

DOI: 10.11766/trxb201710090326

秸秆还田对石灰性土壤 Zn 扩散迁移及形态转化的影响*

陈艳龙 贾舟 师江澜 刘珂 王少霞 田霄鸿[†]

(西北农林科技大学资源环境学院, 农业部西北植物营养与农业环境重点实验室, 陕西杨凌 712100)

摘要 有机碳(特别是活性组分)通过络合、螯合等作用对土壤锌(Zn)的迁移转化起重要作用。目前,作物秸秆还田已经代替传统有机肥,成为中国提高粮田土壤有机碳含量及质量的最主要措施。基于此,采用半扩散池装置通过室内模拟试验探究了秸秆还田对石灰性土壤有效Zn(二乙三胺五乙酸浸提态Zn,即DTPA-Zn)扩散迁移及Zn形态转化的影响,以期为提高石灰性土壤Zn有效性及移动性,进而改善作物对Zn的吸收利用提供科学依据。结果表明,单独秸秆还田显著提高了土壤有机碳及活性碳组分(如溶解性有机碳(DOC)和富里酸(FA))含量,但对土壤DTPA-Zn的扩散迁移及Zn形态转化影响甚微。单施Zn肥通过提高松结有机态Zn(Lom-Zn)含量及其在全Zn中的分布,显著改善了土壤DTPA-Zn含量及扩散迁移能力;但是,其扩散的DTPA-Zn却主要被限制在非施肥区15 mm以内(45 d),这可能与外源Zn在石灰性土壤上的无效化有关。当秸秆还田与Zn配施时,土壤DTPA-Zn和各形态Zn含量与单施Zn肥相似,但DTPA-Zn的最远扩散距离可达非施肥区20 mm(45 d)处,且累积扩散量和扩散比率均高于单独施Zn。秸秆还田配施Zn肥施肥区土壤活性碳组分(DOC和FA)含量的提升,有效地抑制了外源Zn向无效态组分(残渣态)转化,进而提高了土壤DTPA-Zn的含量及扩散迁移能力。可见,在秸秆还田条件下,土壤施Zn是一种有效提升石灰性土壤有效Zn含量同时兼顾Zn扩散迁移能力的重要措施。

关键词 土壤DTPA-Zn; 扩散池; Zn分组; 腐殖质; 活性有机碳

中图分类号 S158.5 **文献标识码** A

锌(Zn)是人体必需微量营养元素,在人体生长发育过程中起着重要作用^[1]。然而,调查发现,全球有近20亿人口受到缺Zn困扰,5岁以下儿童因缺Zn导致死亡的人数每年高达11.6万,而且主要集中在以Zn含量低下的谷类作物为主食的发展中和欠发达国家^[2]。这些地区土壤Zn缺乏或潜在缺乏(二乙三胺五乙酸浸提态锌(DTPA-Zn)小于1.0 mg kg⁻¹)是谷类作物Zn含量低下并最终导致

人体缺Zn的重要原因^[3]。因此,提高缺Zn土壤Zn有效性对于增加谷类作物对Zn的吸收和富集,进而改善人体Zn营养具有重要意义。

研究发现,缺Zn的石灰性土壤上外源施Zn是一种有效提高土壤DTPA-Zn含量的重要措施,但是其对于作物Zn吸收及籽粒Zn富集影响较小^[4-5]。土壤中,植物根系对Zn吸收不仅受土壤有效Zn含量的控制,而且还与有效Zn向植物根

* 国家自然科学基金项目(41371288, 31662233)和国家科技支撑计划项目(2012BAD14B11)共同资助 Supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 41371288 and 31662233) and the National Key Technology Research and Development Program of China (No. 2012BAD14B11)

[†] 通讯作者Corresponding author, E-mail: txhong@hotmail.com

作者简介: 陈艳龙(1988—), 男, 陕西宝鸡人, 博士, 助理研究员, 主要从事旱地土壤养分调控方面的研究。E-mail: ylchen8895@hotmail.com

收稿日期: 2017-10-09; 收到修改稿日期: 2018-01-27; 优先数字出版日期(www.cnki.net): 2018-02-08

表的扩散迁移有关^[6-7]。外源施Zn可提高石灰性土壤DTPA-Zn含量达数倍,但是培养30 d的土壤DTPA-Zn扩散距离却不足15 mm,且扩散系数仅在 $10^{-11} \sim 10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 之间^[5]。土壤Zn的扩散迁移不仅与有效Zn含量有关,而且还受土壤pH、碳酸钙和有机质含量等因素的影响^[8-10]。在高pH、高碳酸钙及低有机质的石灰性土壤上,尽管外源施Zn显著提高了土壤有效Zn含量,但仍有大量的外源Zn被土壤吸附固定,从而使有效态Zn转化为无效态Zn,最终限制Zn扩散迁移。因此,在外源施Zn条件下,查明石灰性土壤Zn形态转化及扩散迁移特性对于改善作物Zn吸收及籽粒Zn富集至关重要。

在我国,农作物秸秆年产量高达7.9亿t,已经代替传统有机肥,成为粮田土壤最主要的有机肥源^[11]。大量研究已经证明,秸秆还田在提高土壤有机质和矿物质养分含量及质量、改善土壤物理性质、优化农田生态环境等方面起着重要作用^[12]。对于土壤Zn而言,秸秆腐解既能够释放出内源Zn进入土壤溶液,又能通过改善土壤有机质(特别是活性组分)调节土壤Zn的形态转化,进而对Zn有效性及移动性产生影响^[13-15]。土壤活性有机碳组分如水溶性有机碳(DOC)、富里酸(FA)等富含大量活性官能团,对Zn有较强的亲和力,其可以通过络合、螯合、吸附和解吸等作用,对Zn的迁移转化、生物活性和生态环境效应起着决定性作用^[13,16]。采用NICA—Donnan、Model VI和MINTEQA2等重金属形态模型研究发现,水溶性

有机质(DOM)和FA可以有效抑制土壤对Zn的吸附固定,同时促进有效态Zn组分(DOM-Zn和FA-Zn)的形成,最终改善Zn生物活性和移动性^[17]。然而,上述对于土壤Zn迁移转化的研究仅停留在采用模型进行预测阶段,很难准确揭示Zn在土壤中迁移转化规律,而且在秸秆还田技术普遍推广的背景下,土壤Zn迁移转化对于秸秆腐解产生的活性碳组分的响应尚不明确。因此,本研究采用半扩散池装置,进行室内模拟试验,研究了秸秆还田对于石灰性土壤Zn扩散迁移及形态转化的影响,以期为提高石灰性土壤Zn有效性及移动性,进而改善作物对Zn的吸收利用提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 供试材料

供试土壤采自陕西杨凌西北农林科技大学试验农场。该区地处关中平原中部,年平均气温 13°C 左右,年平均降水量632 mm,属半湿润易旱区。主要种植制度有两种,即冬小麦/夏玉米一年两熟和冬小麦/夏休闲一年一熟,是我国重要的粮食产区。土壤类型为土垫旱耕人为土(Earth-cumulic orthic anthrosol),由黄土母质发育而来,属于石灰性土壤,其基本理化性质见表1。土样自然风干后除去杂质,研磨,过2 mm筛,备用。供试秸秆选取前茬夏玉米秸秆,风干,粉碎(约2 mm),备用。秸秆含Zn量为 9.56 mg kg^{-1} ,含碳量为 417 g kg^{-1} ,含氮量为 6.82 g kg^{-1} 。

表1 供试土壤(土垫旱耕人为土)基本理化性质

Table 1 Basic physical and chemical properties of the tested soil (Earth-cumulic orthic anthrosol)

pH	有机碳 SOC (g kg^{-1})	全氮 Total N (g kg^{-1})	硝态氮 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ (mg kg^{-1})	有效磷 Olsen-P (mg kg^{-1})	速效钾 Available K (mg kg^{-1})
8.25 ± 0.58	8.23 ± 0.48	0.67 ± 0.04	12.9 ± 0.89	17.2 ± 1.22	169 ± 9.11
全锌 Total Zn (mg kg^{-1})	有效锌 DTPA-Zn (mg kg^{-1})	碳酸盐 Carbonate (g kg^{-1})	黏粒 Clay (g kg^{-1})	容重 Bulk density (g cm^{-3})	田间持水量 Field capacity (%)
74.4 ± 4.77	0.76 ± 0.05	65.1 ± 3.99	321 ± 12.8	1.26 ± 0.09	26.4 ± 1.11

注:数据表示为平均值 \pm 标准误 Note: Values are the means \pm standard error

1.2 试验设计

试验采用Modaihsh^[8]提出的半扩散池装置,规格为 $160 \text{ mm} \times 140 \text{ mm} \times 80 \text{ mm}$,由中心施肥区和两侧非施肥区三部分构成。施肥区宽10 mm,

由两个厚度约1 mm的可抽离硬板间隔而成,施肥区两侧即非施肥区,宽75 mm(图1A)。试验共设置4个处理:对照(CK)、单施Zn肥(Zn)、单施秸秆(St)、秸秆配施Zn肥(Zn+St)。Zn肥

采用 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ，用量为 20 mg kg^{-1} 干土（以Zn计），秸秆用量为 15 g kg^{-1} 干土。

按处理将供试秸秆和Zn肥与 2.0 kg 土壤（以烘干样计）混合均匀。同时，所有处理加入等量尿素调节 $\text{C}:\text{N} \leq 25:1$ 。然后，将各处理混合物平均分成15份，分别加入半扩散池的施肥区，压实（容重 1.26 g cm^{-3} ，下同），再在两侧非施肥区各加入 1.0 kg 未处理土壤，压实，保证整个装置紧实度一致。将装置中的隔板快速移除，加蒸馏水调节土壤含水

量至最大田间持水量的60%，顶部加盖并用凡士林将其封死，以防止培养期间水分蒸发损失。将半扩散池移入温室， 25°C 下培养至第3、7、15、30和45天时，每个处理随机选取3个扩散池，迅速置于冷藏柜中， -4°C 冷冻10 h。取出后用不锈钢刀将非施肥区土体分别切割成11份（见图1B），并将对称的两侧土壤混匀，风干后，称重，磨细过 1 mm 筛。施肥区土壤一半作为鲜样， 4°C 保存；另一半风干，称重，磨细分别过 1 mm 和 0.25 mm 筛，保存。

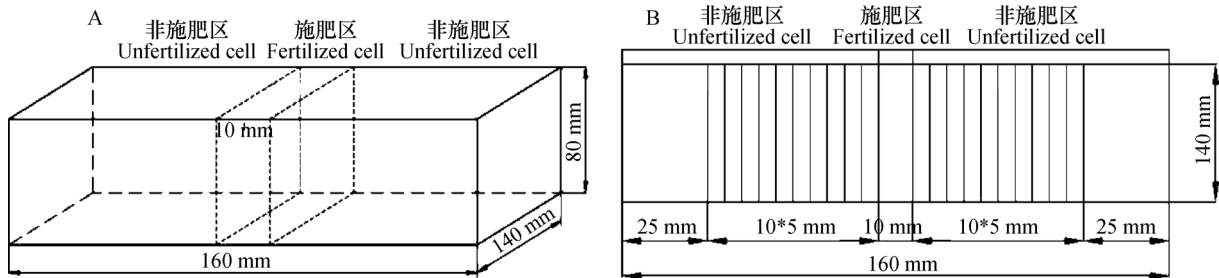


图1 试验装置正视图 (A) 及俯视图 (B)

Fig. 1 Front view (A) and plan view (B) of the half-cell device used in the experiment

1.3 样品分析方法

施肥区和非施肥区土壤有效Zn (DTPA-Zn) 采用DTPA溶液浸提，用原子吸收分光光度计 (Z-2000, Hitachi, 日本) 测定。施肥区土壤全Zn采用 $\text{HCl-HNO}_3\text{-HClO}_4\text{-HF}$ 消解^[4]。土壤Zn分组参考魏孝荣等^[18]连续浸提法将土壤全Zn分为交换态Zn (Ex-Zn)、松结有机态Zn (Lom-Zn)、碳酸盐结合态Zn (Carb-Zn)、氧化锰结合态 (MnO-Zn)、紧结有机态Zn (Tom-Zn) 和残渣态Zn (Res-Zn)，用原子吸收分光光度计测定。施肥区土壤有机碳 (SOC) 采用重铬酸钾氧化法测定^[19]。土壤腐殖质采用 1 mol L^{-1} 的焦磷酸钠 ($\text{pH} = 13$) 浸提，采用重铬酸钾氧化法测定腐殖质 (HS) 及其组分富里酸 (FA) 和胡敏酸 (HA) 含量^[20]。施肥区土壤水溶性有机碳 (DOC) 用超纯水浸提 (土水比1:5)，总有机碳分析仪 (TOC-3000, Hitachi, 日本) 测定^[21]。研究发现，DOC芳香化程度与DOC溶液在254 nm波长下紫外吸光度值 (SUVA_{254}) 呈正相关^[22]，因此，本研究采用 SUVA_{254} 来评价土壤DOC的芳香化程度。

1.4 数据处理

非施肥区土壤各层次DTPA-Zn扩散量 (Q ，

μg)，累积扩散量 (Q_c ， μg) 及扩散比率 (Q_r ，%) 计算公式如下：

$$Q = (C_i - C_b) \times M_i \quad (1)$$

$$Q_c = \sum Q \quad (2)$$

$$Q_r = Q_c / Q_0 \times 100 \quad (3)$$

式中， C_i 和 M_i 分别为非施肥区各层次 ($i = 5、10、15$ 和 20 mm) 土壤DTPA-Zn含量 ($\mu\text{g g}^{-1}$) 和土壤干重 (g)； Q_0 为Zn和Zn+St处理的施Zn量，均为 2.667 mg 。方差分析表明，所有处理非施肥区 $25 \sim 75 \text{ mm}$ 土壤DTPA-Zn含量各层次间无显著差异，但均显著小于 $0 \sim 25 \text{ mm}$ 各层次DTPA-Zn含量。因此，以非施肥区 $25 \sim 75 \text{ mm}$ 土壤DTPA-Zn平均含量 C_b 作为基准来计算非施肥区各层次DTPA-Zn扩散量 (Q) 及累积扩散量 (Q_c)。土壤中，颗粒内扩散是导致外源Zn无效化的一个重要机制，本研究采用内扩散模型评价土壤DTPA-Zn扩散与培养时间的关系^[23]：

$$y = at^{1/2} + b \quad (4)$$

式中， y 为DTPA-Zn累积扩散量 (μg) 或者扩散

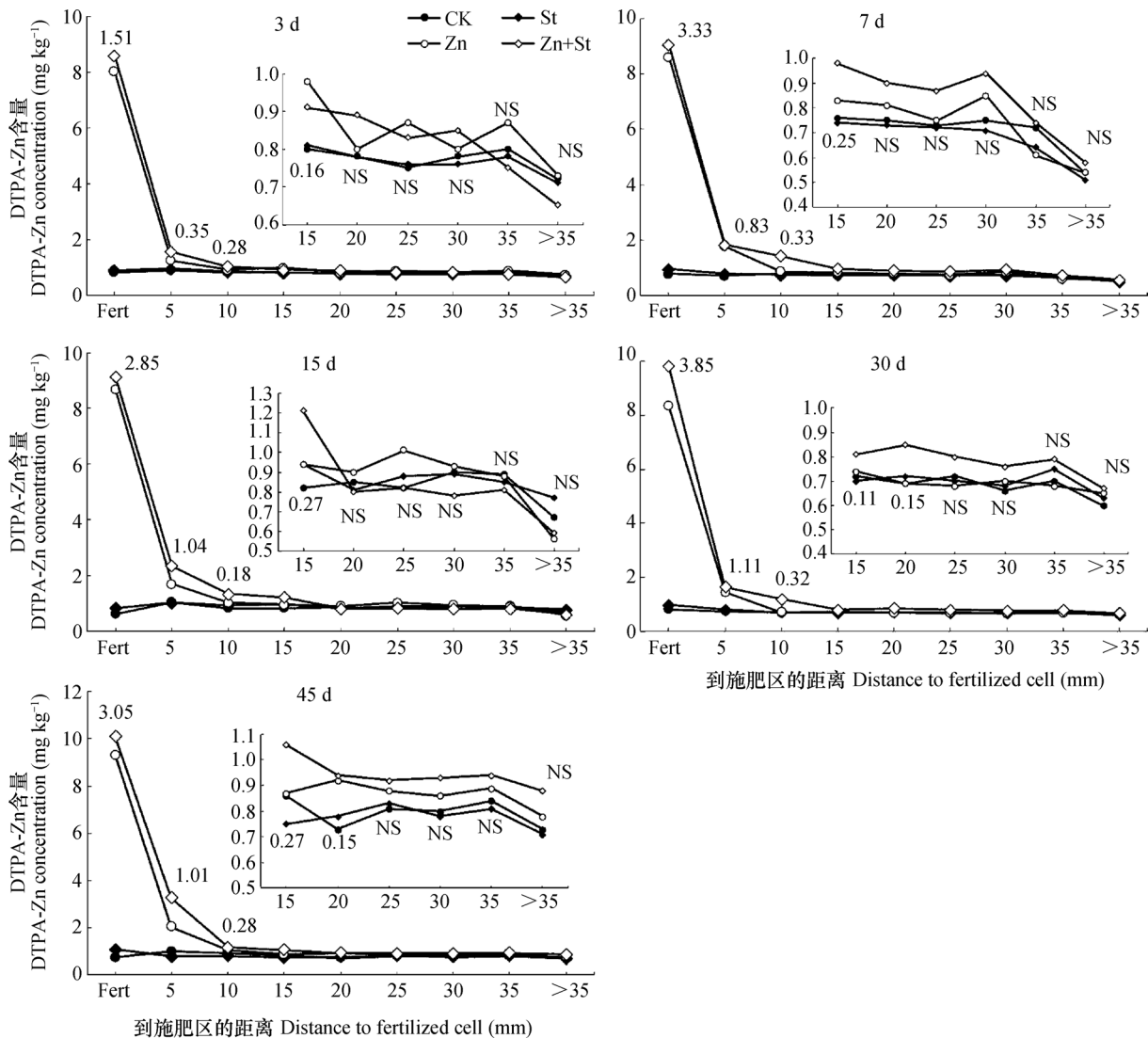
比率 (%) ; t 为培养时间 (d) ; a 是由 DTPA-Zn 内扩散导致 Zn 无效化的速率常数, $\mu\text{g d}^{-1/2}$ 或者 $\% \text{ d}^{-1/2}$; 常数 b 是各处理土壤 DTPA-Zn 的最大扩散量 (μg) 或最大扩散比率 (%) 。

采用 Microsoft Excel 2016 对原始数据进行整理, 计算并作图。方差分析和多重比较 (最小显著差异 (LSD) 法) 利用 SAS Win (V8) 数据处理软件进行, 置信区间为 95% 。

2 结果

2.1 秸秆还田和施用锌肥对施肥区土壤 DTPA-Zn 含量的影响

在整个培养期内, Zn 和 Zn+St 处理均显著地提高了施肥区土壤 DTPA-Zn 含量, 而且提高幅度均超过 8 倍; St 处理 DTPA-Zn 含量虽有提高, 但提高幅度不足 30% (图 2)。对于非施肥区土壤而言,



注: DTPA-Zn: 二乙三胺五乙酸浸提态锌, CK: 对照, St: 单施秸秆, Zn: 单施 Zn 肥, Zn+St: 秸秆配施 Zn 肥; “Fert” 代表施肥区, 小图表示距施肥区 15~75 mm 的非施肥区各层次土壤 DTPA-Zn 含量; 曲线上方或下方的数值代表处理间最小显著差异值 ($p = 5\%$), NS 代表差异不显著。下同 Note: DTPA-Zn stands for diethylenetriamine penta-acetic extractable Zn; CK for control, St for straw return alone, Zn for Zn addition alone, Zn+St for combining straw and Zn addition; “Fert” represents the fertilized cell and the small figure describes variation of DTPA-Zn concentration in the radius of 15~75 mm of the fertilized cell; Values above or below the curves represent the least significant difference (LSD) values at 5% and “NS” represents no significant difference among treatments. The same below

图 2 秸秆还田和施用锌肥处理下施肥区和非施肥区土壤 DTPA-Zn 含量

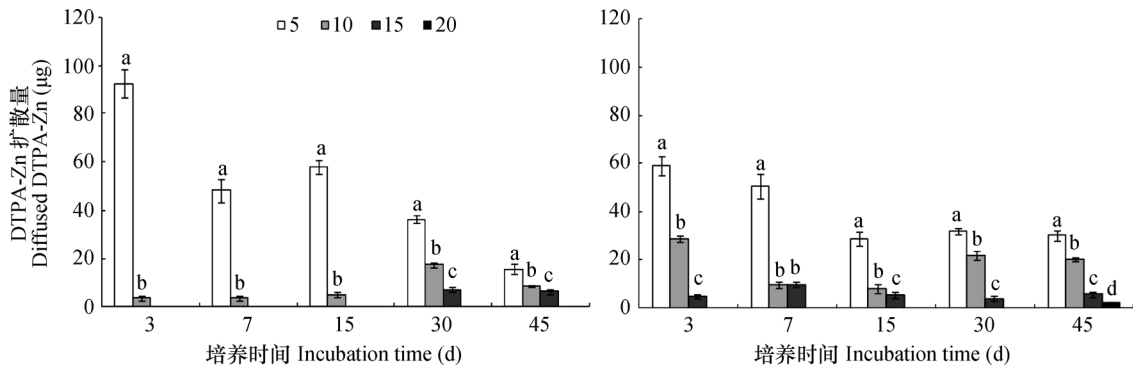
Fig. 2 Effects of straw return and Zn fertilizer on soil DTPA-Zn concentration in fertilized and unfertilized soil

Zn+St处理在培养3~30 d显著提高了非施肥区5、10和15 mm土壤DTPA-Zn含量，在培养第45 天时，20 mm处DTPA-Zn提高了26%，也达到显著水平；而Zn处理在培养第3、7和45 天时非施肥区土壤DTPA-Zn含量与Zn+St处理变化趋势一致，而在15 天和30 d时，对非施肥区DTPA-Zn含量无显著提升；St处理在整个培养期内均未对非施肥区DTPA-Zn含量产生影响。此外，在Zn和Zn+St处理中，随着土壤层次远离施肥区，DTPA-Zn含量逐渐降低，存在明显的DTPA-Zn浓度梯度，而当到达非施肥区25 mm处时，土壤DTPA-Zn浓度梯度消失。对于CK和

St处理，在整个土体中未发现DTPA-Zn浓度梯度。

2.2 秸秆还田和施用锌肥对土壤DTPA-Zn扩散迁移的影响

在整个培养期内，CK和St处理未检测到施肥区土壤DTPA-Zn向非施肥区的扩散迁移。Zn处理DTPA-Zn在3~15 d时最远扩散距离为10 mm，30~45 d时最远为15 mm；然而，Zn+St处理DTPA-Zn在3~15 d时最远扩散距离为15 mm，30~45 d时最远为20 mm（图3）。此外，所有处理土壤DTPA-Zn扩散量均随着扩散距离的增加显著降低。



注：图例表示到施肥区的距离，mm；不同小写字母表示同一时间不同层次间差异显著（ $p = 5\%$ ） Note: Figure legends represent the distance away from the fertilized cell, mm; Different lowercase letters mean significant difference at 5% between the layers at the given time

图3 单施锌肥和锌肥与秸秆配施对石灰性土壤DTPA-Zn扩散量的影响

Fig. 3 Effects of Zn addition alone and addition of Zn plus straw return on diffusion of DTPA-Zn in calcareous soil

在整个培养期内，CK和St处理土壤DTPA-Zn累积扩散量不足2 µg（数据未列出）。然而，Zn处理DTPA-Zn累积扩散量在30.6~96.3 µg之间，St+Zn处理在42.3~98.1 µg之间。Zn处理DTPA-Zn扩散比率在1.12%~3.61%之间，平均为2.33%。St+Zn处理DTPA-Zn扩散比率在1.68%~3.78%之间，平均

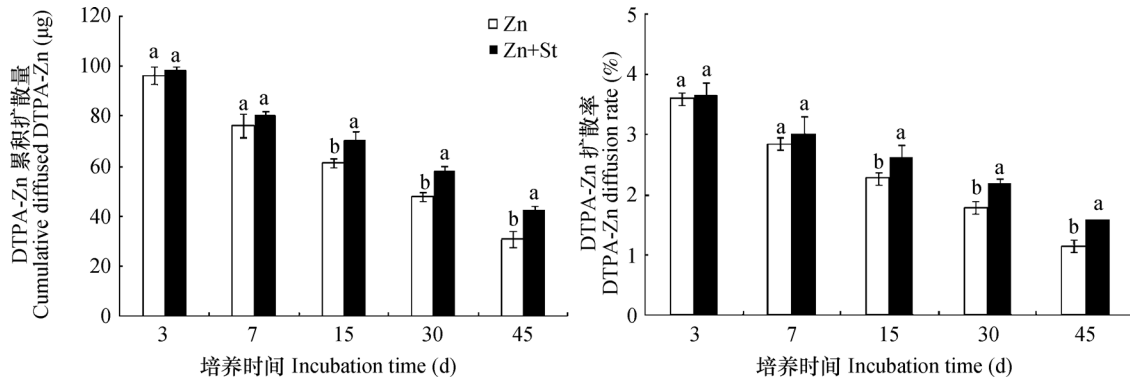
为2.64%。与Zn处理相比，St+Zn在培养第15、30和45 天时均显著提高了DTPA-Zn累积扩散量和扩散比率（图4）。此外，内扩散模型很好地模拟土壤DTPA-Zn累积扩散量和扩散比率随着时间变化；两处理相比，Zn处理无效化速率高于St+Zn处理，而最大扩散量和扩散比率差异较小（表2）。

表2 石灰性土壤DTPA-Zn扩散与培养时间的关系（颗粒内扩散模型 $y = at^{1/2} + b$ ）

Table 2 Relationship between DTPA-Zn diffusion and duration of incubation in calcareous soil (intraparticle diffusion model)

处理 Treatment	DTPA-Zn累积扩散量 Cumulative DTPA-Zn diffusion				DTPA-Zn扩散比率 DTPA-Zn diffusion rate			
	a	b (µg)	R ²	p	a (% d ^{-1/2})	b (%)	R ²	p
	(µg d ^{-1/2})							
Zn	-12.3	112	0.975	<0.001	-0.05	3.38	0.919	<0.001
Zn+St	-10.3	113	0.976	<0.001	-0.04	3.49	0.931	<0.001

注：a为土壤Zn无效化的速率常数，b为土壤DTPA-Zn的最大扩散量或最大扩散比率；R²为拟合曲线的决定系数，p为统计的显著性 Note: a stands for a rate constant for Zn stabilization and b for the maximum amount or rate of DTPA-Zn diffusion; the R² stands for determination coefficient of fitting curves and p for statistical significant level



注: 不同小写字母表示同一时间不同处理间差异显著 ($p = 5\%$)。下同 Note: Different lowercase letters mean significant difference at 5% between treatments at the same time. The same below

图4 单施锌肥和锌肥与秸秆配施对石灰性土壤DTPA-Zn累积扩散量和扩散率的影响

Fig. 4 Effects of Zn addition alone and Zn addition plus straw return on cumulative diffusion and diffusion rate of DTPA-Zn in calcareous soil

2.3 秸秆还田和施用锌肥对施肥区土壤Zn形态的影响

土壤全Zn含量在 $64.0 \sim 90.5 \text{ mg kg}^{-1}$ 之间变化(图5)。与对照相比,在整个培养期St处理并未

对施肥区土壤全Zn含量产生影响,而Zn和Zn+St却显著提高了施肥区土壤全Zn含量。与对照相比,Zn和Zn+St处理整个培养期土壤全Zn含量分别提高了32.2%和27.5%,而St处理仅提高了7.52%。

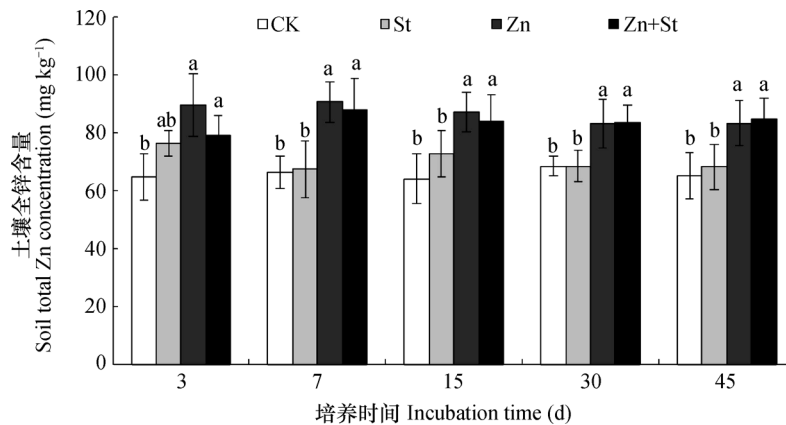
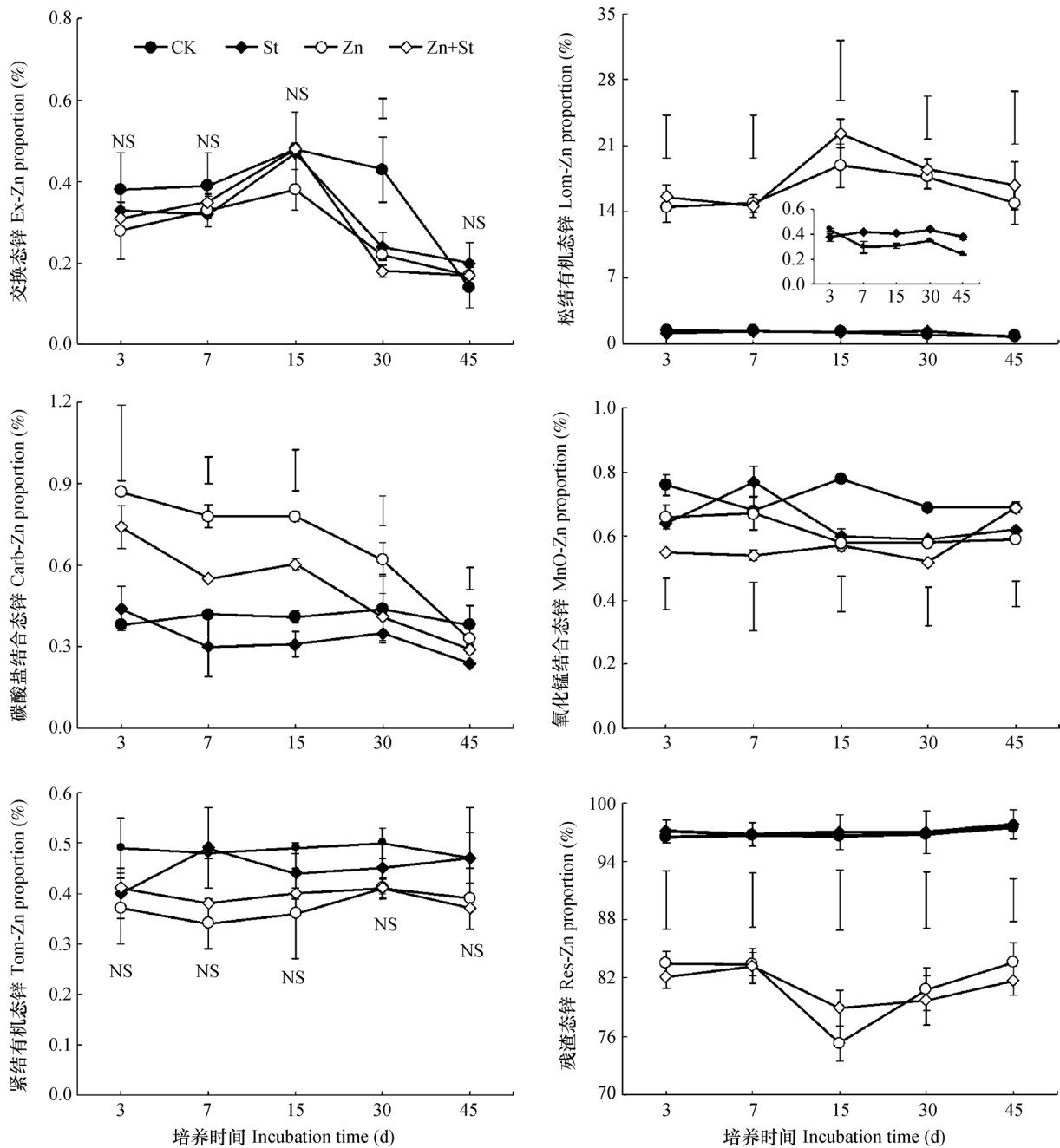


图5 秸秆还田和施用锌肥对施肥区土壤全锌含量的影响

Fig. 5 Effects of straw return and Zn fertilization on soil total Zn concentration in the fertilized cell

所有处理施肥区土壤Ex-Zn、Carb-Zn、MnO-Zn和Tom-Zn占全Zn的比例均不足1% (图6)。在整个培养期内(30 d除外),土壤Ex-Zn占全Zn的比例各处理间无显著差异。尽管在整个培养期(3 d除外)内,St处理Lom-Zn占全Zn的比例与CK无显著差异,然而,Zn处理和Zn+St处理在整个培养期内均显著提高了Lom-Zn占全Zn的比例,而且相较于CK分别提高了9.07倍~17.1倍和9.83倍~19.5倍。对Carb-Zn占全Zn的比例而言,Zn和Zn+St处理均高于CK和St处理。与Zn处理相比,Zn+St处理Carb-Zn占全Zn的比例降

低了12.1%~33.8%;与CK相比,St处理降低了20.4%~36.8%。总体而言,Carb-Zn占全Zn的比例表现为 $Zn > Zn+St > CK > St$ 。Zn和Zn+St处理均显著降低了土壤MnO-Zn占全Zn的比例,而且随着时间的推移,各处理土壤MnO-Zn占全Zn的比例呈波动变化。Tom-Zn占全Zn的比例各处理间无显著差异。在Zn处理和Zn+St处理中,Res-Zn占全Zn的比例在79.7%~83.6%之间,而CK和St处理所占比例均大于95%。与CK相比,Zn和Zn+St处理Res-Zn占全Zn的比例分别降低了13.5%~22.0%和14.0%~18.3%。



注：小图表示在CK和St处理土壤松结有机态锌所占的比例；数据点以外的误差棒表示处理间最小差异显著值 ($p = 5\%$) Note: The small figure shows proportions of Lom-Zn in control and Treatment St; Error bars beside the data points represent the least significant difference (LSD) values at 5%

图6 秸秆还田和施用锌肥对施肥区土壤各形态锌占全锌比例的影响

Fig. 6 Effects of straw return and Zn fertilization on proportions of Zn fractions in total Zn in the fertilized cell

2.4 秸秆还田和施用锌肥对施肥区土壤有机碳组分的影响

St和Zn+St处理显著提高施肥区土壤SOC、DOC和FA的含量，而显著降低了DOC的SUVA₂₅₄值。在培养第3天时，与CK相比，St处理SOC、

DOC和FA含量分别提高了1.63%、39.0%和47.5%；而Zn+St处理分别提高了0.87%、46.7%和45.9%。在培养第45天时，与CK相比，St处理SOC、DOC和FA含量分别提高了4.59%、165%和55.7%；而Zn+St处理分别提高了3.39%、199%和

45.3%。此外, St和Zn+St处理在培养第3天时也显著提高施肥区土壤腐殖质(HS)含量, 提高幅度分别为30.6%和32.9%。与CK相比, Zn处理未对土壤SOC、DOC、HS、HA和FA含量产生影响。

3 讨论

3.1 单独秸秆还田对石灰性土壤Zn扩散迁移及形态转化的影响

秸秆还田作为我国近年来提升粮田土壤肥力的一项重要措施, 可以有效提高土壤有机碳、全氮等大量元素含量^[12-13], 但其对于全Zn、有效Zn含量及各形态Zn之间的转化影响甚微(图1、图5和图6)。本研究中, 玉米秸秆自身含Zn量仅为9.56 mg kg⁻¹, 导致其降解释放的Zn尚不足以对土壤全Zn和有效Zn含量产生显著影响。崔娟等^[14]研究发现, 在相同的还田量下, 即使玉米秸秆含Zn量高达88.9 mg kg⁻¹, 也不会对土壤全Zn产生影响, 但

却提高土壤DTPA-Zn含量。可见, 秸秆还田对土壤有效Zn含量的影响与秸秆自身的含Zn量有关。在土壤中Zn形态决定着Zn的移动性和有效性。本研究中, CK处理土壤Zn超过97%分布在Carb-Zn、MnO-Zn和Res-Zn组分中, 而且, 尽管单独秸秆还田显著提高了土壤SOC、DOC和FA含量, 但是并未对DTPA-Zn及各形态Zn含量产生影响(图6和表3)。这可能是由于秸秆腐解产生的活性碳组分对Zn的亲合力尚不足将被土壤吸附固定的Zn活化。Baldwin和Shelton^[24]在石灰性土壤上也得到了类似的结果, 他们认为在吸附Zn能力较强(如高pH、碳酸钙和黏粒)的土壤上, 添加含Zn量较低的有机物料很难达到提高土壤Zn有效性和移动性的效果。土壤Zn的浓度梯度差是导致Zn在水平方向上扩散迁移的动力^[7, 9]。因此, 单独秸秆还田土壤DTPA-Zn含量的微弱提升, 是导致施肥区和非施肥区DTPA-Zn浓度梯度较小进而对土壤Zn扩散迁移影响不明显的主要原因。

表3 秸秆还田和施用锌肥对施肥区土壤有机碳及其组分含量的影响

Table 3 Effects of straw return and Zn fertilization on soil organic carbon and its fractions in the fertilized cell

处理 Treatment	有机碳 Soil organic carbon (g kg ⁻¹)		水溶性有机碳 Dissolved organic carbon (mg kg ⁻¹)		SUVA ₂₅₄ (L g ⁻¹ cm ⁻¹)	
	3 d	45 d	3 d	45 d	3 d	45 d
	CK	9.15 ± 0.86b	9.14 ± 1.01b	3.63 ± 0.34b	3.38 ± 0.20c	30.3 ± 0.41a
St	9.30 ± 0.36a	9.56 ± 0.26a	17.8 ± 1.39a	8.97 ± 0.62b	23.0 ± 2.16b	21.9 ± 2.90b
Zn	9.12 ± 0.75b	9.16 ± 0.59b	3.66 ± 0.12 b	3.92 ± 0.10c	28.5 ± 1.45a	23.4 ± 1.76a
Zn+St	9.26 ± 0.88a	9.45 ± 0.11a	20.6 ± 1.66 a	11.5 ± 0.52a	20.2 ± 1.02b	18.8 ± 0.65b

处理 Treatment	腐殖质 Humic substances (g kg ⁻¹)		胡敏酸 Humic acids (g kg ⁻¹)		富里酸 Fulvic acids (g kg ⁻¹)	
	3 d	45 d	3 d	45 d	3 d	45 d
	CK	6.89 ± 0.15b	6.38 ± 0.17a	1.05 ± 0.08a	0.94 ± 0.15b	1.22 ± 0.11c
St	9.00 ± 0.70a	6.95 ± 0.32a	1.00 ± 0.20a	1.41 ± 0.12a	1.80 ± 0.12b	2.85 ± 0.12a
Zn	6.94 ± 0.12b	6.31 ± 0.66a	1.02 ± 0.11a	0.96 ± 0.07b	1.26 ± 0.15c	1.78 ± 0.09b
Zn+St	9.16 ± 0.87a	6.76 ± 0.28a	1.10 ± 0.15a	1.48 ± 0.09a	2.66 ± 0.17a	2.45 ± 0.09a

注: SUVA₂₅₄是水溶性有机碳(DOC)溶液在254 nm的紫外吸光度值与DOC含量的比值; 表中所有数据为平均值 ± 标准误; 同列不同小写字母表示处理间差异显著 Note: SUVA₂₅₄ stands for ratio of UV absorbance of dissolved organic carbon (DOC) at 254 nm and DOC concentration; Values are means ± standard error; Different lowercase letters in the same column mean significant difference between treatments

3.2 单独施Zn对石灰性土壤Zn扩散迁移及形态转化的影响

单施Zn肥显著降低了施肥区土壤Res-Zn在全

Zn中的分布, 同时提高了Lom-Zn占全Zn的比例, 进而显著提高土壤DTPA-Zn含量及扩散迁移能力。研究发现, 施入土壤的Zn在短时间内主要分

布在移动性相对较高的组分，如交换态和有机结合态，或者吸附在土壤矿物（如碳酸钙、铁锰氧化物和黏土矿物等）表面，之后，随着时间推移这些组分逐渐进入矿物晶层间或者被碳酸盐沉淀，最终无效化^[23, 25]。尽管单施Zn肥未对土壤HS、HA和FA含量产生影响，却提高了碱性焦磷酸钠浸提的土壤Lom-Zn含量（图6和表3），可见土壤腐殖质对于外源Zn具有较强的亲和力，而且在外源Zn向有效态Zn转化过程中起着重要作用。大量研究证明，与腐殖质结合的Zn是石灰性土壤DTPA-Zn的最直接和最主要来源，其主要组成包括FA-Zn和HA-Zn，而且前者的溶解性和移动性要显著高于后者^[4, 18, 26]。本研究中，单施Zn肥土壤DTPA-Zn含量和扩散迁移的增加很大程度上归因于FA-Zn的形成，但尚需进一步的验证。此外，石灰性土壤上吸附在黏土矿物和碳酸盐表面的Zn²⁺易被游离的Ca²⁺置换，而进入土壤溶液^[27]。因此，吸附在土壤矿物如碳酸钙、铁锰氧化物和黏土矿物等表面的Zn也可能对土壤DTPA-Zn提供了补充，进而改善了土壤DTPA-Zn的扩散迁移。

虽然单施Zn肥增强土壤DTPA-Zn的扩散迁移能力，但是在整个培养期内，扩散的DTPA-Zn却主要被限制在非施肥区0~15 mm处，而且累积扩散量不足100 μg。大量的研究表明，在石灰性土壤上，随着pH、碳酸钙及黏粒含量的升高，土壤对Zn的吸附固定能力急剧上升，进而促进了土壤对Zn的吸附固定，最终显著降低Zn的扩散迁移能力^[8-10]。因此，Zn扩散迁移能力的提升反过来也会增加Zn与土壤矿物的接触，进而增大土壤对Zn的吸附固定。本研究中，土壤pH高达8.25，碳酸钙和黏粒含量分别为65.1 g kg⁻¹和321 g kg⁻¹（表1），这些障碍因子可能使得扩散至非施肥区的有效Zn被土壤吸附固定，进而转化为无效态Zn，最终限制了土壤DTPA-Zn向更远的区域扩散迁移。

3.3 秸秆还田和Zn肥配施对石灰性土壤Zn扩散迁移及形态转化的影响

Zn分组结果表明，在整个培养期内，秸秆还田配施Zn肥较单施Zn显著降低Carb-Zn和Res-Zn组分占全Zn的比例（图6），这可能是较高的活性碳组分如DOC和FA含量降低了碳酸钙和其他矿物对外源Zn的吸附固定所致。外源刚施入土壤的Zn在

短时间内主要以离子态和交换态存在，同时，秸秆还田后土壤活性碳组分如DOC和FA含量提高，两者共同作用从而增加了土壤可溶性有机Zn复合物的形成，最终改善了土壤Zn有效性及其移动性。前人^[17, 28]采用重金属形态模型如NICA-Donnan、Model VI和MINTEQA2等研究发现，活性碳组分如DOC和FA可以降低土壤对Zn的吸附固定，增加DOM-Zn和FA-Zn的含量，从而提高污染土壤Zn有效性和移动性。本研究中，与单施Zn相比，虽然秸秆还田和Zn肥配施并未对施肥区土壤Lom-Zn占全Zn的比例产生影响（图6），但可能影响了FA-Zn和DOM-Zn在Lom-Zn组分中分布，最终对土壤Zn扩散迁移产生影响。此外，施肥区土壤DTPA-Zn向非施肥区的扩散迁移也可能是导致两个施Zn处理间施肥区土壤Lom-Zn和DTPA-Zn无差异的重要原因。

在整个培养期内，秸秆还田配合施用Zn肥土壤DTPA-Zn累积扩散量、扩散距离和扩散比例均高于单施Zn处理（图3和图4）。这与本研究前期的研究结果一致，前期利用内扩散模型发现添加秸秆后，土壤对外源Zn的吸附固定可降低2倍~3倍，扩散系数可提高1.5倍^[29]。本研究中，秸秆还田配施Zn肥处理土壤DTPA-Zn累积扩散量和扩散比例均随着土壤FA和DOC升高而增加。因此，与单施Zn相比，可溶性有机Zn复合物的形成可能是导致秸秆还田和Zn肥配施土壤DTPA-Zn扩散迁移显著提升的主要原因。Sinha和Prasad^[9]研究发现，添加人工合成的小分子有机酸如DTPA和乙二胺四乙酸（EDTA）等可以促进Zn有机复合物的形成，进而显著地提高石灰性土壤外源Zn的扩散迁移能力。在土壤—植物系统中，植物根系分泌的有机酸（柠檬酸、苹果酸等）是作物提高土壤Zn有效性和移动性的重要机制^[30]。与施用硫酸锌相比，直接将EDTA-Zn均匀撒施或者局部施用均可显著提高Zn在石灰性土壤上的迁移^[5, 8]。可见，无论是根系分泌、人工合成还是有机物料降解产生的活性或者小分子有机物均在抑制土壤对Zn的吸附固定、进而改善外源Zn有效性和移动性方面起着重要作用。

3.4 培养时间对石灰性土壤Zn扩散迁移的影响

单施Zn处理和秸秆与Zn肥配施处理土壤DTPA-Zn累积扩散量和扩散比率均随着时间逐渐

降低,符合颗粒内扩散模型。据此推测,土壤有效Zn组分随着时间推移逐渐扩散进入土壤颗粒内部,被矿物通过吸附、沉淀和闭蓄等作用固定,进而转化为无效态Zn。在Zn肥与秸秆配施处理中,土壤DTPA-Zn累积扩散量和扩散比率、无效化速率常数均小于单施Zn处理(表2),这可能与两个施Zn处理非施肥区土壤Zn的存在形态有关。魏孝荣等^[18]研究发现,即使在pH、碳酸钙及黏粒含量较高的石灰性土壤上,有机结合态Zn也可有效地抑制土壤对Zn的吸附固定,从而维持其活性。此外,在秸秆与Zn肥配施处理中,土壤DOC和FA含量随时间的下降也可能是导致土壤DTPA-Zn累积扩散量和扩散比率随时间降低的重要原因(图4)。DOC和FA分子量较小,溶解性较好,不仅可以与土壤Zn形成可溶有机Zn复合物,也是土壤微生物更容易利用的碳源^[13,16]。研究发现,在秸秆还田条件下,微生物迅速生长和繁殖,导致大量的活性碳组分随时间逐渐被微生物作为碳源消耗^[31]。伴随着活性碳组分被消耗,一方面,减少了活性有机Zn复合物的形成;另一方面,也导致与土壤活性碳组分结合的Zn重新被释放进入土壤溶液而被固定。因此,秸秆还田配合土施Zn肥对于石灰性土壤Zn扩散迁移的促进作用可能时效性较差。

4 结 论

缺锌石灰性土壤上,单独添加秸秆并未对土壤有效Zn含量及其扩散迁移产生影响。单施Zn肥是一种有效提高石灰性土壤DTPA-Zn含量的措施,但是土壤DTPA-Zn的最远扩散距离却不足15 mm(45 d)。与单施Zn相比,秸秆还田配合土施Zn肥提高土壤DTPA-Zn含量、累积扩散量及扩散比率,而且最远扩散距离可达20 mm(45 d)。由此可见,秸秆还田同时施加Zn肥是提升石灰性土壤有效锌含量,同时兼顾有效Zn扩散迁移能力的重要措施。然而,考虑到室内模拟试验的局限性,秸秆还田配合土施Zn肥对于作物Zn吸收、籽粒Zn含量及其生物有效性的影响,尚需进一步研究。

参 考 文 献

- [1] Cakmak I. Enrichment of cereal grains with zinc: Agronomic or genetic biofortification? *Plant and Soil*, 2008, 302 (1): 1—17
- [2] 郝元峰,张勇,何中虎. 作物锌生物强化研究进展. *生命科学*, 2015, 27 (8): 1047—1054
Hao Y F, Zhang Y, He Z H. Progress in zinc biofortification of crops (In Chinese). *Chinese Bulletin of Life Sciences*, 2015, 27 (8): 1047—1054
- [3] Alloway B J. Soil factors associated with zinc deficiency in crops and humans. *Environmental Geochemistry and Health*, 2009, 31 (5): 537—548
- [4] 陆欣春,田霄鸿,杨习文,等. 氮锌配施对石灰性土壤锌形态及肥效的影响. *土壤学报*, 2010, 47 (6): 1202—1213
Lu X C, Tian X H, Yang X W, et al. Effects of combined application of nitrogen and zinc on zinc fractions and fertilizer efficiency in calcareous soil (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 2010, 47 (6): 1202—1213
- [5] Zhao A Q, Tian X H, Chen Y L, et al. Application of ZnSO₄ or ZnEDTA fertilizer to a calcareous soil: Zn diffusion in soil and its uptake by wheat plants. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2015, 96 (5): 1484—1491
- [6] Palmgren M G, Clemens S, Williams L E, et al. Zinc biofortification of cereals: Problems and solutions. *Trends in Plant Science*, 2008, 13 (9): 464—473
- [7] Marschner H. *Mineral nutrition of higher plants*. 3rd ed. London: Elsevier, 2012
- [8] Modaihsh A S. Zinc diffusion and extractability as affected by zinc carrier and soil chemical properties. *Fertilizer Research*, 1990, 25 (2): 85—91
- [9] Sinha M K, Prasad B. Effect of chelating agents on the kinetics of diffusion of zinc to a simulated root system and its uptake by wheat. *Plant and Soil*, 1977, 48 (3): 599—612
- [10] Rattan R K, Deb D L. Self-diffusion of Zn and Fe in soils as affected by pH, CaCO₃, moisture, carrier and phosphorus levels. *Plant and Soil*, 1981, 63 (3): 377—393
- [11] 李昌明,王晓玥,孙波. 不同气候和土壤条件下秸秆腐解过程中养分的释放特征及其影响因素. *土壤学报*, 2017, 54 (5): 1206—1217
Li C M, Wang X Y, Sun B. Characteristics of nutrient release and its affecting factors during plant residue decomposition under different climate and soil conditions (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 2017, 54 (5): 1206—1217
- [12] 韩鲁佳,闫巧娟,刘向阳,等. 中国农作物秸秆资源及其利用现状. *农业工程学报*, 2002, 18 (3): 87—91

- Han L J, Yan Q J, Liu X Y, et al. Straw resources and their utilization in China (In Chinese). Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2002, 18 (3): 87—91
- [13] 杨佳波, 曾希柏. 水溶性有机物在土壤中的化学行为及其对环境的影响. 中国生态农业学报, 2007, 15 (5): 206—211
- Yang J B, Zeng X B. Behavior and environmental impact of soil dissolved organic matter (In Chinese). Chinese Journal of Eco-Agriculture, 2007, 15 (5): 206—211
- [14] 崔娟, 田霄鸿, 陆欣春, 等. 玉米秸秆还田对石灰性土壤Zn形态及其有效性的影响. 应用生态学报, 2011, 22 (12): 3221—3226
- Cui J, Tian X H, Lu X C, et al. Effects of returning maize straw into field on the Zn forms and their availability in a calcareous soil (In Chinese). Chinese Journal of Applied Ecology, 2011, 22 (12): 3221—3226
- [15] 汪金舫, 刘月娟, 李本银. 秸秆还田对砂姜黑土理化性质与锰、锌、铜有效性的影响. 中国生态农业学报, 2006, 14 (3): 49—51
- Wang J F, Liu Y J, Li B Y. Effects of returning crop straw into Vertisol on the physical and chemical properties and availability of manganese, zinc, copper (In Chinese). Chinese Journal of Eco-Agriculture, 2006, 14 (3): 49—51
- [16] 赵劲松, 张旭东, 袁星, 等. 土壤溶解性有机质的特性与环境意义. 应用生态学报, 2003, 14 (1): 126—130
- Zhao J S, Zhang X D, Yuan X, et al. Characteristics and environmental significance of soil dissolved organic matter (In Chinese). Chinese Journal of Applied Ecology, 2003, 14 (1): 126—130
- [17] Christensen J B, Christensen T H. Complexation of Cd, Ni, and Zn by DOC in polluted groundwater: a comparison of approaches using resin exchange, aquifer material sorption, and computer speciation models (WHAM and MIN-TEQA2). Environmental Science and Technology, 1999, 33 (21): 3857—3863
- [18] 魏孝荣, 郝明德, 张春霞. 黄土高原地区连续施锌条件下土壤锌的形态及有效性. 中国农业科学, 2005, 38 (7): 1386—1393
- Wei X R, Hao M D, Zhang C X. Zinc fractions and availability in the soil of the Loess Plateau after long-term continuous application of zinc fertilizer (In Chinese). Scientia Agricultura Sinica, 2005, 38 (7): 1386—1393
- [19] 鲍士旦. 土壤农化分析. 北京: 中国农业出版社, 1999
- Bao S D. Soil and agricultural chemistry analysis (In Chinese). Beijing: China Agriculture Press, 1999
- [20] 龚伟, 颜晓元, 王景燕, 等. 长期施肥对小麦-玉米作物系统土壤腐殖质组分碳和氮的影响. 植物营养与肥料学报, 2009, 15 (6): 1245—1252
- Gong W, Yan X Y, Wang J Y, et al. Effects of long-term fertilization on soil particulate organic carbon and nitrogen in a wheat-maize cropping system (In Chinese). Plant Nutrition and Fertilizer Science, 2009, 15 (6): 1245—1252
- [21] Li T, Di Z, Yang X, et al. Effects of dissolved organic matter from the rhizosphere of the hyperaccumulator *Sedum alfredii* on sorption of zinc and cadmium by different soils. Journal of Hazardous Materials, 2011, 192 (3): 1616—1622
- [22] De Troyer I, Amery F, Moorleghem C V, et al. Tracing the source and fate of dissolved organic matter in soil after incorporation of a ¹³C labeled residue: A batch incubation study. Soil Biology & Biochemistry, 2011, 43 (3): 513—519
- [23] Ma Y B, Uren N C. Effect of aging on the availability of zinc added to a calcareous clay soil. Nutrient Cycling in Agroecosystems, 2006, 76 (1): 11—18
- [24] Baldwin K R, Shelton J E. Availability of heavy metals in compost-amended soil. Bioresource Technology, 1999, 69 (1): 1—14
- [25] Gusiati Z M, Kulikowska D. Influence of compost maturation time on Cu and Zn mobility (M_F) and redistribution (I_R) in highly contaminated soil. Environmental Earth Sciences, 2015, 74 (7): 6233—6246
- [26] Pérez-esteban J, Escolástico C, Masaguer A, et al. Effects of sheep and horse manure and pine bark amendments on metal distribution and chemical properties of contaminated mine soils. European Journal of Soil Science, 2012, 63 (5): 733—742
- [27] Shaheen S M, Tsadilas C D, Rinklebe J. A review of the distribution coefficients of trace elements in soils: Influence of sorption system, element characteristics, and soil colloidal properties. Advances in Colloid and Interface Science, 2013, 202 (3): 43—56
- [28] Montalvo D, Degryse F, Silva R C D, et al. Agronomic effectiveness of zinc sources as micronutrient fertilizer. Advance in Agronomy, 2016, 139: 215—267
- [29] Chen Y L, Cui J, Tian X H, et al. Effect of straw amendment on soil Zn availability and ageing of exogenous water-soluble Zn applied to calcareous soil.

- PLoS One, 2017, 12 (1) : e0169776
- [30] Rengel Z. Availability of Mn, Zn, and Fe in the rhizosphere. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition*, 2015, 15 (2) : 397—409
- [31] Liebich J, Vereecken H, Burauel P. Microbial community changes during humification of ¹⁴C-labelled maize straw in heat-treated and native Orthic Luvisol. *European Journal of Soil Science*, 2006, 57 (4) : 446—455

Effect of Straw Return on Diffusion, Translocation and Transformation of Zinc in Calcareous Soil

CHEN Yanlong JIA Zhou SHI Jianglan LIU Ke WANG Shaoxia TIAN Xiaohong[†]

(*College of Natural Resources and Environment, Northwest A&F University, Key Laboratory of Plant Nutrition and the Agri-Environment in Northwest China, Ministry of Agriculture, Yangling, Shaanxi 712100, China*)

Abstract 【 Objective 】 Zinc (Zn) deficiency in humans caused by inadequate dietary intake is a nutritional problem, which affects approximately two billion people all over the world. It is well known that low zinc (Zn) availability in soil is an important reason for low Zn content of cereal grain, consequently resulting in Zn malnutrition in humans who rely mainly on cereals as staple food. Organic carbon in soil, especially its labile fraction, plays a decisive role in Zn translocation and transformation through changing soil chemical properties (i.e. pH and carbonate) and complexing and chelating Zn, of which the latter is one of the most important factors controlling solubility and mobility of Zn in the plant-soil system. Nowadays in China, the major approach to improvement of quantity and quality of soil organic carbon in cereal cropland is to incorporate crop straw, instead of the traditional organic manure and compost. When straw is incorporated, changing soil labile organic fractions, soil Zn responds correspondingly in diffusive translocation and transformation, of which the mechanism is still unclear in calcareous soils. 【 Method 】 In view of the above-mentioned scientific issue, an incubation experiment was carried out in greenhouse, using the half-cell device to evaluate effect of crop straw return on Zn availability (diethylenetriamine penta-acetic extractable Zn, i.e. DTPA-Zn) Zn diffusion and Zn transformation in calcareous soil. The soil treated with ground maize straw (0, 15 g kg⁻¹ soil) and/or ZnSO₄ · 7H₂O (0, 20 mg Zn kg⁻¹ soil) was placed in the 10-mm central compartment of the device, leaving the lateral compartments packed with untreated soil. After 45 days of incubation, the soils in the central cell and lateral compartments were collected with a frozen microtome for analysis of soil DTPA-Zn, total Zn, Zn fractions, soil organic carbon and its fractions (i.e. dissolved organic carbon and its SUVA₂₅₄, humic substances, and fulvic and humic acids) 【 Result 】 Straw return alone significantly increased the concentrations of soil organic carbon and fractions of labile organic carbon (i.e. dissolved organic carbon and fulvic acids) , but didn't have much impact on diffusion of DTPA-Zn due to the weak response of soil DTPA-Zn in concentration in both central cell and lateral compartments. Additionally, straw return alone did not change proportions of Zn fractions in total Zn and it is because most Zn in the soil was strongly fixed in the fraction of residue (Res-Zn) that the response of Zn in transformation to the increased labile organic carbon was weakened in the soil. Zn addition alone significantly increased the fraction of Zn loosely bound to organic matter (Lom-Zn) and its distribution in total Zn; and greatly increased concentration of soil DTPA-Zn and its diffusive translocation in the central cell. However, diffusion of DTPA-Zn was only detected within the radius of 15 mm of the fertilized point after 45 days of incubation, which was attributed to immobilization of the added Zn. DTPA-

Zn concentration in the central soil applied with straw and Zn was similar to that in the soil treated with Zn addition alone, but diffusion of DTPA-Zn was detected within the radius of 20 mm of the fertilized point after 45 days of incubation. Furthermore, the former was much higher than the latter in both cumulated diffusion and diffusion rate. The return of straw in addition to Zn application increased the fractions of labile organic carbon, such as dissolved organic carbon and fluvic acids, which inhibited transformation of added Zn into immobilized Zn (i.e. Res-Zn), thus increasing of DTPA-Zn concentration and its diffusion.

【 Conclusion 】 Consequently, in the case of straw return, Zn addition is a promising practice to increase concentration and diffusion of DTPA-Zn simultaneously in the calcareous soil.

Key words Soil DTPA extractable Zn; Diffusion cell; Zn fractionation; Humic substances; Labile soil organic carbon

(责任编辑：陈荣府)