

DOI: 10.13671/j.hjkxxb.2015.0784

原梦云, 商和平, 李洋, 等. 2016. 畜禽粪便有机肥中 Cu、Zn 在水稻土中的有效性动态变化和形态归趋[J]. 环境科学学报, 36(7): 2613-2623

Yuan M Y, Shang H P, Li Y, et al. 2016. Dynamics of bioavailability and form change of copper and zinc in paddy soil with livestock and poultry manures [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 36(7): 2613-2623

畜禽粪便有机肥中 Cu、Zn 在水稻土中的有效性动态变化和形态归趋

原梦云, 商和平, 李洋, 张涛, 韩丽媛, 苏德纯*

中国农业大学资源与环境学院, 北京 100193

收稿日期: 2015-08-17 修回日期: 2015-12-03 录用日期: 2015-12-04

摘要:通过温室土壤培养试验,研究了不同畜禽粪便有机肥中 Cu、Zn 在水稻土中有效性动态变化过程和形态归趋,为科学评价畜禽粪便有机肥中重金属进入稻田后的生态风险提供理论依据.试验结果表明,施用畜禽粪便有机肥 12 个月后,水稻土 pH 提高了 0.4~0.9.施用鸡粪降低了水稻土中有效态 Cu 含量,而猪粪的施用增加了水稻土中有效态 Cu 含量.水稻土中有效态 Zn 含量随畜禽粪便有机肥施用量的增加而增加.与重金属无机盐相比,鸡粪处理中 Cu 的有效性低于等量无机盐处理,猪粪处理中 Cu、Zn 和鸡粪处理中 Zn 的有效性均与等量无机盐处理相同.形态归趋过程研究结果表明,畜禽粪便有机肥带入到水稻土中 Cu、Zn 的量较低时,Cu 在有机质结合态中有显著的积累,Zn 则在碳酸盐结合态中有显著的积累;带入的 Cu、Zn 的量较高时,Cu、Zn 在各个形态中均有积累;无机盐带入水稻土的 Cu、Zn 在交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态和有机结合态中均有积累.畜禽粪便有机肥带入的 Cu、Zn 积累在有机结合态中的量与等量无机盐处理无显著差异.培养 12 个月时,有机肥处理的交换态 Cu 含量均显著高于等量无机盐处理,表明畜禽粪便有机肥中 Cu 的潜在有效性更高.

关键词: 畜禽粪便; Cu; Zn; 形态归趋; 有效性; 水稻土

文章编号: 0253-2468(2016)07-2613-11 中图分类号: X171 文献标识码: A

Dynamics of bioavailability and form change of copper and zinc in paddy soil with livestock and poultry manures

YUAN Mengyun, SHANG Heping, LI Yang, ZHANG Tao, HAN Liyuan, SU Dechun*

College of Resource and Environment Sciences, China Agricultural University, Beijing 100193

Received 17 August 2015; received in revised form 3 December 2015; accepted 4 December 2015

Abstract: Soil incubation experiment was conducted to investigate the dynamics of bioavailability and form change of Cu and Zn in manure applied to soil. The results showed that, the pH value of paddy soil with livestock and poultry manure increased by 0.4~0.9 units after 12 months of livestock and poultry manure application. The contents of available Cu in paddy soil decreased after chicken manures application, but increased after pig manures application. The availability of Zn increased with increasing doses of livestock and poultry manure. The contents of available Cu in paddy soil that treated with chicken manures were lower than those with the equivalent inorganic Cu, while the contents of available Cu and Zn under pig manures treatment and available Zn under chicken manures treatment had no significant difference with equivalent inorganic treatment. Form change analysis showed that, when the contents of Cu and Zn in livestock and poultry manure were low, the main form of Cu accumulated in paddy soil was organic, while that of Zn was carbonate. However, when the contents were high, Cu and Zn could accumulate in all kinds of forms. There was no significant difference between the treatments of manures and inorganic salts in the contents of Cu and Zn. After 12 months of livestock and poultry manure application, the content of exchangeable Cu were higher than that of inorganic salt treatments, which indicated that the potential availability of Cu in livestock and poultry manures was higher than that in inorganic salt. The research results will provide a theory basis for a scientific ecological risk assessment regarding heavy metals into paddy soil.

Keywords: livestock and poultry manure; Cu; Zn; form change; bioavailability; paddy soil

基金项目: 国家自然科学基金(No.41271488);公益性行业(农业)科研专项(No.200903015)

Supported by the National Natural Science Foundation of China(No.41271488) and the Special Fund for Agro-scientific Research in the Public Interest (No.200903015)

作者简介: 原梦云(1992—),女,E-mail:15600660965@163.com; *通讯作者(责任作者),E-mail: dcsu@cau.edu.cn

Biography: YUAN Mengyun(1992—),female,E-mail:15600660965@163.com; *Corresponding author,E-mail: dcsu@cau.edu.cn

1 引言 (Introduction)

水稻是我国的主要粮食作物,种植面积占全国粮食作物的25%,我国有2/3以上的人以稻米为主食,并且消费人群的规模正在不断扩大(谢健,2011).稻田土壤重金属污染不仅会影响水稻的正常生长,还通过食物链进入人体,对人类的生命健康造成威胁.近年来,我国稻田土壤重金属污染问题日益突出,并引起了社会各界的广泛关注(徐加宽等,2007).有研究表明,我国农田土壤中重金属的重要来源之一为畜禽粪便有机肥的施用(Luo *et al.*, 2009).集约化和规模化的养殖方式产生了大量的畜禽粪便,2010年我国畜禽粪便产生总量约为22.35亿t(耿维等,2013).由于饲料添加剂的大量应用,使得畜禽粪便中重金属含量严重超标.对江苏省10个地区31个大型养殖场的饲料和畜禽粪便中14种金属元素含量调查发现,以Cu、Zn超标最为严重,其中,15%饲料样品和30%畜禽粪便样品Cu含量超过 $100 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,50%饲料样品和95%畜禽粪便样品Zn含量超过 $100 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (Cang *et al.*, 2004).有研究发现以鸡粪为原料生产的有机肥中Zn含量较高,以猪粪为原料生产的有机肥中Zn、Cu含量均较高(刘荣乐等,2005).这些重金属会随着畜禽粪便有机肥施用进入农田,长期定位试验表明,长期施用畜禽粪便造成重金属等有害物质在土壤中累积,且尤以Cu、Zn的含量上升显著(刘赫等,2009).控制畜禽粪便有机肥带入的重金属对稻田土壤的污染防治有重要意义.

大气沉降、矿区和生活污水灌溉及化肥的施用等也是土壤中重金属的重要来源,与畜禽粪便有机肥不同,这些途径进入到土壤中的主要是重金属无机盐(彭玉龙等,2014;张磊等,2006;周振民,2014).不同来源的外源重金属对土壤中重金属影响不同,研究表明,污水灌溉后导致土壤重金属交换态含量增加,残渣态含量则相应减少,增加了重金属迁移能力,进而加重其污染地下水的风险(刘小娟等,2010).而畜禽粪便有机肥中腐殖质结合态的Cu、Zn占50%~75%,腐殖质既可活化也可钝化重金属(卢丽兰等,2009; Garcia-Mina *et al.*, 2004).有研究表明,施有机肥使土壤Cu的氧化物结合态含量显著减少,有机结合态含量显著增加,土壤中Cu的活性态含量总体减少,Cu含量较高的有机肥施入土壤后,使土壤Cu的酸提取态和有机结合态

明显增加,增强了土壤Cu的活性(刘平等,2013).这些存在的矛盾可能与外源重金属的形态归趋过程有关.畜禽粪便有机肥施入土壤后随有机物在土壤中的逐步分解,有机肥中的重金属在土壤中的行为、与有机物结合的形态及生物有效性也会发生与重金属无机盐不同的变化.研究畜禽粪便有机肥中重金属在农田土壤中的形态归趋过程及生物有效性演变过程,明确不同畜禽粪便有机肥中重金属在水稻土中环境行为的变化动态,对科学确定水稻土由不同有机肥料带入的重金属负荷,客观评价畜禽粪便有机肥中重金属进入水稻田后的生态风险和环境质量标准制定有重要的指导意义.

因此,本文选用两种典型规模化养殖场畜禽粪便有机肥,研究有机肥中Cu、Zn在水稻土中有效性动态变化及形态归趋过程,并与等量Cu、Zn无机盐进行比较,以期合理确定稻田土壤由畜禽粪便有机肥带入的重金属负荷,了解畜禽粪便有机肥中重金属进入稻田后的生态风险及与其它来源重金属的差异提供理论依据.

2 材料与方法 (Materials and methods)

2.1 供试材料

供试水稻土取自湖南长沙县干杉乡($113^{\circ}12'00''\text{E}$, $28^{\circ}08'18''\text{N}$),土壤类型为红黄泥,土壤机械组成为:2~0.2 mm 粒径颗粒占4.99%,0.2~0.02 mm 粒径颗粒占28.57%,0.02~0.002 mm 粒径颗粒占37.69%,<0.002 mm 粒径颗粒占28.75%.试验用畜禽粪便有机肥采自河北石家庄集约化养殖场;土壤和堆沤腐熟后的畜禽粪便有机肥分别风干并过4 mm 筛备用.土壤和有机肥的基础理化性质及Cu、Zn含量见表1.

表1 供试土壤和有机肥料的基本化学性质和Cu、Zn含量
Table 1 Chemical properties and Cu and Zn concentrations of the soil and manure

材料	pH	有机质/ ($\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	Cu/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	Zn/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)
水稻土	6.00	33.3	32.6	114.0
鸡粪	7.12	312.9	106.6	4485.0
猪粪	8.60	317.7	236.0	522.0

2.2 试验方案

水稻土培养试验共设9个处理,分别为对照、施2%鸡粪(JF2%)、施5%鸡粪(JF5%)、施用与JF2%、JF5%含等量Cu、Zn的无机盐(JY2%、JY5%);施

2%猪粪(ZF2%)、施5%猪粪(ZF5%)、施用与ZF2%、ZF5%含等量Cu、Zn的无机盐(ZY2%、ZY5%)。每个处理3个重复,共27盆。土壤和有机肥分别风干并过4 mm筛,用无孔塑料盆在温室做连续12个月的培养试验,每盆装土2 kg,土壤和相应粪肥反复充分混合均匀后装盆,用 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 配置与2%、5%鸡粪和猪粪含等量Cu、Zn的无机盐溶液,无机盐溶液与土壤充分混匀后装盆。培养期间温室温度为15~25℃。培养过程保持淹水,水层厚度保持1 cm。分别在培养1、2、3、4、5、6、12个月时盆中纵向取样100 g,取样后再把盆中土充分混合继续培养。取出的土样晾晒并风干,分别过1 mm和0.149 mm筛备用。

2.3 pH测定方法

取过1 mm筛的培养1、2、3、4、5、6、12个月的土样测定土壤pH,测定方法采用去离子水浸提pH

计法(水土比2.5:1)。

2.4 土壤有效态重金属提取方法和重金属形态分级方法

土壤有效态Zn、Cu用 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ EDTA-2Na提取:称取过1 mm筛的培养1、2、3、4、5、6、12个月的10 g样品放于100 mL离心管,加入 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ EDTA-2Na(乙二胺四乙酸二钠盐)溶液50 mL,盖紧离心管盖子,置于振荡机上以 $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 往复振荡2 h。于离心机上以 $4000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心10 min,过滤,待测(鲁如坤, 2000)。

土壤中Zn、Cu形态分级采用改进的Tessier连续提取法:取过0.149 mm筛的培养1、6、12个月的土样,用改进Tessier连续提取法测定土壤中Cu、Zn的赋存形态。所用改进Tessier法(李非里等, 2005)提取过程见表2。残渣态用差减法计算。

表2 改进的Tessier连续提取法

Table 2 An improved Tessier sequential extraction method

组分名称	提取剂	操作条件
交换态	$1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ MgCl}_2$, pH=7.0	振荡1 h, 离心15 min ($4000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$), 过滤土液比1:8
碳酸盐结合态	$1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaOAc}$, pH=5.0用HOAC调节	振荡5 h, 离心15 min ($4000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$), 过滤土液比1:8
铁锰氧化物结合态	含 $0.04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ 的25%(体积比)HOAC溶液	加盖置于(96 ± 3)℃水浴中, 间隔搅拌6 h, 离心15 min ($4000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$), 过滤土液比1:15
有机结合态	$0.04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HNO}_3$, 30% H_2O_2 , 含 $3.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NH}_4\text{OAc}$ 的20%(体积比) HNO_3 溶液	置于(85 ± 3)℃水浴中, 间隔搅拌5 h, 离心15 min ($4000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$), 过滤, 土液比1:8
残渣态	差减法计算	全量减4种形态之和

2.5 土壤重金属含量测定方法

EDTA提取液中有效态Cu、Zn含量和连续提取法各步骤提取的各形态Cu、Zn含量用原子吸收光谱法(TAS-990 普析通用原子吸收分光光度仪)测定。土壤和有机肥中Cu、Zn全量测定时用国家标样做质量控制。

2.6 数据处理方法

数据用SAS v8软件,在 $p < 0.05$ 水平下进行统计分析。图表中数据均在 $p < 0.05$ 的置信水平下比较,以不同字母表示达到显著差异水平。用Excel软件绘图制表。

3 结果与分析(Results and analysis)

3.1 施用畜禽粪便有机肥后土壤pH的动态变化

pH是影响土壤重金属环境行为和生物有效性的重要因素。图1为施用不同量鸡粪(图1a)、猪粪(图1b)和对应等量的Cu、Zn无机盐后水稻土pH

随培养时间的动态变化。从图1中可以看出,与对照处理相比,在培养的12个月内,施用鸡粪、猪粪有机肥后,水稻土的pH升高,且随有机肥施用量的增加而升高。12个月后,施用鸡粪的水稻土pH分别增加了0.46、0.81,施用猪粪则分别增加了0.76和0.91,不同粪肥处理间差异不显著。施用等量无机盐的土壤pH则与对照处理相近。水稻土施用有机肥后pH升高,这一方面是由于有机肥本身的pH高于土壤pH;另外,有机粪肥的施用向土壤带入大量的盐基离子,增加了土壤溶液中的离子强度和阳离子交换量(Zhu *et al.*, 1991),这也会使土壤pH升高。有研究表明,施用畜禽粪便能显著提高水稻土pH,使弱酸性土壤表现为弱碱性(张金福, 2009)。大田试验也表明,长期施用鸡粪的水稻土pH升高(谢育平, 2006)。

从pH随培养时间的动态变化看,在培养的第2~3个月内,施用无机盐与对照处理的土壤pH均

下降,施用有机肥的处理则无明显降低.第3~4个月内,除与猪粪等量无机盐处理外,各处理土壤pH都急剧升高,表明土壤pH除受有机质的影响外,还是多种因素共同作用的结果.pH在培养初期降低的原因可能是土壤中有机质分解产生了大量的有机酸(Zorpas, 2008).随着有机质分解结束,有机酸被土壤中的微生物分解,并且土壤氨化作用也会产生 NH_3 ,这两个过程使得土壤pH迅速上升.第5个月时各处理土壤pH再次降低,这可能是由于氨化挥发作用减弱和硝化作用增强使有机质继续分解产生了低分子有机酸.有研究表明,有机氮分解矿化过程中产生 NH_3 、粪便加入土壤后微生物活动增强及粪便中有机阴离子置换羟基也能提高土壤pH(Dai *et al.*, 2004).施用与猪粪等量无机盐的土壤pH在第1~4个月内持续下降,第5、6个月持续上升,这可能是由于高用量的无机盐的施用使得土壤有机质分解过程延长.施用5%猪粪处理的土壤pH在第1~4个月内持续升高有可能是猪粪pH较高,抵消了有机质分解产生有机酸使得pH下降的过程.

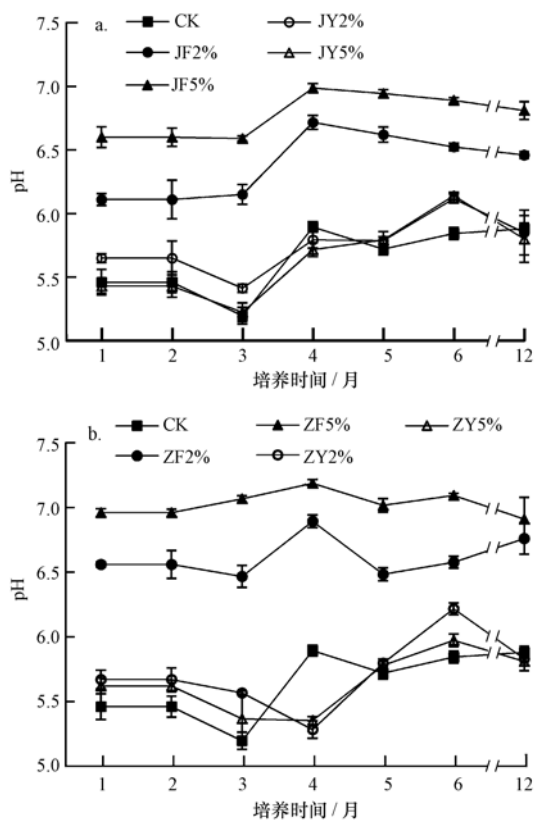


图1 施用不同量畜禽粪便和无机盐后水稻土土壤pH的动态变化(a.鸡粪和无机盐,b.猪粪和无机盐)

Fig.1 Dynamics of pH in paddy soil after application of different amounts of manure and inorganic salt

3.2 施用畜禽粪便有机肥后土壤有效态Cu、Zn含量动态变化

3.2.1 施用畜禽粪便有机肥后土壤有效态Cu含量的动态变化 图2为施用鸡粪和等量Cu无机盐(图2a)、猪粪和等量Cu无机盐(图2b)后水稻土中EDTA提取态Cu的含量随培养时间的动态变化.从图2a可以看出,施用鸡粪明显降低了水稻土中有效态Cu含量,施用量越高降低幅度越大,而施用与鸡粪等量Cu无机盐的处理水稻土中有效Cu含量与对照处理则无明显差异.这主要是鸡粪中高含量的有机质降低了Cu的有效性.有研究表明,有机质对Cu具有更强的亲和力,使得Cu更容易被吸附络合(Rodriguez-Rubio *et al.*, 2003).由于鸡粪中Cu含量较低,施用与鸡粪等量Cu无机盐处理并没有明显增加土壤中有效态Cu含量.与施用鸡粪不同,土壤中有效Cu含量随猪粪和等量Cu无机盐用量的增加而显著增加(图2b),这主要是因为猪粪中Cu的含量远高于鸡粪.另外,猪粪中的DTPA提取态Cu含量占全量的比例较高,达34.45%(黄国锋等, 2004).猪粪处理与对应的无机盐处理之间有效态

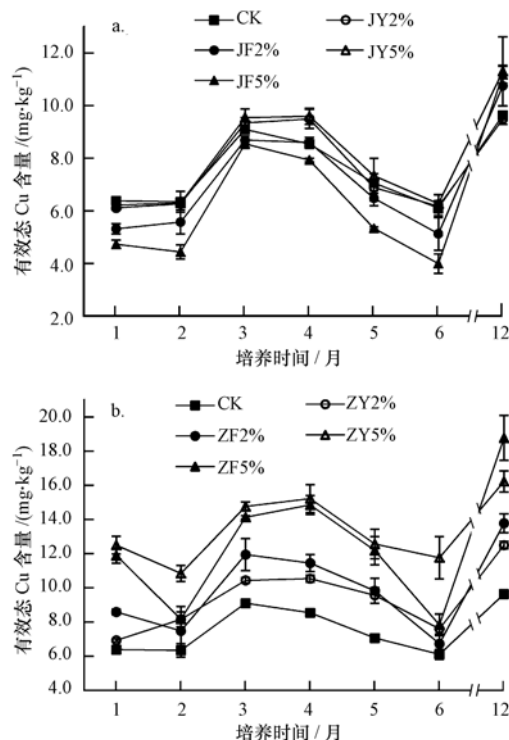


图2 施用不同量畜禽粪便和无机盐后水稻土土壤有效态Cu含量的动态变化(a.鸡粪和无机盐,b.猪粪和无机盐)

Fig.2 Dynamics of EDTA extractable Cu concentration in paddy soil after application of different amounts of manure and inorganic salt

Cu 含量无显著差异,表明猪粪和等量无机盐中的 Cu 具有相同的有效性。

从水稻土施用畜禽粪便有机肥后有效态 Cu 随培养时间的动态变化来看,在土壤培养的 12 个月内,各处理有效态 Cu 含量呈现上下波动性变化趋势。这种上下波动与土壤有机质年度内周转、pH、温度、土壤微生物活动有关,其中,有机质和 pH 是影响土壤 Cu 有效性的重要因素。大分子有机质对 Cu 的吸附作用是在培养的第 1~2 个月内水稻土中有效 Cu 含量降低的原因。第 2~3 个月内,各处理有效 Cu 含量急剧升高,第 3~4 个月内升高的幅度降低。从图 1 中可以看出,pH 在第 2~3 个月内呈降低的趋势,可能是在这一时段内有效 Cu 含量升高的主要原因。有研究表明,土壤中重金属有效性与 pH 呈负相关。第 3~4 个月内,大分子有机质分解的小分子有机质对 Cu 的活化作用能够在一定程度上抵消 pH 升高使得重金属活性降低的作用。有研究表明,小分子腐殖质可以增加 Cu、Zn 的有效性,而大分子的腐殖质通过与 Cu、Zn 形成稳定性很高的络合物,起钝化作用(Inaba *et al.*, 2005; 李剑超等, 2002)。施用畜禽粪便有机肥后的 12 个月内,有机质矿化与腐殖化动态直接和间接决定了土壤有效态 Cu 含量的动态变化。

3.2.2 施用畜禽粪便有机肥后土壤有效态 Zn 含量动态变化 图 3 为施用鸡粪和等量 Zn 无机盐(图 3a)、猪粪和等量 Zn 无机盐(图 3b)后水稻土 EDTA 提取态 Zn 含量的动态变化。从图 3 可以看出,与对照相比,施用鸡粪、猪粪及对应 Zn 无机盐后土壤中有效态 Zn 含量均显著提高,且随着施用量的增加而增加。但在土壤培养的整个过程中,鸡、猪粪处理和对应等量 Zn 无机盐处理之间土壤有效态 Zn 含量无明显差异,这表明两种有机肥中 Zn 在水稻土中的有效性与等量 Zn 无机盐相同。

从水稻土有效态 Zn 含量随培养时间的动态变化看,在土壤培养的 6 个月内,施用有机肥和对应无机盐后水稻土有效态 Zn 含量随培养时间变化与 Cu 基本一致。第 6~12 个月内各处理土壤有效 Zn 含量降低,与 Cu 相反,随着时间的延长,活性有机质的量减少,不同重金属与有机质的结合能力不同。研究表明,随粪肥腐解过程的进行,有机结合态的 Cu/Zn 比值升高,碳酸盐结合态的 Cu/Zn 比值降低,说明 Cu 与有机质的结合竞争强(卢丽兰等, 2008)。Cu 竞争结合活性有机质,并且 pH 在第 6~12 个月内降低

都使得 Cu 有效性升高。Zn 可能更多的形成碳酸盐结合态而活性降低。

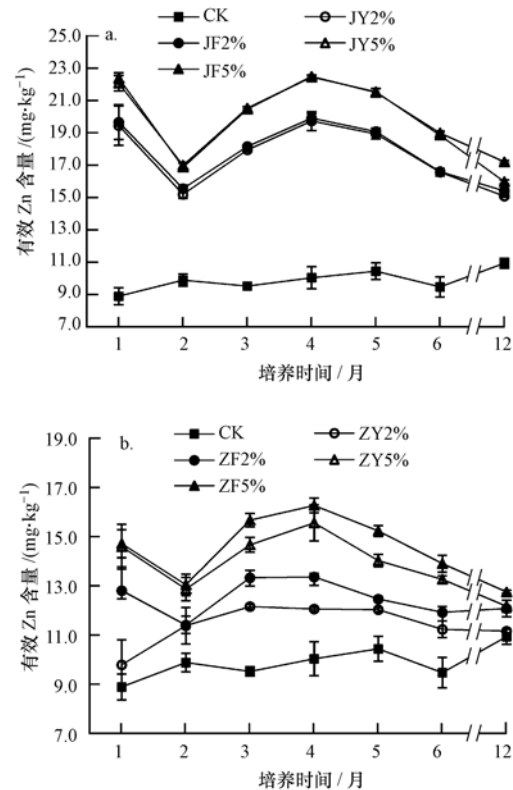


图 3 施用不同量畜禽粪便和无机盐后水稻土土壤有效态 Zn 含量的动态变化(a.鸡粪和无机盐,b.猪粪和无机盐)

Fig.3 Dynamics of EDTA extractable Zn concentration in paddy soil after application of different amounts of manure and inorganic salt

3.3 畜禽粪便有机肥中 Cu、Zn 在水稻土中的形态归趋过程

3.3.1 畜禽粪便有机肥中的 Cu 在水稻土中的赋存形态动态变化 表 3 为施用不同量鸡粪和等量 Cu 无机盐后不同时间段水稻土中各形态 Cu 含量和占土壤全 Cu 的质量分数。从表中可以看出,与对照相比,鸡粪处理显著增加了水稻土中有机结合态 Cu 的含量及比例,施用无机盐则显著增加了水稻土中交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态和有机质结合态 Cu 的含量及比例。表明培养初期,鸡粪带入的 Cu 主要以有机结合态的形式存在,无机盐带入的 Cu 则以交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态和有机结合态的形式存在。第 12 个月时,鸡粪处理的交换态 Cu 含量显著高于对照,无机盐处理与对照无显著差异,交换态 Cu 含量是有效态 Cu 含量的直接来源,这表明鸡粪具有更高的潜在有效性。

随鸡粪施用量的增加,交换态和有机结合态 Cu 含量显著升高,铁锰氧化物结合态 Cu 和有机质结合态 Cu 含量在无机盐处理的不同剂量处理间差异显著.鸡粪处理的交换态、碳酸盐结合态和铁锰氧化物结合态 Cu 含量显著低于等量无机盐处理,有机质结合态 Cu 含量与无机盐处理则无显著差异.各处理交换态、碳酸盐结合态 Cu 含量及占全 Cu 的比例

在第 1~6 个月升高,在第 6~12 个月时降低,第 12 个月时含量也低于培养初期.铁锰氧化物结合态 Cu 含量及比例不断降低,有机质结合态 Cu 含量及占全 Cu 的比例升高,各处理残渣态 Cu 含量及占全 Cu 的比例先升高、后降低,第 12 个月时的含量略低于培养初期.从形态归趋来说,各处理水稻土中的 Cu 主要由其它形态向有机结合态转化.

表 3 鸡粪和无机盐带入土壤中的 Cu 在水稻土中的赋存形态变化

Table 3 Change of Cu form in paddy soil after application of chicken manure and inorganic salt

Cu 形态	处理	1 个月		6 个月		12 个月	
		含量/(mg·kg ⁻¹)	比例	含量/(mg·kg ⁻¹)	比例	含量/(mg·kg ⁻¹)	比例
交换态	CK	0.36±0.05 ^a	1.10%	0.11±0.06 ^d	0.34%	0.19±0.00 ^c	0.56%
	JF2%	0.26±0.08 ^b	0.76%	0.18±0.00 ^c	0.53%	0.22±0.00 ^b	0.66%
	JF5%	0.26±0.00 ^b	0.72%	0.41±0.06 ^b	1.13%	0.29±0.03 ^a	0.62%
	JY2%	0.39±0.05 ^a	1.14%	0.48±0.00 ^{ba}	1.32%	0.21±0.02 ^{cb}	0.79%
	JY5%	0.39±0.05 ^a	1.07%	0.58±0.10 ^a	1.60%	0.20±0.02 ^{cb}	0.54%
碳酸盐结合态	CK	0.64±0.03 ^b	1.96%	0.14±0.02 ^b	0.43%	0.30±0.00 ^b	0.93%
	JF2%	0.70±0.03 ^b	2.05%	0.19±0.01 ^b	0.56%	0.35±0.04 ^{ba}	1.03%
	JF5%	0.69±0.03 ^b	1.90%	0.22±0.04 ^b	0.61%	0.25±0.05 ^b	1.03%
	JY2%	0.90±0.06 ^a	2.64%	0.56±0.17 ^a	1.64%	0.35±0.04 ^{ba}	0.69%
	JY5%	0.92±0.07 ^a	2.53%	0.67±0.16 ^a	1.85%	0.45±0.13 ^a	1.25%
铁锰氧化物结合态	CK	2.18±0.26 ^b	6.69%	1.69±0.16 ^c	5.18%	1.50±0.10 ^c	4.60%
	JF2%	2.01±0.08 ^b	5.90%	1.83±0.26 ^c	5.37%	1.28±0.16 ^c	3.76%
	JF5%	1.83±0.08 ^b	5.04%	1.66±0.07 ^c	4.57%	1.18±0.09 ^c	5.84%
	JY2%	2.84±0.14 ^a	8.33%	2.23±0.27 ^b	6.54%	1.99±0.24 ^b	3.53%
	JY5%	3.10±0.57 ^a	8.54%	3.29±0.06 ^a	9.06%	2.85±0.34 ^a	7.85%
有机结合态	CK	2.29±0.54 ^c	7.02%	3.12±0.22 ^c	9.57%	4.61±0.04 ^d	14.14%
	JF2%	3.39±0.57 ^b	10.40%	4.63±0.39 ^b	13.59%	5.55±0.17 ^c	16.29%
	JF5%	3.56±0.00 ^b	9.81%	5.38±0.16 ^a	14.82%	7.11±0.44 ^b	17.84%
	JY2%	3.83±0.34 ^{ba}	11.24%	4.51±0.04 ^b	13.23%	6.08±0.15 ^c	19.59%
	JY5%	4.50±0.17 ^a	12.40%	5.80±0.28 ^a	15.98%	7.83±0.47 ^a	21.57%
残渣态	CK	27.13	83.22%	29.21	80.46%	26.00	79.76%
	JF2%	27.57	80.89%	30.76	79.96%	26.67	78.27%
	JF5%	29.96	82.53%	32.91	78.87%	25.45	74.67%
	JY2%	26.12	76.64%	29.72	77.26%	27.37	75.40%
	JY5%	27.39	75.45%	29.84	71.52%	24.97	68.79%

注:同一列中,相同培养时间下同一形态间比较,无相同字母表示差异显著($p<0.05$),下同.

表 4 为施用不同量猪粪和等量 Cu 无机盐后不同时间段水稻土中各形态 Cu 含量和占土壤全 Cu 的质量分数.从表中可以看出,第 12 个月时,与猪粪等量的无机盐处理的交换态 Cu 含量与对照相比没有显著的积累,且显著低于猪粪处理,这与鸡粪处理相同.整个培养期间,随猪粪和等量无机盐施用量的增加,水稻土中交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态和有机质结合态 Cu 的含量及占全 Cu 的

比例显著增加,且无机盐处理的碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态 Cu 含量显著高于猪粪处理,有机质结合态 Cu 含量与猪粪处理无显著差异.这可能是由于猪粪中 Cu 的含量很高,施用猪粪和等量无机盐后,Cu 在各个形态中均累积.残渣态 Cu 含量与对照相比变化不大.随着时间的延长,水稻土中 Cu 主要向有机结合态转化.

表 4 猪粪和无机盐带入土壤中的 Cu 在土壤中的赋存形态变化
Table 4 Change of Cu form in paddy soil after application of pig manure and inorganic salt in paddy soil

Cu 形态	处理	1 个月		6 个月		12 个月	
		含量/(mg·kg ⁻¹)	比例	含量/(mg·kg ⁻¹)	比例	含量/(mg·kg ⁻¹)	比例
交换态	CK	0.36±0.05 ^d	1.10%	0.11±0.06 ^c	0.34%	0.18±0.00 ^c	0.56%
	ZF2%	0.52±0.09 ^c	1.53%	0.28±0.10 ^b	0.86%	0.36±0.00 ^b	0.98%
	ZF5%	0.72±0.05 ^b	1.98%	0.54±0.06 ^a	1.26%	0.58±0.03 ^a	0.25%
	ZY2%	0.54±0.08 ^c	1.58%	0.44±0.12 ^a	1.20%	0.09±0.04 ^d	1.35%
	ZY5%	0.87±0.05 ^a	2.40%	0.51±0.06 ^a	1.19%	0.18±0.04 ^c	0.42%
碳酸盐结合态	CK	0.64±0.03 ^c	1.96%	0.14±0.02 ^d	0.43%	0.30±0.00 ^d	0.93%
	ZF2%	1.03±0.10 ^b	3.02%	1.15±0.02 ^c	3.14%	0.78±0.04 ^c	2.12%
	ZF5%	1.14±0.12 ^{ba}	3.14%	1.42±0.18 ^b	3.32%	1.05±0.15 ^b	2.19%
	ZY2%	0.74±0.06 ^c	2.17%	1.28±0.09 ^{eb}	3.49%	0.80±0.09 ^c	2.45%
	ZY5%	1.22±0.07 ^a	3.36%	2.05±0.05 ^a	4.79%	1.20±0.00 ^a	2.81%
铁锰氧化物结合态	CK	2.18±0.26 ^c	6.69%	1.69±0.16 ^d	5.18%	1.50±0.10 ^d	4.60%
	ZF2%	2.85±0.08 ^d	8.36%	2.68±0.06 ^c	7.31%	2.53±0.42 ^c	6.90%
	ZF5%	3.98±0.39 ^b	10.96%	3.66±0.38 ^b	8.56%	3.50±0.50 ^b	7.34%
	ZY2%	3.51±0.07 ^c	9.67%	2.63±0.21 ^c	7.17%	2.69±0.10 ^c	8.18%
	ZY5%	4.81±0.27 ^a	13.25%	4.75±0.09 ^a	11.11%	4.37±0.58 ^a	10.22%
有机结合态	CK	2.29±0.54 ^c	7.02%	3.12±0.22 ^d	9.57%	4.61±0.04 ^c	14.14%
	ZF2%	3.89±0.45 ^b	11.41%	5.99±0.18 ^c	16.34%	7.77±0.56 ^b	21.19%
	ZF5%	5.96±0.21 ^a	16.42%	9.63±0.63 ^a	22.52%	11.21±0.94 ^a	20.75%
	ZY2%	4.35±0.13 ^b	12.76%	5.63±0.15 ^c	15.35%	7.61±0.12 ^b	26.19%
	ZY5%	6.47±0.52 ^a	17.82%	8.1±0.11 ^b	18.94%	10.51±0.80 ^a	24.55%
残渣态	CK	27.13	83.22%	27.54	84.48%	26.00	79.76%
	ZF2%	28.38	77.39%	26.53	72.36%	25.23	68.81%
	ZF5%	30.97	72.41%	27.52	64.34%	25.47	69.47%
	ZY2%	28.03	76.44%	26.69	72.78%	26.44	61.83%
	ZY5%	29.40	68.74%	27.36	63.97%	26.52	62.00%

3.3.2 畜禽粪便有机肥中的 Zn 在水稻土中的赋存形态动态变化 表 5 为施用不同量鸡粪和等量 Zn 无机盐后不同时间段水稻土中各形态 Zn 的含量及占土壤全 Zn 的质量分数。从中可以看出,施用鸡粪和等量无机盐显著增加了土壤中交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态和有机结合态 Zn 的含量及占全 Zn 的比例。各处理残渣态 Zn 的含量也远高于对照处理,这与鸡粪中含有大量的 Zn 有关,表明鸡粪和无机盐带入的 Zn 在各个形态都有积累。

除施用鸡粪的交换态 Zn 含量在不同用量间没有显著差异外,其余各形态 Zn 随施用鸡粪和等量无机盐量的增加而显著增加。这表明外源重金属含量是影响重金属形态分布的重要因素。施用鸡粪的交换态 Zn 含量显著低于等量无机盐处理,碳酸盐

结合态 Zn 含量显著高于等量无机盐处理,而铁锰氧化物结合态和有机质结合态 Zn 含量在鸡粪和等量无机盐处理之间无显著差异,残渣态含量及占全 Zn 的比例在两种处理间相近。有研究表明,重金属的交换态、碳酸盐结合态对 pH 变化最为敏感,pH 的升高有利于碳酸盐结合态 Zn 的生成,而交换态 Zn 含量降低,畜禽粪便的施入使得水稻土 pH 升高可能是出现上述结果的原因(Sauve *et al.*, 1998)。随培养时间延长,有机质结合态和残渣态 Zn 含量及占全 Zn 的比例升高,碳酸盐结合态和铁锰氧化物结合态 Zn 含量及占全 Zn 的比例降低,交换态 Zn 也低于培养初期。各处理水稻土中 Zn 主要向有机结合态和残渣态转化。

表 5 鸡粪和无机盐带入土壤中的 Zn 在土壤中的赋存形态变化

Table 5 Change of Zn form in paddy soil after application of chicken manure and inorganic salt

Cu 形态	处理	1 个月		6 个月		12 个月	
		含量/(mg·kg ⁻¹)	比例	含量/(mg·kg ⁻¹)	比例	含量/(mg·kg ⁻¹)	比例
交换态	CK	3.36±0.54 ^d	2.95%	1.69±0.16 ^c	1.48%	0.87±0.27 ^c	0.76%
	JF2%	11.03±1.44 ^c	5.48%	2.48±0.36 ^c	1.23%	5.72±2.08 ^b	2.84%
	JF5%	11.72±0.59 ^c	3.52%	2.93±0.09 ^c	0.88%	4.69±0.14 ^b	1.41%
	JY2%	18.81±0.92 ^b	9.34%	7.03±0.86 ^b	3.49%	5.67±1.19 ^b	2.82%
	JY5%	28.62±0.32 ^a	8.61%	18.13±0.39 ^a	5.45%	11.71±0.34 ^a	3.51%
碳酸盐结合态	CK	3.99±0.31 ^c	3.50%	6.32±0.36 ^c	5.54%	4.65±0.41 ^c	4.08%
	JF2%	22.17±0.32 ^c	11.01%	19.41±0.23 ^b	9.64%	14.22±0.04 ^c	7.05%
	JF5%	28.68±0.98 ^a	8.62%	22.88±0.44 ^a	6.88%	16.82±0.14 ^a	5.05%
	JY2%	17.55±0.46 ^d	8.71%	19.04±0.46 ^b	9.45%	12.42±0.28 ^d	6.16%
	JY5%	25.32±0.54 ^b	7.61%	22.56±0.28 ^a	6.78%	15.43±0.11 ^b	4.63%
铁锰氧化物结合态	CK	16.81±0.68 ^c	14.75%	21.71±2.20 ^c	19.04%	14.81±0.73 ^b	13.00%
	JF2%	40.72±1.66 ^b	20.22%	34.01±0.80 ^b	16.89%	25.72±2.30 ^a	12.80%
	JF5%	52.37±0.44 ^a	15.75%	39.83±0.74 ^a	11.98%	27.33±1.86 ^a	8.21%
	JY2%	40.21±0.58 ^b	19.96%	33.32±1.33 ^b	16.54%	26.12±2.25 ^a	13.00%
有机结合态	CK	2.87±0.63 ^d	2.52%	4.13±0.22 ^d	3.62%	4.76±0.32 ^c	4.18%
	JF2%	5.69±1.16 ^c	2.82%	7.33±0.20 ^b	3.64%	7.36±0.55 ^b	3.65%
	JF5%	7.11±0.33 ^c	2.14%	9.54±0.27 ^a	2.87%	9.76±0.29 ^a	2.93%
	JY2%	6.71±0.93 ^{cb}	3.33%	6.62±0.42 ^c	3.29%	7.23±0.14 ^b	3.59%
残渣态	CK	86.97	76.29%	80.15	70.31%	88.92	78.00%
	JF2%	121.81	60.48%	138.19	68.61%	148.44	73.70%
	JF5%	232.67	69.97%	257.37	77.39%	281.15	84.54%
	JY2%	118.14	58.65%	135.41	67.23%	142.87	70.93%
JY5%	218.70	65.76%	243.81	73.32%	266.95	80.27%	

表 6 为施用不同量猪粪和等量 Zn 无机盐后不同时间段土壤中各形态 Zn 的含量及占土壤中全 Zn 的质量分数.从表中可以看出,与对照相比,猪粪处理的碳酸盐结合态 Zn 含量显著升高,在高用量猪粪处理时,铁锰氧化物结合态 Zn 含量也显著升高.施用猪粪的交换态 Zn 含量显著低于等量无机盐处理,碳酸盐结合态 Zn 含量显著高于等量无机盐处理.猪粪处理与等量无机盐各处理碳酸盐结合态

Zn、铁锰氧化物结合态 Zn 含量及占全 Zn 的比例在培养的第 1~6 个月升高,第 6~12 个月降低;残渣态 Zn 含量和占全 Zn 的比例先降低、后升高,交换态 Zn 含量及占全 Zn 的比例降低,有机质结合态 Zn 含量及占全 Zn 的比例持续升高.表明在培养 6 个月时,各处理水稻土中 Zn 主要向碳酸盐结合态和铁锰氧化物结合态转化,培养的第 6~12 个月时,向有机质结合态、残渣态转化.

表 6 猪粪和无机盐带入土壤中的 Zn 在土壤中的赋存形态变化

Table 6 Change of Zn form in paddy soil after application of pig manure and inorganic salt

Cu 形态	处理	1 个月		6 个月		12 个月	
		含量/(mg·kg ⁻¹)	比例	含量/(mg·kg ⁻¹)	比例	含量/(mg·kg ⁻¹)	比例
交换态	CK	3.36±0.54 ^{dc}	2.95%	1.69±0.16 ^b	1.48%	0.87±0.27 ^{bc}	0.76%
	ZF2%	3.55±0.42 ^c	2.91%	0.54±0.25 ^c	0.44%	0.76±0.34 ^{bc}	0.62%
	ZF5%	2.61±0.050 ^d	1.94%	0.19±0.06 ^c	0.14%	0.42±0.22 ^c	1.05%
	ZY2%	6.45±0.57 ^b	5.28%	1.39±0.10 ^b	1.14%	1.41±0.76 ^{ba}	0.35%
	ZY5%	9.93±0.32 ^a	7.39%	3.23±0.41 ^a	2.40%	1.82±0.57 ^a	1.35%

续表6

Cu 形态	处理	1 个月		6 个月		12 个月	
		含量/(mg·kg ⁻¹)	比例	含量/(mg·kg ⁻¹)	比例	含量/(mg·kg ⁻¹)	比例
碳酸盐结合态	CK	3.99±0.31 ^e	3.50%	6.32±0.36 ^d	5.54%	4.65±0.41 ^d	4.08%
	ZF2%	6.88±0.17 ^c	5.63%	13.02±1.80 ^b	10.66%	8.56±1.15 ^b	7.01%
	ZF5%	11.24±0.09 ^a	8.36%	15.37±0.15 ^a	11.44%	10.51±0.45 ^a	4.96%
	ZY2%	5.51±0.31 ^d	4.51%	10.60±0.82 ^c	8.68%	6.67±0.72 ^c	8.60%
	ZY5%	8.25±0.360 ^b	6.14%	12.45±0.30 ^b	9.26%	8.53±0.64 ^b	6.35%
铁锰氧化物结合态	CK	16.81±0.68 ^d	14.75%	21.71±2.20 ^{cb}	19.04%	14.80±0.73 ^c	12.98%
	ZF2%	17.69±0.66 ^d	14.48%	23.13±0.52 ^b	18.93%	17.78±0.54 ^b	14.57%
	ZF5%	21.62±0.27 ^b	16.09%	25.33±0.33 ^a	18.85%	19.49±0.25 ^a	12.80%
	ZY2%	19.66±0.18 ^c	16.09%	20.97±0.73 ^c	17.17%	17.21±0.23 ^b	15.96%
	ZY5%	24.04±0.59 ^a	17.89%	25.51±0.33 ^a	18.98%	19.58±1.32 ^a	14.58%
有机结合态	CK	2.87±0.63 ^c	2.52%	4.03±0.22 ^b	3.54%	4.76±0.32 ^b	4.18%
	ZF2%	3.57±0.23 ^{bc}	2.92%	4.10±0.20 ^b	3.36%	5.03±0.12 ^{ba}	4.12%
	ZF5%	4.22±0.56 ^{ba}	3.14%	4.67±0.97 ^{ba}	3.47%	4.70±0.37 ^b	3.69%
	ZY2%	3.86±0.10 ^{ba}	3.16%	4.08±0.21 ^b	3.34%	4.96±0.06 ^{ba}	3.85%
	ZY5%	4.44±0.47 ^a	3.30%	5.18±0.25 ^a	3.85%	5.22±0.25 ^a	3.88%
残渣态	CK	86.97	76.29%	80.25	70.39%	88.92	78.00%
	ZF2%	90.47	74.06%	81.37	66.61%	90.01	73.68%
	ZF5%	94.71	70.47%	88.84	66.10%	104.16	77.50%
	ZY2%	86.68	70.96%	85.12	69.68%	87.04	71.25%
	ZY5%	87.74	65.28%	88.03	65.50%	99.23	73.83%

4 讨论 (Discussion)

本文通过温室土壤培养试验,研究了施用畜禽粪便后水稻土中 Cu、Zn 的有效性变化和形态归趋。重金属有效态是在土壤中较活跃的形态,其含量决定了生物有效性及环境风险,比重金属全量更能反映污染物对作物的危害程度(雷鸣等, 2005)。畜禽粪便作为重金属的重要来源,也向水稻土中带入了大量的有机质。一方面畜禽粪便中的有机质使得水稻土 pH 升高,由弱酸性变为弱碱性,增加了固相有机质对 Cu、Zn 的吸附;另一方面,有机质中腐殖酸的官能团能释放出 H⁺ 而带负电荷,在吸附重金属的同时也参与了与土壤离子的交换反应,因此,能增加土壤中重金属有效态的含量(关天霞等, 2011)。本研究中施用鸡粪的水稻土中 Cu 有效性显著低于等量 Cu 无机盐处理,这主要是因为施用鸡粪提高了水稻土的 pH 和带入的有机质对 Cu 的吸附作用使得土壤 Cu 有效性降低。但大多数情况下,这两种作用相互抵消,有机质对重金属活性的影响可能并不显著(Burgos *et al.*, 2006; Brazauskienė *et al.*, 2008)。本研究也表明,施用鸡粪的水稻土中 Zn 和猪粪处理的 Cu、Zn 有效性与等量 Zn 无机盐处理均无显著差异。这种研究结果的差异是由于重金属有效

性除与有机质相关外,还与土壤中重金属种类、含量水平等有关。pH 也是影响重金属有效性最重要的因素之一,且 pH 与重金属有效性呈显著的负相关关系已经被很多研究证实。本研究中,在培养的第 2~3 个月中,各处理有效 Cu、Zn 含量随 pH 的降低而升高。但在整个培养过程中,水稻土中 Cu、Zn 有效态含量随时间的动态变化与 pH 并没有表现出明显的负相关,这是因为在本试验条件下,pH 变化对重金属有效性的影响被抵消,外源 Cu、Zn 的有效性及其有机质的分解矿化对 Cu、Zn 有效性影响可能占主导地位。

畜禽粪便有机肥是通过影响水稻土中重金属的形态分布,从而对重金属的有效性产生影响。外源重金属进入土壤后,各种形态就会在土壤固相之间重新分配(Kashem *et al.*, 2004)。本研究中,培养初期,由鸡粪带入到水稻土中的 Cu 主要以有机结合态的形式存在,猪粪带入到水稻土中的 Zn 主要以碳酸盐结合态的形式存在,由猪粪带入到水稻土中的 Cu 和鸡粪带入到土壤中的 Zn 在各种形态中都有积累。表明不同来源外源重金属对水稻土中重金属形态影响不同。本试验中猪粪中的 Cu 含量远高于鸡粪,鸡粪中的 Zn 含量远高于猪粪是产生上述结果的主要原因。另外,Cu 与有机质结合能力强,竞争

结合有机质, Zn 就形成碳酸盐结合态稳定存在, 这是由不同重金属的性质决定的, 在本文中也证实了这一点. 本研究还表明, 畜禽粪便有机肥处理的水稻土中的碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态 Cu 的和交换态 Zn 的量显著低于等量无机盐处理, 碳酸盐结合态 Zn 的量显著高于对应等量无机盐处理. 这种差异是由于畜禽粪便中有超过 70% 的 Cu、Zn 分别以有机结合态、铁锰氧化物结合态和残渣态的形式存在(董占荣等, 2008; 刘秋萌等, 2013), 活性组分较无机盐低很多, 且有机肥向水稻土中带入的有机质也会影响 Cu、Zn 的形态分布. 有研究表明, 猪粪和鸡粪中 Cu 主要以有机结合态和残渣态存在(李艾芬等, 2009; Miller *et al.*, 1986), 这是施用有机肥后处理的碳酸盐结合态和铁锰氧化物结合态 Cu 含量较低的原因; 而 Zn 则主要以氧化物结合态和碳酸盐结合态的形式存在, 但添加畜禽粪便提高了水稻土的 pH, 有利于碳酸盐结合态 Zn 的生成, 以及有机质与氧化物竞争结合重金属 Zn(高文文等, 2010), 减少氧化物结合态的含量, 使得碳酸盐结合态 Zn 含量较无机盐高. 施用畜禽粪便和等量无机盐培养 12 个月后, 畜禽粪便和无机盐带入到水稻土的 Cu、Zn 主要由其他形态向有机结合态转化, 且与等量无机盐处理转化的量无显著差异, 鸡粪和 Zn 无机盐带入的 Zn 还向残渣态转化. 外源重金属进入水稻土后, 整体形态分布向更稳定的方向发展(Curiel *et al.*, 2004; 卢丽兰等, 2009), 这是重金属老化过程的作用(MeLaughlin, 2001). 莫争等(2009)的研究也表明, 外源可溶性重金属进入稻田土壤后, 先进入交换态和碳酸盐结合态, 随后向铁锰氧化结合态和有机结合态转化, 最终都向有机结合态转化, 水稻田里的重金属主要是在铁锰氧化态、有机态和残渣态间进行积累. 室内试验也表明畜禽粪便进入土壤后, 各形态 Cu 含量及分配系数均有变换, 随着时间的延长, 交换态和碳酸盐结合态 Cu 含量明显下降, 达到显著水平($p < 0.05$), 残渣态和铁锰氧化物结合态含量总体呈现上升的趋势(张健, 2011). 综上所述, 外源重金属进入水稻土中的重新分配受到重金属来源、含量水平、重金属种类、有机质及培养时间等的影响.

5 结论(Conclusions)

1) 施用畜禽粪便有机肥增加了水稻土 pH. 施用鸡粪降低了水稻土中有效态 Cu 含量, 施用猪粪增

加了水稻土中有效态 Cu 含量. 水稻土中有效 Zn 含量随畜禽粪便有机肥施用量的增加而增加. 鸡粪中 Cu 的有效性低于等量无机盐处理, 猪粪中 Cu、Zn 的有效性和鸡粪中 Zn 的有效性与等量无机盐处理相同.

2) 畜禽粪便有机肥带入到水稻土中 Cu、Zn 的量较低时, Cu 在有机质结合态中有显著的积累, Zn 则在碳酸盐结合态中有显著的积累; 带入的 Cu、Zn 的量较高时, Cu、Zn 在各个形态中均有积累; 无机盐带入水稻土的 Cu、Zn 在交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态和有机结合态中均有积累.

3) 整个培养期间, 畜禽粪便有机肥处理的碳酸盐结合态 Cu、铁锰氧化物结合态 Cu 含量及交换态 Zn 含量均低于等量无机盐处理, 碳酸盐结合态 Zn 含量显著高于等量无机盐处理; 有机结合态 Cu、Zn 与无机盐处理差异不显著. 培养 12 个月时, 畜禽粪便有机肥处理的交换态 Cu 含量均显著高于等量无机盐处理, 表明畜禽粪便有机肥中 Cu 的潜在有效性更高.

责任作者简介: 苏德纯, 男, 教授, 主要从事农田土壤重金属污染治理与修复研究. E-mail: dcsu@cau.edu.cn.

参考文献(References):

- Brazauskienė D, Paulauskas V, Sabienė N. 2008. Speciation of Zn, Cu, and Pb in the soil depending on soil texture and fertilization with sewage sludge compost[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 8(3):184-192
- Burgos P, Madejon E, Perez-De-Mora A, *et al.* 2006. Spatial variability of the chemical characteristics of a trace-contaminated soil before and after remediation[J]. *Geoderma*, 136(1/2):475
- 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
- Curiel T J, Coukos G, Zou L H, *et al.* 2004. Specific recruitment of regulatory T cells in ovarian carcinoma fosters immune privilege and predicts reduced survival[J]. *Nature Medicine*, 10(9):942-949
- Dai J, Becquer T, Rouiller J H, *et al.* 2004. Influence of heavy metals on C and N mineralisation and microbial biomass in Zn-, Pb-, Cu-, and Cd-contaminated soils[J]. *Applied Soil Ecology*, 25(2):99-109
- 董占荣, 陈一定, 林咸永, 等. 2008. 杭州市郊规模化养殖场猪粪的重金属含量及其形态[J]. *浙江农业学报*, 20(1):35-39
- Garcia-Mina J M, Antolin M C, Sanchez-Diaz M. 2004. Metal-humic complexes and plant micronutrient uptake: a study based on different plant species cultivated in diverse soil types[J]. *Plant and Soil*, 258(1):57-68
- 高文文, 刘景双, 王洋. 2010. 有机质对冻融黑土重金属 Zn 赋存形态的影响[J]. *中国生态农业学报*, 18(1):147-151

- 耿维, 胡林, 崔建宇, 等. 2013. 中国区域畜禽粪便能源潜力及总量控制研究[J]. 农业工程学报, 29(1): 171-179
- 关天霞, 何红波, 张旭东, 等. 2011. 土壤中重金属元素形态分析方法及形态分布的影响因素[J]. 土壤通报, (2): 503-512
- 黄国锋, 张振钿, 钟流举, 等. 2004. 重金属在猪粪堆肥过程中的化学变化[J]. 中国环境科学, 24(1): 95-100
- Inaba S, Takenaka C. 2005. Effects of dissolved organic matter on toxicity and bioavailability of copper for lettuce sprouts [J]. Environment International, 31(4): 603-608
- Kashem M A, Singh B R. 2004. Transformations in solid phase species of metals as affected by flooding and organic matter[J]. Communications in Soil Science and Plant Analysis, 35(9/10): 1435-1456
- 雷鸣, 廖柏寒, 曾清如, 等. 2005. 两种污染土壤中重金属 Pb Cd Zn 的 EDTA 萃取及形态变化 [J]. 农业环境科学学报, 24(6): 1233-1237
- 李非里, 刘丛强, 宋照亮. 2005. 土壤中重金属形态的化学分析综述 [J]. 中国环境监测, 21(4): 21-27
- 李剑超, 王果. 2002. 有机物料影响下土壤溶液铜形态及其有效性研究[J]. 农业环境保护, 21(3): 197-200
- 李艾芬, 章明奎. 2009. 规模化养殖场鸡粪营养物质和污染元素的组成特点[J]. 生态与农村环境学报, 25(02): 64-67
- 刘赫, 李双异, 汪景宽. 2009. 长期施用有机肥对棕壤中主要重金属积累的影响[J]. 生态环境学报, 18(6): 2177-2182
- 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
- 刘秋萌, 徐楠楠, 谢忠雷, 等. 2013. 不同类型畜禽粪便 Zn 的形态分布及冻融作用对畜禽粪便 Zn 活性的影响[J]. 农业环境科学学报, 32(8): 1664-1669
- 刘荣乐, 李书田, 王秀斌, 等. 2005. 我国商品有机肥料和有机废弃物中重金属的含量状况与分析[J]. 农业环境科学学报, 24(2): 392-397
- 刘小娟, 解静芳, 范仁俊, 等. 2010. 太原市污灌区土壤有效态铜和锰含量评价[J]. 农业环境科学学报, 29(3): 506-509
- 卢丽兰, 王旭东. 2008. 粪肥中铜锌的形态分布及其竞争研究[J]. 农业环境科学学报, 27(5): 2064-2068
- 卢丽兰, 王旭东, 尚浩博, 等. 2009. 鸡粪腐解过程不同溶解性腐殖物质结合形态锌的动态 [J]. 植物营养与肥料学报, 15(5): 1202-1209
- 卢丽兰, 王旭东, 王虎, 等. 2009. 鸡粪腐解过程中不同溶性腐殖质结合铜的变化[J]. 环境科学学报, 29(5): 980-987
- 鲁如坤. 2000. 土壤农化分析方法 [M]. 北京: 中国农业科技出版社. 231-233
- Luo L, Ma Y, Zhang S, et al. 2009. An inventory of trace element inputs to agricultural soils in China [J]. Journal of Environmental Management, 90(8): 2524-2530
- MeLaughlin M J. 2001. Ageing of metals in soils changes bioavailability [J]. Environmental Risk Assessment, 4: 1-6
- Miller W P, Martens D C, Zelazny L W, et al. 1986. Forms of solid-phase copper in copper-enriched swine manure [J]. Journal of Environmental Quality, 15(1): 69-72
- 莫争, 王春霞, 陈琴, 等. 2002. 重金属 Cu Pb Zn Cr Cd 在土壤中的形态分布和转化. 农业环境保护, 21(1): 9-12
- 彭玉龙, 王永敏, 覃蔡清, 等. 2014. 重庆主城区降水中重金属的分布特征及其沉降量 [J]. 环境科学, 35(7): 2490-2496
- Rodriguez-Rubio P, Morillo E, Madrid L, et al. 2003. Retention of copper by a calcareous soil and its textural fractions: influence of amendment with two agroindustrial residues [J]. European journal of Soil Science, 54(2): 401-409
- Sauve S, McBride M, Hendershot W. 1998. Soil solution speciation of lead (II): Effects of organic matter and pH [J]. Soil science society of America Journal, 62(3): 618-621
- 谢健. 2011. GB1354—2009《大米》国家标准的修订及实施指南 [J]. 粮食与饲料工业, 12(5): 9-23
- 谢育平. 2006. 施用畜禽粪便稻田土壤氮磷养分迁移特征的研究 [D]. 保定: 河北农业大学. 75
- 徐加宽, 严贞, 袁玲花, 等. 2007. 稻米重金属污染的农艺治理途径及其研究进展 [J]. 江苏农业科学, (5): 220-226
- 张健. 2011. 畜禽粪便源环境风险物质在土壤中的变化特征研究 [D]. 沈阳: 沈阳农业大学. 131
- 张金福. 2009. 施用鸡粪和化肥对稻麦轮作农田土壤肥力和氮磷迁移的影响 [D]. 南京: 南京农业大学. 87
- 张磊, 宋凤斌, 崔良. 2006. 化肥施用对土壤中重金属生物有效性的影响研究 [J]. 生态农业学报, 14(4): 122-125
- 周振民. 2010. 污水灌溉重金属在农田土壤中的运移分布规律研究 [J]. 灌溉排水学报, 29(6): 76-78
- Zhu Y N, Berry D F, Martens D C. 1991. Copper availability in 2 soils amended with 11 annual applications of copper-enriched hog manure [J]. Communication in Soil Science and Plant Analysis, 22(7/8): 769-783
- Zorpas A A, Loizidou M. 2008. Sawdust and natural zeolite as a bulking agent for improving quality of a composting product from anaerobically stabilized sewage sludge [J]. Bioresource Technology, 99(16): 7545-7552