27] 研究表明东南景天根际土壤可溶性有机质能降低土壤锌吸附容量，减少土壤对锌的吸附，促进吸附态锌的解吸，从而提高了根际锌的生物有效性。并且随着化肥有机肥的大量施用，有效性较高的形态锌含量显著增加。本试验所施用化肥为尿素、磷酸二铵和硫酸钾，并不含锌，从而连续13年施用化肥对土壤全锌含量几乎无增加，而有效锌含量增加了67%，这可能为长期施化肥引起土壤酸化，从而改变了土壤中Zn形态。本试验结果表明，黑土矿物态Zn减少，增加了交换态和无定型氧化铁结合态Zn含量，增加了Zn有效性。韩晓日等 [28] 在棕壤上31年长期定位试验研究表明长期施化肥一定程度增加了土壤弱酸溶态锌和可还原态锌含量，长期施用有机肥可显著增加土壤水溶态锌、弱酸溶态锌和可还原态锌含量，且有机肥与化肥配施处理增加幅度显著大于单施有机肥处理。本研究中有有机肥中含有锌，其锌含量为 259.3 mg kg^{-1} ，从而可估算出施有机肥处理分别带入土壤锌量为1.9、3.9、5.8 kg，连续13年施入耕层锌量为12.4、25.4、37.7 mg kg^{-1} ，本试验中施有机肥处理土壤全锌含量依次增加了13.4、22.6、31.1 mg kg^{-1} （图1），除矿物态Zn外各形态Zn含量均显著增加（图2），以无定型氧化铁及结



晶氧化铁结合态锌绝对增加量最高，两者增加量可占投入锌量的37.5%~55.5%、6.1%~25.9%。作者前期在潜在缺锌的石灰性土壤上试验结果表明，外源锌施入石灰性土壤后1年，其大部分已被矿物所固定，无效化速度较快^[29]，但其所采用的锌形态分级方法未分无定型氧化铁和结晶氧化铁结合态锌，而是将这两个形态包含在矿物态中，为此两者并不矛盾，但仅对有效锌而言，施入黑土中的锌有效性高于石灰性土壤。

在潜在缺锌石灰性土壤中，并非土壤全锌含量低，而是土壤锌有效性较低^[29]，比较黑土和石灰性土壤有效性较高几种形态Zn含量，石灰性土壤碳酸盐结合态Zn含量较高，且外源锌施入土壤后一部分Zn亦会被碳酸钙所固定，在黑土中碳酸钙含量较低，其碳酸盐结合态锌含量几乎为“0”（本试验中土壤未检测出）。此外黑土较石灰性土壤有机质含量高，本文测定的有机结合态Zn含量并不高于石灰性土壤有机结合态Zn，本试验中不施肥对照处理DTPA-Zn含量达2.0 mg kg⁻¹，为石灰性土壤DTPA-Zn含量的2倍，由此可见黑土中各形态Zn有效性更高，其具体机制还有待进一步研究验证。

周鸣铮^[30]早在1979年就提出了土壤磷有效度的物理化学研究法，通过制作土壤对磷的吸附恒温线，计算土壤对磷的吸附强度及容量，而关于土壤对锌有效度的物理化学研究法较少。本文中黑土对Zn²⁺吸附—解吸等温线均呈直线性，拟合方程以Freundlich方程拟合效果最佳，这与其他研究结果^[18, 31-32]相近。其次为线性方程拟合效果最好，而对于前人研究中的拟合效果较好的Langmuir方程在本试验供试土壤上拟合效果并不理想，这可能与黑土有机质含量相对较高，其对Zn²⁺最大吸附量相对较高。前人研究表明，黄绵土最大Zn²⁺吸附量为909.1 mg kg⁻¹，石灰性褐土、壤土、红色石灰土及红壤最大Zn²⁺吸附量为1 000~1 429 mg kg⁻¹，而对于黑土其Zn²⁺最大吸附量可达10 000 mg kg⁻¹^[18, 33]。冯军等^[18]的研究也表明，Langmuir方程是一种假相关现象，用其拟合出的最大吸附量低于实测值。

土壤对Zn²⁺吸附—解吸主要受土壤的pH、有机质含量及P含量等土壤理化性质影响，长期施NPK肥显著降低了土壤pH（表2），从而使得土壤对Zn²⁺的吸附强度及容量均有所降低（表4），其吸

附的Zn较对照更易解吸（图5）。而对于施化肥加不同量有机肥处理对Zn²⁺吸附解吸的影响相对较复杂，此3种处理也显著降低土壤pH，从而降低其对Zn²⁺吸附强度和容量，但与对照相比化肥加有机肥处理增加了土壤有机质及N、P、K含量，其中以全磷、速效磷含量增加幅度最高，这在一定程度上可以增加Zn²⁺的吸附强度和容量，并且随着施用有机肥量的增加，土壤全Zn和有效Zn含量显著增加，从而施高量有机肥处理对Zn²⁺的吸附强度和容量会有所降低。综合这些因素呈现出不同处理对Zn²⁺吸附强度和容量顺序为：NPK+OM₂>CK>NPK+OM₃>NPK+OM₁。

4 结 论

长期施化肥引起黑土酸化，使矿物态Zn转化为交换态和无定型氧化铁结合态Zn，有效锌含量增加，长期施化肥加有机肥处理，有机肥中的锌主要以无定型氧化铁和结晶氧化铁结合态Zn累积在土壤中。长期施肥后黑土对Zn²⁺吸附容量及强度均为：NPK+OM₂>CK>NPK+OM₃>NPK>NPK+OM₁，长期施化肥降低了黑土对Zn²⁺的吸附强度和容量，且其吸附的Zn²⁺更易解吸出来，长期施化肥加有机肥后的黑土对Zn²⁺吸附强度与吸附容量影响取决于有机肥量，随有机肥施用量增加黑土吸附的Zn²⁺更难以解吸。

参 考 文 献

- [1] 倪超, 雷国平. 黑龙江省粮食产量变化及驱动因素分析. 干旱区资源与环境, 2013, 27(5): 14—19
Ni C, Lei G P. Dynamic change and driving force of grain production in Heilongjiang Province (In Chinese). Journal of Arid Land Resources and Environment, 2013, 27(5): 14—19
- [2] 张卫峰, 季玥秀, 马文奇, 等. 中国化肥资源供需矛盾及调控策略. 自然资源学报, 2008, 23(5): 754—763
Zhang W F, Ji Y X, Ma W Q, et al. The situation and managing strategy of fertilizer supply and consumption in China (In Chinese). Journal of Natural Resources, 2008, 23(5): 754—763
- [3] Zhao A Q, Tian X H, Cao Y X, et al. Comparison of soil and foliar zinc application for enhancing grain zinc content of wheat when grown on potentially zinc-deficient calcareous soils. Journal of the Science of Food

- and Agriculture, 2014, 94 (10): 2016—2022
- [4] Wang S X, Li M, Tian X H, et al. Foliar zinc, nitrogen, and phosphorus application effect on micronutrient concentrations in winter wheat. *Agronomy Journal*, 2015, 107 (1): 61—70
- [5] Wang J W, Mao H, Zhao H B, et al. Different increases in maize and wheat grain zinc concentrations caused by soil and foliar applications of zinc in Loess Plateau, China. *Field Crops Research*, 2012, 135: 89—96
- [6] 陈永, 黄标, 胡文友, 等. 设施蔬菜生产系统重金属积累特征及生态效应. *土壤学报*, 2013, 50 (4): 693—702
- Chen Y, Huang B, Hu W Y, et al. Heavy metals accumulation in greenhouse vegetable production systems and its ecological effects (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 2013, 50 (4): 693—702
- [7] 王丹丹, 巫丽俊, 戴莹, 等. 蚯蚓对锌污染土壤养分状况及锌形态的影响. *土壤*, 2013, 45 (6): 1048—1054
- Wang D D, Wu L J, Dai Y, et al. Effects of earthworm on soil nutrients and Zn chemical forms in Zn contaminated soil (In Chinese). *Soils*, 2013, 45 (6): 1048—1054
- [8] 董騄睿, 胡文友, 黄标, 等. 南京沿江典型蔬菜生产系统土壤重金属异常的源解析. *土壤学报*, 2014, 51 (6): 1251—1261
- Dong L R, Hu W Y, Huang B, et al. Sources of heavy metals in soils of a typical vegetable production system along Yangtze River in Nanjing (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 2014, 51 (6): 1251—1261
- [9] Atanassova I, Okazaki M. Adsorption-desorption characteristics of high levels of copper in soil clay fractions. *Water, Air, and Soil Pollution*, 1997, 98: 213—228
- [10] 余国营, 吴燕玉. 土壤环境中重金属元素的互相作用及其对吸附特性的影响. *环境化学*, 1997, 16 (1): 30—36
- Yu G Y, Wu Y Y. Effects of heavy metals joint action on their characteristic of sorption and desorption in brown soil (In Chinese). *Environmental Chemistry*, 1997, 16 (1): 30—36
- [11] 朱波, 汪涛, 王艳强, 等. 锌、镉在紫色土中的竞争吸附. *中国环境科学*, 2006, 26 (S): 73—77
- Zhu B, Wang T, Wang Y Q, et al. Competitive sorption-desorption of zinc and cadmium in purple soil (In Chinese). *China Environmental Science*, 2006, 26 (S): 73—77
- [12] 徐明岗, 季国亮. 恒电荷土壤及可变电荷土壤与离子间相互作用的研究 III Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 的吸附特征. *土壤学报*, 2005, 42 (2): 225—231
- Xu M G, Ji G L. Interaction of ions with constant charge soils and variable charge soils III. Characteristics of Cu^{2+} and Zn^{2+} adsorption in single and co-existing systems (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 2005, 42 (2): 225—231
- [13] Gerriste R G, van Driel W. The relationship between adsorption of trace metals, organic matter and pH in temperate soils. *Journal of Environmental Quality*, 1984, 13: 197—204
- [14] Basta N T, Tabatabai M A. Effect of cropping systems on adsorptions of metals by soils: I. Single-metal adsorption. *Soil Science*, 1992, 153 (2): 108—114
- [15] Yuan G, Lvkulich L M. Sorption behavior of copper, zinc, and cadmium in response to simulated changes in soil properties. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 1997, 28: 571—587
- [16] 周伟, 李继云. 北京地区几种典型土壤吸附Zn的研究. *环境科学*, 1996, 17 (6): 43—45
- Zhou W, Li J Y. Study on characterization of adsorption of zinc onto five types of soil in Beijing area (In Chinese). *Environmental Science*, 1996, 17 (6): 43—45
- [17] Han X Z, Li X H, Uren N, et al. Zinc fractions and availability to soybeans in representative soils of Northeast China. *Journal of Soils and Sediments*, 2011, 11: 596—606
- [18] 冯军, 孟凯, 崔晓阳, 等. 农田黑土铜、锌吸附解吸特性分析. *东北林业大学学报*, 2009, 37 (10): 60—62
- Feng J, Meng K, Cui X Y, et al. Adsorption-desorption characteristics of Cu and Zn in phaeozem farm land soils (In Chinese). *Journal of Northeast Forestry University*, 2009, 37 (10): 60—62
- [19] Van-Bladel R, Moreale A. Adsorption of herbicidederived p-chloroaniline residues in soil: A predictive equation. *Journal of Soil Science*, 1977, 28 (1): 93—102
- [20] 刘铮. 我国土壤中锌含量的分布规律. *中国农业科学*, 1994, 27 (1): 30—37
- Liu Z. Regularities of content and distribution of zinc in soils of China (In Chinese). *Scientia Agricultura Sinica*, 1994, 27 (1): 30—37
- [21] 何万云. 黑龙江省土壤. 北京: 农业出版社, 1992: 542—544
- He W Y. The soils of Heilongjiang Province (In Chinese). Beijing: China Agriculture Press, 1992: 542—544
- [22] 杨荣厚. 黑龙江省土壤中微量元素供给水平和微肥增产

- 效果. 黑龙江农业科学, 1985 (2): 32—36
- Yang R H. Micro-elements supply and effect of increased crop yield resulted from trace fertilizer application in Heilongjiang Province (In Chinese). Heilongjiang Agricultural Sciences, 1985 (2): 32—36
- [23] 徐伟钧. 寒地春玉米锌肥施用技术. 中国农学通报, 1991, 7 (4): 39
- Xu W J. The technology on Zinc fertilizer application for maize in cold region (In Chinese). Chinese Agricultural Science Bulletin, 1991, 7 (4): 39
- [24] Welch R M, Graham R D. Breeding crops for enhanced micronutrient content. Plant and Soil, 2002, 245: 205—214
- [25] Gao X P, Zou C Q, Zhang F S, et al. Tolerance to zinc deficiency in rice correlates with zinc uptake and translocation. Plant and Soil, 2005, 278: 253—261
- [26] Wang H, Gao X, Cheng M F, et al. Change of zinc forms in rhizosphere and nonrhizosphere soils of maize (*Zea mays* L.) plants as influenced by soil drought condition. Communications in Soil Science and Plant Analysis, 2010, 41: 2233—2246
- [27] 李廷强, 朱恩, 杨肖娥, 等. 超积累植物东南景天根际可溶性有机质对土壤锌吸附解吸的影响. 应用生态学报, 2008, 19 (4): 838—844
- Li T Q, Zhu E, Yang X E, et al. Effects of dissolved organic matter derived from hyperaccumulator *Sedum alfredii* Hance rhizosphere on Zn adsorption and desorption in soil (In Chinese). Chinese Journal of Applied Ecology, 2008, 19 (4): 838—844
- [28] 韩晓日, 袁程, 王月, 等. 长期定位施肥对土壤铜、锌形态转化及其空间分布的影响. 水土保持学报, 2011, 25 (5): 140—143, 167
- Han X R, Yuan C, Wang Y, et al. Effects of long-term located fertilization on the forms transformation and spatial distribution of Cu and Zn in soil (In Chinese). Journal of Soil and Water Conservation, 2011, 25 (5): 140—143, 167
- [29] Lu X C, Cui J, Tian X H, et al. Effects of zinc fertilization on zinc dynamics in potentially zinc-deficient calcareous soil. Agronomy Journal, 2012, 104 (4): 963—969
- [30] 周鸣铮. 土壤磷有效度的物理化学研究法 (上). 土壤学进展, 1979 (1): 39—50
- Zhou M Z. The study on physical-chemical method of phosphorus availability capacity (The first part) (In Chinese). Progress in Soil Science, 1979 (1): 39—50
- [31] 王帅, 丁亦男, 王楠, 等. 不同磷浓度处理暗棕壤对 Zn^{2+} 吸附解吸行为的研究. 中国土壤与肥料, 2011 (3): 54—56, 61
- Wang S, Ding Y N, Wang N, et al. Studies on the adsorption and desorption of Zn^{2+} on dark-brown soil at different phosphorus concentrations (In Chinese). Soil and Fertilizer Sciences in China, 2011 (3): 54—56, 61
- [32] 陈励科, 马婷婷, 潘霞, 等. 复合污染土壤中土霉素的吸附行为及其对土壤重金属解吸影响的研究. 土壤学报, 2015, 52 (1): 104—111
- Chen L K, Ma T T, Pan X, et al. Sorption behavior of oxytetracycline in complex contaminated soil and its effects on desorption of heavy metals in the soil (In Chinese). Acta Pedologica Sinica, 2015, 52 (1): 104—111
- [33] 窦春英, 徐温新, 叶正钱, 等. 6种典型农田土壤的锌吸附—解吸特性. 浙江林学院学报, 2010, 27 (1): 8—14
- Dou C Y, Xu W X, Ye Z Q, et al. Zinc adsorption-desorption characteristics of six typical cropland soils from northwest and southeast China (In Chinese). Journal of Zhejiang Forestry College, 2010, 27 (1): 8—14

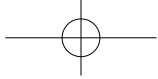
Determination of Zn Availability in Black Soil with Physical-chemical Methods

LU Xinchun^{1, 2} ZOU Wenxiu^{1, 2} HAN Xiaozeng^{1, 2†} HAO Xiangxiang² JIANG Heng¹

(1 Key Laboratory of Mollisols Agroecology, Northeast Institute of Geography and Agroecology, Chinese Academy of Sciences, Harbin 150081, China)

(2 National Observation Station of Hailun Agroecology System, Harbin 150081, China)

Abstract 【Objective】Zinc (Zn) is an element essential for plants and animals, but becomes a pollutant of heavy metal element when it is too much in the soil. It is, therefore, of great significance for researchers to study forms and availability of Zn in black soil to protection of the agro-eco-environment of the



black soil region, a major agricultural producing one of China. 【Method】 Based on the data of a 13-year field experiment, designed to have 5 treatments, i.e. no fertilizer (CK), chemical fertilizer (NPK) and chemical fertilizer plus different amounts of organic manure (NPK+OM₁, NPK+OM₂ and NPK+OM₃), in the black soil region, transformation and availability of Zn in the soil were analyzed with physical-chemical methods. 【Result】 Results show that CK was as high as 1.96 mg kg⁻¹ in DTPA-Zn content, Treatment NPK, increased Ex-Zn and AFeo-Zn contents, and decreased Min-Zn content, thus improving the availability of soil Zn up to 3.3 mg kg⁻¹, but did not have much effect on total Zn. Treatments NPK+OM₁, NPK+OM₂ and NPK+OM₃ all significantly increased all forms of Zn in content, except for Min-Zn. About 37.5% ~ 55.5% of the input of Zn with organic manure was stored in the soil as AFeo-Zn, and the content of available Zn in the soil increased with increasing organic manure application rate and peaked up to 14.5 mg kg⁻¹ in the field experiment. In terms of Zn²⁺ adsorption strength and capacity, the 5 treatments displayed an order of NPK+OM₂ > CK > NPK+OM₃ > NPK > NPK+OM₁, with Zn²⁺ adsorption rate and desorption rate varying in the range of 25.9% ~ 72.1% and 4% ~ 25.3%, respectively. Treatment NPK caused soil acidification, thus reducing the Zn²⁺ adsorption strength and capacity of the soil and making adsorbed Zn²⁺ more desorbable, while the addition of organic manure in fertilization, though unable to inhibit soil acidification, did retard the declining trend of the Zn²⁺ adsorption strength and capacity to some extent, and made adsorbed Zn²⁺ harder to desorb from the soil with increasing organic manure application rate. On the whole, black soil is relatively high in available Zn content, and in Zn²⁺ adsorption strength and capacity, too. Long-term application of chemical fertilizers acidifies the black soil, thus transforming Min-Zn into Ex-Zn and AFeo-Zn in the soil; Zn in the applied organic manure is stored in the soil as AFeo-Zn. 【Conclusion】 Long term application of chemical fertilizer decreases Zn²⁺ adsorption strength and capacity of black soil, while addition of a certain amount of organic manure in fertilization may retard the trend.

Key words Black soil; Long-term fertilization; Zn form; Zn availability; Physical-chemical method

(责任编辑: 檀满枝)