

DOI: 10.13671/j.hjkxxb.2014.0708

杨子仪, 吴景贵, 冯娜娜, 等. 2015. 不同畜禽粪与化肥配施对黑土中 Cu 有效性的影响及相关因素分析[J]. 环境科学学报, 35(1): 294-301

Yang Z Y, Wu J G, Feng N N, et al. 2015. Effects of different combinations of livestock manures with chemical fertilizers on Cu availability in black soil and relevant factors analysis [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 35(1): 294-301

## 不同畜禽粪与化肥配施对黑土中 Cu 有效性的影响及相关因素分析

杨子仪, 吴景贵\*, 冯娜娜, 陈闯

吉林农业大学资源与环境学院, 吉林省商品粮基地资源可持续利用重点实验室, 长春 130118

收稿日期: 2014-04-01 修回日期: 2014-04-23 录用日期: 2014-04-23

**摘要:** 本文通过培养试验, 研究了不同畜禽粪与化肥配施对黑土中 Cu 总量及形态 3 年内动态变化的影响, 并对影响 Cu 形态变化的相关因素进行了分析. 研究结果显示: 不同畜禽粪与化肥配施增加了土壤中 Cu 的总量, 增加效果依次为: 猪粪与化肥配施 > 鸡粪与化肥配施 > 牛粪与化肥配施. 不同畜禽粪与化肥配施导致了土壤中各形态 Cu 含量增加, 增幅依次为: 猪粪与化肥配施 > 鸡粪与化肥配施 > 牛粪与化肥配施. 此外, 不同畜禽粪与化肥配施还导致了土壤中酸可提取态 Cu 和残渣态 Cu 比例增加, 可还原态 Cu 和可氧化态 Cu 比例减少, 变化幅度均呈现猪粪与化肥配施 > 鸡粪与化肥配施 > 牛粪与化肥配施的规律. 由于酸可提取态 Cu 占全 Cu 比例较小 (增加后比例仍不足 2%), 故其对 Cu 有效性的影响微乎其微, 而残渣态 Cu 的增加, 可还原态、可氧化态 Cu 的减少均表明: 不同畜禽粪与化肥配施降低了土壤中 Cu 的有效性. 对于影响 Cu 形态的相关因素分析, 研究结果表明: 土壤中各形态 Cu 与 pH 值间相关性不显著, 但其与有机质含量间相关性极其显著. 酸可提取态、残渣态 Cu 与有机质含量呈显著负相关, 可还原态、可氧化态 Cu 与有机质含量呈显著正相关. 此外, 畜禽粪与化肥配施增加了土壤中各形态 Cu 与 pH 值间的相关性, 但对其与有机质含量间关系影响不大.

**关键词:** 畜禽粪; Cu 有效性; 黑土; 相关因素

文章编号: 0253-2468(2015)01-294-08 中图分类号: X53 文献标识码: A

## Effects of different combinations of livestock manures with chemical fertilizers on Cu availability in black soil and relevant factors analysis

YANG Ziyi, WU Jinggui\*, FENG Nana, CHEN Chuang

Key Laboratory of Soil Resource Sustainable Utilization for Jilin Province Commodity Grain Bases, College of Resources and Environment Sciences, Jilin Agricultural University, Changchun 130118

Received 1 April 2014; received in revised form 23 April 2014; accepted 23 April 2014

**Abstract:** A 3-year culture experiment was used to study effects of different combinations of livestock manures with chemical fertilizers on the dynamic changes of morphology of Cu in black soil. Relevant factors influencing the morphology of Cu were also analyzed in this paper. The results showed that different combinations of livestock manures with chemical fertilizers increased the total Cu amount in the soil with the order of pig excrements > chicken manures > cow dung > fertilizers only. The combined applications increased all Cu morphological fractions contents with the order of pig excrements > chicken manures > cow dung > fertilizers only. In addition, the combined applications led to an increase of weak acid soluble fraction and residual fraction of Cu, decreased reducible fraction and oxidisable fraction of Cu with the order of pig excrements > chicken manures > cow dung > fertilizers only. Because the proportion of weak acid soluble fraction was too low (less than 2% even after increase), it had almost no influence on the effectiveness of Cu. The increase of residual fraction and the decrease of the reducible fraction and oxidisable fraction indicated that combined applications decreased the effectiveness of Cu. As for the relevant factors influencing the fractions of Cu, the results showed that the morphological fractions of Cu had no significant correlation with pH, but showed a significant correlation with organic matters content in soil. The weak acid soluble fraction and residual fraction showed a significantly negative correlation with organic matters, and the reducible fraction and oxidisable fraction showed a significantly positive correlation with organic matters. Moreover, the combined applications increased the correlation between Cu and pH but had no influence between Cu and organic matters.

**基金项目:** 国家科技支撑计划项目 (No.2013BAC09B01, 2012BAD14B05); 吉林省科技厅重点科技成果转化项目 (No.20130303035NY)

**Supported by** the National Key Technology R & D Program (No.2013BAC09B01, 2012BAD14B05) and the Transformation Project of Science and Technology Achievements of Jilin Province (No.20130303035NY)

**作者简介:** 杨子仪 (1989—), 女, E-mail: yangziyi1217@sina.com; \* 通讯作者 (责任作者), E-mail: wujingguiok@163.com

**Biography:** YANG Ziyi (1989—), female, E-mail: yangziyi1217@sina.com; \* **Corresponding author**, E-mail: wujingguiok@163.com

**Keywords:** livestock manure; Cu availability; black soil; relevant factor

## 1 引言( Introduction)

随着现代养殖业的飞速发展, 畜禽粪对环境的污染和处置问题成为当今社会关注的热点. 畜禽粪因其富含丰富有机质, 故具有改善土壤肥力、增加作物产量等功效( Cang *et al.*, 2004; Nicholson *et al.*, 1999), 常被作为有机肥农用( Xi *et al.*, 2013). 然而, 随着畜禽饲料中添加剂成分的改变, 重金属污染问题日益显现. 研究表明( 吴二社等, 2011; Petersen *et al.*, 2007), 以牛粪、鸡粪和猪粪等为原料的畜禽有机肥已经成为土壤重金属污染的主要来源. Cu 是作物生长所必需的微量元素, 参与作物的生理代谢过程( 刘小娟等, 2010), 同时是几种氧化酶和抗坏血酸氧化酶、多酚氧化酶及超氧化物歧化酶的重要成分, 与光合作用关系非常密切( 刘文彰和孙典兰, 1985). 但同时, 它又是一种重金属, 在植物体内的过量积累会严重影响植物的生命活动( 常红岩等, 2000; 李文庆等, 2011). 现有研究显示( Zhang *et al.*, 2011), 东北三省规模化养殖场饲料中广泛使用 Cu 添加剂, 导致了畜禽粪便中 Cu 含量出现超标现象. 韩晓凯等研究表明, 长期施用畜禽粪作为有机肥会导致 Cu 在黑土表层中累积, 给土壤重金属污染带来了隐患( 韩晓凯等, 2008). 由此可见, 土壤重金属污染问题已经成为限制畜禽粪便使用的主要因素之一.

目前对土壤中 Cu 污染毒性的测定中, 形态的分析越来越受到重视. 土壤中重金属 Cu 的生物活性及环境行为不仅与其总量有关, 更大程度由其在环境中的化学形态决定( 钟晓兰等, 2009). 因此, 研究 Cu 在土壤中的形态变化对于了解 Cu 的变化形式、迁移转化规律和对生物的毒害作用具有十分重要的意义. 但目前对于畜禽粪便作为有机肥对土壤 Cu 影响的研究仍有许多不足之处, 现有的研究大多都主要针对单施畜禽粪便对 Cu 的影响( 姚丽贤等, 2008), 对于畜禽粪与化肥配施对 Cu 影响的研究较少; 此外, 研究主要针对 Cu 总量的影响( 李双异等, 2010), 对 Cu 形态的影响研究仍需重视; 另外值得注意的是, 现有关于 Cu 形态的研究多关注的是单一年份形态变化, 对于 Cu 在土壤中形态的长期动态变化研究较为罕见. 即使是长期动态变化研究, 也有采样间隔时间长、影响因素变化性大等不足( 徐明岗等, 2010; 任顺荣等, 2005). 故本文针对以上不

足进行了补充试验, 通过培养试验对不同畜禽粪与化肥配施后土壤中 Cu 含量、形态 3 年内的动态变化进行了研究. 且本研究只在试验初期进行施肥, 试验期间不种植任何作物, 目的是减少其它因素干扰, 单纯了解畜禽粪与化肥配施对土壤中 Cu 总量及形态的动态变化影响情况. 希望通过本研究可以为畜禽粪便的合理利用, 降低土壤重金属污染风险和实现农业生产与环境之间的可持续发展提供理论依据.

## 2 材料与方法( Materials and methods)

### 2.1 供试土壤及畜禽粪便

供试土壤为黑土, 取自吉林农业大学试验田. 供试畜禽粪为牛粪、鸡粪、猪粪, 取自吉林农业大学动物科学学院养殖场( 该养殖场具有一定规模, 且所用饲料均与长春其它养殖场无异, 具有代表性). 供试化肥选用尿素、磷酸二铵和氯化钾. 供试土壤及畜禽粪的主要理化性质见表 1.

### 2.2 盆栽设计

本试验采用培养试验, 于 2010 年 5 月在吉林农业大学培养场进行. 试验共设 5 个处理, 分别为①空白对照(CK); ②单施化肥(HF); ③猪粪+化肥(ZF); ④牛粪+化肥(NF); ⑤鸡粪+化肥(JF), 每个处理设置 3 个重复. 培养试验每桶装入风干土 14 kg (换算成烘干土为 11.47 kg), 施入畜禽粪便的烘干重为每桶烘干土重的 1.5%. 每桶外施养分含量分别为: N 8.28 g; P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 3.71 g; K<sub>2</sub>O 6.79 g (其中包括有机肥和无机肥, 有机肥施用后养分不足部分用无机肥补充). 将畜禽粪便、化肥与土壤充分混合, 然后装盆(盆底均有出水孔). 试验只在装盆时施入畜禽粪便及化肥, 之后 3 年内不做任何处理. 每年 5 月份进行土壤样品采集, 采回的土壤样品经风干、去除杂质后, 过 100 目(0.149 mm)筛备用.

### 2.3 主要仪器与药品

HZS-H 水浴振荡器、LXJ-IIC 型低速大容量多管离心机、PHS-3C 型 pH 计、A3 原子吸收分光光度计等.

试验所用的 HF、HNO<sub>3</sub>、HClO<sub>4</sub> 等均采用优级纯.

### 2.4 测定项目与分析方法

2.4.1 基本理化性质测定 供试土壤及畜禽粪便的基本理化性质测定参照《土壤农业化学分析方法》(鲁如坤, 2000).

2.4.2 全量重金属测定 全 Cu 的测定采用氢氟酸-硝酸-高氯酸(HF-HNO<sub>3</sub>-HClO<sub>4</sub>)消煮法,火焰原子吸收光谱法测定。

2.4.3 重金属形态分级方法 重金属 Cu 形态分级提取选用国际上通用的改进的 BCR 连续提取法,其在国内外已经得到普遍应用(Rauret *et al.*, 1999;张朝阳等,2012)。它将重金属元素分成 4 种形态逐级提取,分别为:①酸可提取态(相当于 Tessier 连续提

取法中的可交换态和碳酸盐结合态)、②可还原态(Fe/Mn 氧化物结合态)、③可氧化态(有机物及硫化物结合态)、④残渣态。

## 2.5 统计分析

本文中测得数据均为 3 个重复的平均值,数据的统计分析与作图采用 Excel 2003 和 DPS 软件进行。

表 1 土壤及 3 种畜禽粪的主要理化性质

Table 1 Physicochemical characteristics of the soil and three kinds of livestock manures

供试材料	pH	有机质/(g·kg <sup>-1</sup> )	全氮/(g·kg <sup>-1</sup> )	全磷/(g·kg <sup>-1</sup> )	全钾/(g·kg <sup>-1</sup> )	全 Cu(mg·kg <sup>-1</sup> )
土壤	6.76	20.97	1.19	0.97	2.89	22.70
牛粪	7.27	392.34	15.92	3.90	9.32	28.70
猪粪	7.63	308.91	21.10	7.93	10.22	213.76
鸡粪	8.03	270.11	21.37	8.19	15.03	58.44

## 3 结果与分析(Results and analysis)

### 3.1 不同畜禽粪与化肥配施对土壤中 Cu 总量的影响

表 2 为不同畜禽粪与化肥配施对土壤中 Cu 总量的影响。由表可知,3 年内所有处理 Cu 含量均表现出一致的规律,即 ZF>JF>NF、HF>CK。其中,畜禽粪与化肥配施处理较比单施化肥处理土壤中 Cu 总量的增长情况分别为:NF 处理:2.2%~2.9%;ZF 处

理:85.0%~86.1%;JF 处理:15.3%~17.8%。由此可见,畜禽粪与化肥配施均导致了土壤中 Cu 总量的增加,这与现有研究结果一致(王改玲等,2010)。

就不同年份而言,所有处理 3 年间 Cu 总量均略减,这可能是由于部分可溶性 Cu 随着降雨或土壤中水分流失而从土壤中流失。但这种影响效果并不显著,3 年内各处理 Cu 总量基本保持不变。

综上所述,畜禽粪与化肥配施增加了土壤中 Cu 的总量,且施肥后的 3 年内 Cu 总量基本不变。

表 2 不同处理对土壤中 Cu 总量影响

Table 2 Effect of different treatments on Cu contents in soil

年份	铜总量/(mg·kg <sup>-1</sup> )				
	CK	HF	NF	ZF	JF
第 1 年	22.412±0.347 <sup>d</sup>	25.665±0.246 <sup>c</sup>	26.220±0.300 <sup>c</sup>	47.722±0.421 <sup>a</sup>	30.242±0.275 <sup>b</sup>
第 2 年	22.239±0.212 <sup>d</sup>	25.439±0.357 <sup>c</sup>	26.187±0.230 <sup>c</sup>	47.345±0.417 <sup>a</sup>	29.622±0.739 <sup>b</sup>
第 3 年	22.164±0.290 <sup>d</sup>	25.328±0.202 <sup>c</sup>	25.897±0.091 <sup>c</sup>	46.850±0.650 <sup>a</sup>	29.205±0.526 <sup>b</sup>

注:表中字母 a~d 表示同一年份、不同处理间存现显著性差异( $p<0.05$ )。

### 3.2 不同畜禽粪与化肥配施对土壤中各形态 Cu 含量的影响

由图 1 可知,土壤中 Cu 的存在形式 3 年内均以残渣态为主(49.26%~65.45%),其次是可还原态(23.78%~36.21%),再次是可氧化态(8.96%~13.96%)和酸可提取态(0.57%~1.81%)。

就不同处理而言,所有形态间基本上都呈现出 ZF>JF>NF、HF>CK 的特点。其中,以 ZF 处理增幅最为明显,其与单施化肥处理相比酸可提取态 Cu 增加 101.77%~142.11%;可还原态 Cu 增加 146.78%~

151.86%;可氧化态 Cu 增加 42.76%~55.98%;残渣态 Cu 增加 57.41%~60.25%。其次是 JF 处理,酸可提取态 Cu 增加 23.01%~37.07%;可还原态 Cu 增加 11.13%~15.69%;可氧化态 Cu 增加 18.84%~25.45%;残渣态 Cu 增加 12.04%~15.94%。再次是 NF 处理,酸可提取态 Cu 增加 0.73%~29.74%;可还原态 Cu 增加 0.12%~0.22%;可氧化态 Cu 增加 0.15%~21.43%;残渣态 Cu 增加-0.64%~5.52%。由以上增幅可见,猪粪与化肥配施显著提高了土壤中各形态 Cu 含量,其次是鸡粪与化肥配施,再次是牛

粪与化肥配施.其中,牛粪与化肥配施对土壤 Cu 形态的影响基本与单施化肥相同.而就不同形态而言,

ZF 处理对可还原态 Cu 的增加效果最为明显,而 JF、NF 处理则对酸可提取态 Cu 的增加效果最明显.

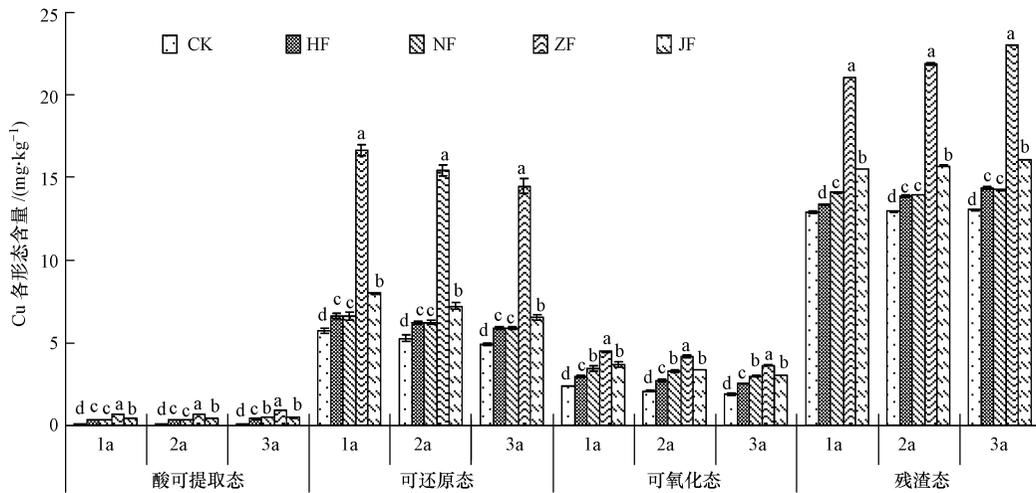


图 1 不同处理对土壤中各形态 Cu 含量的影响(图中字母 a~d 表示同一年份、同一形态、不同处理间存在显著性差异( $p < 0.05$ ))

Fig.1 Effects of different treatments on the contents of different fractions of Cu in soil

就不同年份而言,酸可提取态、残渣态 Cu 含量 3 年内连年增长,而可还原态、可氧化态 Cu 含量则连年降低.其中,各处理①酸可提取态 Cu 增长情况如下:CK 处理: -0.26% ~ 0.26%; HF 处理: 9.40% ~ 19.2%; NF 处理: 7.63% ~ 48.92%; ZF 处理: 2.14% ~ 38.73%; JF 处理: 4.37% ~ 8.75%.②可还原态 Cu: CK 处理: -6.85% ~ -8.10%; HF 处理: -5.53% ~ -5.87%; NF 处理: -5.50% ~ -5.97%; ZF 处理: -6.21% ~ -7.10%; JF 处理: -9.25% ~ -9.75%.③可氧化态 Cu: CK 处理: -9.88% ~ -11.92%; HF 处理: -4.81% ~ -9.51%; NF 处理: -4.97% ~ -8.15%; ZF 处理: -6.43% ~ -12.88%; JF 处理: -9.61% ~ -9.72%.④残渣态 Cu: CK 处理: 0.40% ~ 0.79%; HF 处理: 3.19% ~ 4.05%; NF 处理: -1.02% ~ 2.15%; ZF 处理: 3.88% ~ 5.06%; JF 处理: 1.31% ~ 2.42%.由此可见,不论何种形态的 Cu, ZF 处理 3 年内对其影响都是较大的.也就是说,猪粪与化肥配施后土壤中 Cu 年份间变化程度较比其他处理要大.就不同形态而言,不论何种处理 3 年内均表现出酸可提取态 Cu 含量增幅最大、可氧化态 Cu 含量降幅最大的特点.

### 3.3 不同畜禽粪与化肥配施对土壤中各形态 Cu 变化趋势的影响

随着土壤环境因子的改变,土壤中 Cu 的形态始终处在一个动态平衡中(Smith, 2009).一般认为:酸可提取态和可还原态为有效态,生物有效性高;可氧化态和残渣态为稳定态,生物有效性低

(Zheljazkov and Warman, 2004; Bacon and Davidson, 2008).

图 2 为不同处理 3 年内各形态 Cu 变化趋势图.由图可知,3 年内所有处理均呈现出:酸可提取态、残渣态 Cu 增加;可还原态、可氧化态 Cu 减少的规律.

3 年内所有处理的酸可提取态 Cu 增加趋势都较为明显.就不同处理而言, ZF、JF 处理增加趋势基本相同,且与 HF 处理相比增加幅度均也基本相同(14.82% ~ 22.98%).而 NF 处理则与 HF 处理变化趋势基本一致.同时,施肥的 4 种处理均比 CK 增幅明显,也就是说,不论是配施还是单施,都会导致土壤中酸可提取态 Cu 显著增加.就不同年份而言,不同处理 3 年内酸可提取态 Cu 增幅依次为:CK 处理: 0.57%、0.02%、0.01%; HF 处理: 1.27%、0.13%、0.22%; NF 处理: 1.23%、0.13%、0.24%; ZF 处理: 1.48%、0.06%、0.28%; JF 处理: 1.46%、0.12%、0.17%.由此可见,3 年内所有处理在第 1 年变化幅度最大,其次是第 3 年.

可还原态 Cu 3 年内所有处理均呈降低趋势.与 CK 相比,所有施肥处理的可还原态 Cu 均明显降低,也就是说,不论配施还是单施,均会导致土壤中可还原态 Cu 明显降低.而不同施肥处理间降低程度依次为 ZF > NF、HF > JF.这说明猪粪与化肥配施更显著地降低了土壤中的可还原态 Cu.就不同年份而言,不同处理 3 年内可还原态 Cu 降幅依次为:CK

处理: 1.91%、2.39%、2.22%; HF 处理: 9.04%、1.93%、2.44%; NF 处理: 9.65%、1.56%、1.54%; ZF 处理: 11.14%、1.86%、1.35%; JF 处理: 8.48%、

0.18%、1.03%.由此可见,3年内所有处理均在第1年出现最大降幅.

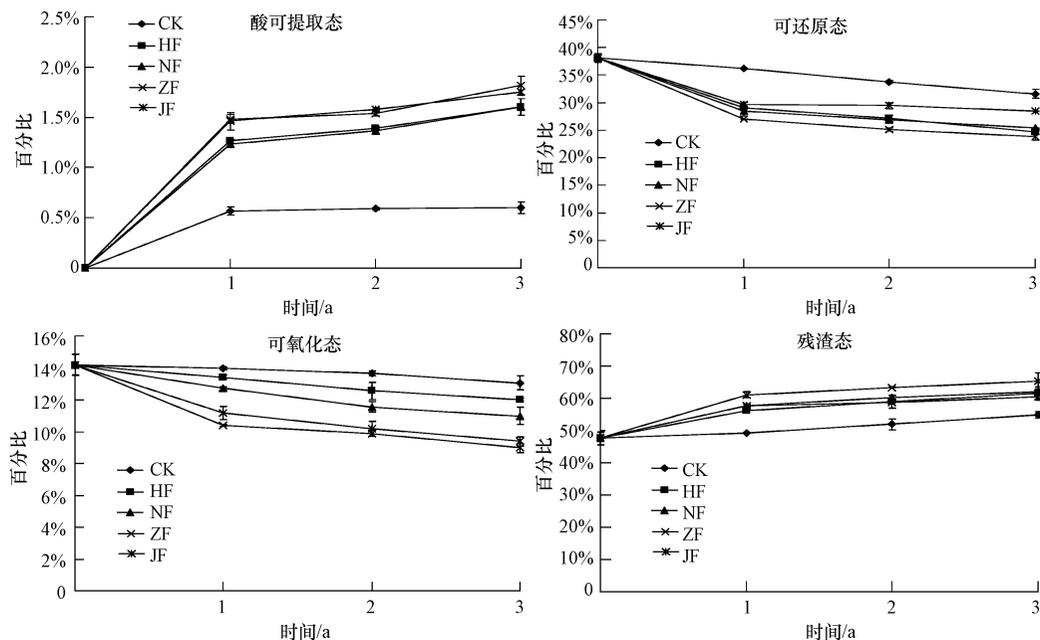


图2 不同处理对土壤中各形态Cu变化趋势的影响

Fig.2 Effects of different treatments on the trend changes of different fractions of Cu in soil

可氧化态Cu 3年内所有处理也均呈降低趋势.就不同处理而言,3年内可氧化态Cu降幅依次为ZF>JF>NF>HF>CK.由此可见,猪粪与化肥配施对土壤中可氧化态Cu降低程度最大,其次是鸡粪.而就不同年份而言,不同处理3年内可氧化态Cu降幅依次为:CK处理:0.23%、0.31%、0.60%;HF处理:0.77%、0.88%、0.53%;NF处理:1.48%、1.16%、0.57%;ZF处理:3.79%、0.52%、0.92%;JF处理:3.03%、1.00%、0.79%.由此可见,可氧化态Cu在第1年出现最大降幅.

残渣态Cu在3年内所有处理均呈现增加趋势.不同处理间对残渣态Cu的增加程度依次为:ZF>JF、NF、HF>CK.其中,JF、NF、HF3种处理增加程度基本一致.就不同年份而言,不同处理3年内残渣态Cu增幅依次为:CK处理:1.58%、2.68%、2.81%;HF处理:8.54%、2.69%、2.75%;NF处理:9.91%、2.59%、1.86%;ZF处理:13.45%、2.33%、1.99%;JF处理:10.05%、1.06%、1.64%.由此可见,3年内所有处理残渣态Cu在第1年出现最大增幅.

综上所述,不同畜禽粪与化肥配施均导致了土壤中酸可提取态、残渣态Cu增加,可还原态、可氧化态Cu降低.其中,以猪粪与化肥配施对Cu形态变

化趋势的影响最为显著,其次是鸡粪.就不同年份而言,4种形态的Cu基本都在第1年出现转化高峰.

### 3.4 不同畜禽粪与化肥配施后土壤Cu形态变化相关因素分析

现有研究已表明,土壤中Cu形态的变化跟土壤各项理化性质的变化息息相关.Walker等(2004)研究发现,土壤中Cu的形态与pH值有着显著地关系,一般随着土壤pH的升高,Cu的有效性降低.此外,土壤有机质和氧化物含量也是影响Cu形态变化的重要原因.由于Cu的电子云结构使其容易接受配体的电子而形成稳定的内层络合物,所以随有机肥进入土壤的有机物提供的—OH和—COOH与Cu具有很强的亲和力(Bhattacharyya *et al.*, 2006;陈世俭和胡霁堂,1995).也就是说,Cu与有机质具有及强的络合能力,故其形态变化与有机质含量间相关性显著.因此,本文根据以上结论对不同处理3年内土壤pH值和有机质变化情况进行了分析.

分析结果如图3所示.由图可知,畜禽粪与化肥配施导致了土壤pH值降低,且就年份变化而言,3年内所有处理pH值逐年递减.同时,不同畜禽粪与化肥配施还导致了土壤有机质的变化,变化规律依次为NF>ZF、CK>HF>JF.同时也呈现出3年内逐年

递减的趋势。

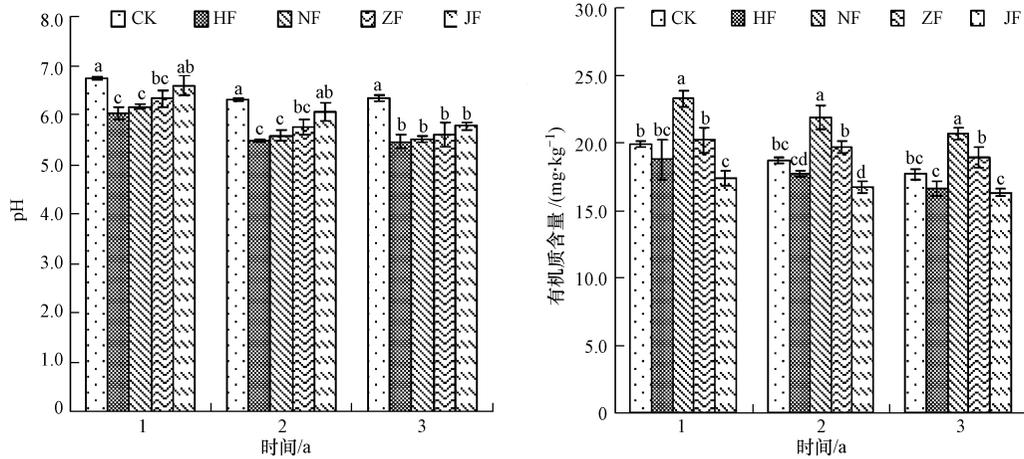


图3 不同处理对土壤 pH 和有机质含量的影响(图中字母 a~d 表示同一年份不同处理间存在显著性差异( $p < 0.05$ ))

Fig.3 Effects of different treatments on pH and organic matter contents in soil

本文针对以上结果对各形态 Cu 与 pH 值和有机质含量间相关性进行了分析.分析结果如表 3、表 4 所示.由表 3 可知,土壤 pH 值对 Cu 各形态的影响并不十分显著,但总体而言酸可提取态、残渣态 Cu 与 pH 呈负相关,可还原态、可氧化态 Cu 与 pH 呈正

相关.也就是说,随着 pH 的降低,酸可提取态、残渣态 Cu 增加,可还原态、可氧化态 Cu 减少.同时从表 3 不难看出,畜禽粪与化肥配施在一定程度上增加了土壤各形态 Cu 与 pH 值间的相关性,其中以鸡粪与化肥配施的增加效果最为显著.

表 3 pH 与各形态 Cu 的相关关系

Table 3 Relationship between pH and different fractions of Cu

形态	pH				
	CK	HF	NF	ZF	JF
酸可提取态	-0.9431	-0.8436	-0.8651	-0.8095	-0.9672 *
可还原态	0.8978	0.8834	0.9330	0.9808 *	0.8688
可氧化态	0.8020	0.9535 *	0.9795 *	0.9124	0.9959 **
残渣态	-0.8840	-0.9070	-0.9584 *	-0.9719 *	-0.9659 *

注: \*, \*\* 分别表示  $p < 0.05$  和  $p < 0.01$  的差异显著性水平.

由表 4 可以看出,土壤中各形态 Cu 与有机质含量间均有着显著的关系,其中,酸可提取态、残渣态 Cu 与有机质含量呈显著负相关,可还原态、可氧化态 Cu 与有机质含量呈显著正相关.由此可见,土

壤中 Cu 的形态受土壤有机质的影响比 pH 更为显著,这也印证了 Cu 与有机质具有亲和性这一结论.不同处理对 Cu 形态与有机质含量间的相关性没有明显影响.

表 4 有机质与 Cu 不同形态的相关关系

Table 4 Relationship between organic matter and different fractions of Cu

形态	有机质含量				
	CK	HF	NF	ZF	JF
酸可提取态	-0.9971 **	-0.9894 *	-0.9834 *	-0.9668 *	-0.9707 *
可还原态	0.9991 **	0.9978 **	0.9997 **	0.9851 *	0.8759
可氧化态	0.9747 *	0.9934 **	0.9902 **	0.9986 **	0.9971 **
残渣态	-0.9974 **	-0.9999 **	-0.9986 **	-0.9914 **	-0.9695 *

注: \*, \*\* 分别表示  $p < 0.05$  和  $p < 0.01$  的差异显著性水平.

#### 4 讨论 (Discussion)

本文通过培养试验研究了不同畜禽粪与化肥

配施对土壤 Cu 总量及形态 3 年内动态变化的影响.由以上研究结果可知,畜禽粪与化肥配施增加了土壤中 Cu 的总量,导致了土壤中各形态 Cu 含量增

加,使土壤中各形态 Cu 之间的变化趋势发生改变.

不同畜禽粪与化肥配施对土壤 Cu 总量的影响主要是由于:土壤中 Cu 的总量是由土壤中 Cu 的输入和输出决定的(谢忠雷等,2011),就本研究而言,输入的 Cu 含量直接决定土壤中 Cu 总量.也就是说,土壤中 Cu 的总量与施入的畜禽粪便本身 Cu 含量有着密切的关系.由表 1 可知,3 种畜禽粪中 Cu 含量由大到小依次为猪粪>鸡粪>牛粪,这就导致了土壤中 Cu 总量出现 ZF>JF>NF 的规律.

不同畜禽粪与化肥配施对土壤各形态 Cu 含量影响的原因,钟晓兰等(2009)解释为:土壤中各形态 Cu 含量与土壤中 Cu 的总量呈显著正相关关系.由表 2 可知,不同处理土壤中 Cu 总量呈 ZF>JF>NF、HF>CK 的顺序,这就导致了 ZF 处理显著增加了土壤中各形态 Cu 含量这一现象.而 NF 处理 Cu 总量就与 HF 处理相差无几,故其对土壤各形态 Cu 含量的影响也基本与 HF 处理相同.可以说,不同畜禽粪与化肥配施导致了土壤 Cu 总量的增加,这也必然导致了土壤中各形态 Cu 含量的增加.

不同畜禽粪与化肥配施对土壤中 Cu 形态的影响主要是由于:不同畜禽粪与化肥配施导致土壤各理化性质的改变,理化性质的改变直接影响了土壤中 Cu 的形态变化.在众多理化性质中,土壤 pH 值和有机质含量是影响 Cu 形态变化最为主要的因素.就本文而言,3 年内土壤 pH 值和有机质含量均呈降低趋势(pH 值降低主要是因为:经过 3 年的分解,有机物料在矿化过程中产生了  $\text{CO}_2$ ,在腐殖化过程中会产生有机酸,导致了土壤 pH 的降低(王意锟等,2010).有机质含量下降主要是因为:试验本身是一次性施肥,再无追肥,且 pH 的下降导致土壤中有有机质分解,最终导致有机质含量的下降).随着土壤 pH 值的降低,土壤酸性增强,还原性增加,这就导致了土壤中部分  $\text{Fe}^{3+}$  还原为  $\text{Fe}^{2+}$ ,氧化铁含量减少,氧化物结合态(可还原态)Cu 也随之减少(刘平等,2013).之前也有许多研究(Smolders *et al.*, 2009; Alva *et al.*, 2000)发现 pH 减少会导致土壤可交换态和酸可提取态 Cu 增加,氧化物结合态 Cu 减少.对于施用畜禽粪对土壤中 Cu 形态影响的原因,胡美玲等(2012)还解释说:畜禽有机肥中含有大量的有机质,可以提供丰富的—OH 和—COOH 官能团,不仅如此,畜禽有机肥中还包含难分解的有机物质及不易氧化的硫化物,从而增加了 Cu 的结合位点,使 Cu 形成不易溶解和难移动的稳定络合物(Smith *et al.*,

2008);另一方面,畜禽有机肥含大量的可溶性有机配合体,与 Cu 离子结合成复合物以后其溶解能力增强(Madrid *et al.*, 2007),这就解释了本文中土壤酸可提取态、残渣态 Cu 增加这一现象.从以上分析可以看出,土壤中 Cu 形态的变化不是单一因素变化产生的结果,是多种因素共同作用下的结果.

根据本文的研究结果不难看出,畜禽粪便与化肥配施虽在一定程度上增加了土壤酸可提取态 Cu 比例,但由于酸可提取态 Cu 占土壤中 Cu 总量的比例很小,增加后的酸可提取态 Cu 占总量比例仍不足 2%,所有这种增加效果对 Cu 有效性的影响并不大.而残渣态 Cu 占土壤中 Cu 总量的比例很大,畜禽粪与化肥配施导致了残渣态 Cu 增加,可还原态、可氧化态 Cu 的减少,这对土壤 Cu 有效性的影响是非常大的.也就是说,畜禽粪与化肥配施增加了土壤固持 Cu 的能力,降低了 Cu 的有效性.这对防治土壤 Cu 污染来说无疑是件好事.

## 5 结论(Conclusions)

1) 不同畜禽粪与化肥配施导致了土壤中 Cu 总量的增加,增加效果依次为:猪粪与化肥配施>鸡粪与化肥配施>牛粪与化肥配施、单施化肥.其中,猪粪与化肥配施显著增加了土壤中 Cu 的总量,与单施化肥相比增幅达到 85.0%~86.1%,而牛粪与化肥配施则与单施化肥基本相同.

2) 不同畜禽粪与化肥配施导致了土壤中各形态 Cu 含量增加,增加幅度依次为:猪粪与化肥配施>鸡粪与化肥配施>牛粪与化肥配施.其中,猪粪与化肥配施对各形态 Cu 含量的增加效果显著高于其它处理.

3) 不同畜禽粪与化肥配施均导致了土壤中酸可提取态、残渣态 Cu 增加,可还原态、可氧化态 Cu 减少.由于增加后的酸可提取态 Cu 占总量比例仍很小(不足 2%),所以酸可提取态 Cu 的增加对 Cu 整体有效性的影响不明显.而残渣态 Cu 的增加和可还原态、可氧化态 Cu 的减少都说明:畜禽粪与化肥配施降低了土壤中 Cu 的有效性,降低效果依次为:猪粪与化肥配施>鸡粪与化肥配施>牛粪与化肥配施.

4) 对于影响 Cu 形态变化的相关因素分析发现,各形态 Cu 与 pH 值间相关性不显著,但其与有机质含量间相关性极其显著.酸可提取态、残渣态 Cu 与有机质含量呈显著负相关,可还原态、可氧化态 Cu 与有机质含量呈显著正相关.此外,畜禽粪与

化肥配施增加了土壤中各形态 Cu 与 pH 值间的相关性,但对其与有机质含量间关系影响不大。

**责任作者简介:**吴景贵(1965—),男,博导,教授,主要从事土壤生境调控与资源循环利用研究. E-mail:wujingguiok@163.com.

#### 参考文献(References):

- Alva A K, Huang B, Paramasivam S. 2000. Soil pH affects copper fractionation and phytotoxicity[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 64(3): 955-962
- Bacon J R, Davidson C M. 2008. Is there a future for sequential chemical extraction? [J]. *The Analyst*, 133(1): 25-46
- Bhattacharyya P, Chakraborty A, Chakrabarti K, *et al.* 2006. Copper and zinc uptake by rice and accumulation in soil amended with municipal solid waste compost[J]. *Environmental Geology*, 49(7): 1046-1070
- Cang L, Wang Y J, Zhou D M, *et al.* 2004. Heavy metals pollution in poultry and livestock feeds and manures under intensive farming in Jiangsu Province, China[J]. *Journal of Environmental Science*, 16(3): 371-374
- 常红岩, 孙百晔, 刘春生. 2000. 植物铜素毒害研究进展[J]. *山东农业大学学报(自然科学版)*, 31(2): 227-230
- 陈世俭, 胡霁堂. 1995. 土壤铜形态及有机物质的影响[J]. *长江流域资源与环境*, 4(4): 365-371
- 韩晓凯, 高月, 娄翼来, 等. 2008. 长期施肥对黑土中 Cu、Cd 含量及其剖面分布的影响[J]. *安全与环境学报*, 8(3): 10-13
- 胡美玲, 关天霞, 何红波, 等. 2012. Cu 在黑土中形态特性分析及施用有机肥的影响[J]. *环境科学学报*, 32(9): 2189-2196
- 李双异, 刘赫, 汪景宽. 2010. 长期定位施肥对棕壤重金属含量及其有效性影响[J]. *农业环境科学学报*, 29(6): 1125-1129
- 李文庆, 张民, 束怀瑞, 等. 2011. 有机肥对土壤铜形态及其生物效应的影响[J]. *水土保持学报*, 25(2): 194-197
- 刘平, 王辉, 董元华, 等. 2013. 有机肥施用对土壤铜形态的影响研究[J]. *土壤*, 45(5): 910-917
- 刘文彰, 孙典兰. 1985. 铜对黄瓜幼苗生长及过氧化物酶和吡哆乙酸氧化酶活性的影响[J]. *植物生理学通讯*, 21(3): 22-24
- 刘小娟, 解静芳, 范仁俊, 等. 2010. 太原市污灌区土壤有效态铜锌和锰含量评价[J]. *农业环境科学学报*, 29(3): 506-509
- 鲁如坤. 2000. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京: 中国农业科技出版社
- Madrid F, López R, Cabrera F. 2007. Metal accumulation in soil after application of municipal solid waste compost under intensive farming conditions[J]. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 119(3/4): 249-256
- Nicholson F A, Chambers B J, Williams J R, *et al.* 1999. Heavy metal contents of livestock feeds and animal manures in England and Wales[J]. *Bioresource Technology*, 70(1): 23-31
- Petersen S O, Sommer S G, Béline F, *et al.* 2007. Recycling of livestock manure in a whole-farm perspective [J]. *Livestock Science*, 112(3): 180-191
- Rauret G, López-Sánchez J F, Sahuquillo A, *et al.* 1999. Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials [J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 1(1): 57-61
- 任顺荣, 邵玉翠, 高宝岩, 等. 2005. 长期定位施肥对土壤重金属含量的影响[J]. *水土保持学报*, 9(4): 96-99
- Smith S R, Benze K Z, Russ KA, *et al.* 2008. Investigation of the copper binding site and the role of histidine as a ligand in riboflavin binding protein[J]. *Inorganic Chemistry*, 47(15): 6867-6872
- Smith S R. 2009. A critical review of the bioavailability and impacts of heavy metals in municipal solid waste composts compared to sewage sludge[J]. *Environment International*, 35(1): 142-156
- Smolders E, Oorts K, Sprang P V, *et al.* 2009. Toxicity of trace metals in soil as affected by soil type and aging after contamination; Using calibrated bioavailability models to set ecological soil standards[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 28(8): 1633-1642
- Walker D J, Clemente R, Bernal M P. 2004. Contrasting effects of manure and compost on soil pH, heavy metal availability and growth of *Chenopodium album* L. in a soil contaminated by pyritic mine waste[J]. *Chemosphere*, 57(3): 215-224
- 王改玲, 李立科, 郝明德, 等. 2010. 长期定位施肥对土壤重金属含量的影响及环境评价[J]. *水土保持学报*, 24(3): 60-70
- 王意锃, 张焕朝, 郝秀珍, 等. 2010. 有机物料在重金属污染农田土壤修复中的应用研究[J]. *土壤通报*, 41(5): 1275-1280
- 吴二社, 张松林, 刘焕萍, 等. 2011. 农村畜禽养殖与土壤重金属污染[J]. *中国农学通报*, 7(3): 285-288
- Xi W D, Dong S, Yao Y S, *et al.* 2013. Research on biomass distribution in counties and comprehensive utilization layout of biomass energy in Jilin province [J]. *Meteorological and Environmental Research*, 4(1): 67-71
- 谢忠雷, 朱洪双, 李文艳, 等. 2011. 吉林省畜禽粪便自然堆放条件下粪便/土壤体系中 Cu、Zn 的分布规律[J]. *农业环境科学学报*, 30(11): 2279-2284
- 徐明岗, 武海雯, 刘景. 2010. 长期不同施肥下我国 3 种典型土壤重金属的累积特征[J]. *农业环境科学学报*, 29(12): 2319-2324
- 姚丽贤, 李国良, 党志, 等. 2008. 施用鸡粪和猪粪对 2 种土壤 As、Cu 和 Zn 有效性的影响[J]. *环境科学*, 29(9): 2592-2598
- 张朝阳, 彭平安, 宋建中, 等. 2012. 改进 BCR 法分析国家土壤标准物质中重金属化学形态 [J]. *生态环境学报*, 21(11): 1881-1884
- Zhang F S, Li Y X, Yang M, *et al.* 2011. Copper residue in animal manures and the potential pollution risk in northeast china [J]. *Journal of Resources and Ecology*, 2(1): 91-96
- Zheljzkov V D, Warman P R. 2004. Phytoavailability and fractionation of copper, manganese, and zinc in soil following application of two composts to four crops [J]. *Environmental Pollution*, 131(2): 187-195
- 钟晓兰, 周生路, 黄明丽, 等. 2009. 土壤重金属的形态分布特征及其影响因素[J]. *生态环境学报*, 18(4): 1266-1273