

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

刘秋萌¹, 徐楠楠¹, 谢忠雷^{1*}, 陆文龙^{1,2}, 李文卓¹

(1. 吉林大学环境与资源学院, 长春 130012; 2. 吉林化工学院环境与生物工程学院, 吉林 132022)

摘要: 畜禽粪便中重金属的活性与形态分布密切相关, 冻融作用可通过影响畜禽粪便理化性质而影响粪便中重金属的形态分布和活性, 进而影响畜禽粪便中重金属的环境效应。通过实验室模拟, 研究了不同养殖场的鸡粪、猪粪和牛粪中重金属 Zn 的形态分布规律, 以及冻融作用对鸡粪、猪粪和牛粪中重金属 Zn 活性的影响。结果表明: 不同采样点鸡、猪、牛粪中 Zn 的平均含量分别为 225.07、334.00、214.19 mg·kg⁻¹, Zn 的含量高低顺序为猪粪>鸡粪>牛粪; 未经冻融处理的 3 种类型粪便 Zn 的形态分布规律为残渣态>有机结合态>铁锰氧化物结合态>碳酸盐结合态、可交换态。残渣态与有机结合态之和占粪便中 Zn 总量的 90%以上, 而碳酸盐结合态与可交换态之和所占比例不足 10%; 冻融处理后, 不同类型粪便中 Zn 的可交换态与碳酸盐结合态含量显著增加, 冻融作用增加了畜禽粪便中重金属 Zn 的活性。

关键词: 畜禽粪便; 锌; 冻融作用; 形态分布; 活性

中图分类号: X142 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2013)08-1664-06 doi:10.11654/jaes.2013.08.025

Form Distribution of Zn in Livestock and Poultry and Influence of Freezing and Thawing on Activity of Zn in Livestock and Poultry Mature

LIU Qiu-meng¹, XU Nan-nan¹, XIE Zhong-lei^{1*}, LU Wen-long^{1,2}, LI Wen-zhuo¹

(1. College of Environment and Resource, Jilin University, Changchun 130012, China; 2. College of Environment and Biological Engineering, Jilin Institute of Chemical Technology, Jilin 132022, China)

Abstract: With the development of poultry breeding and increasing of heavy metal such as Zn additive amount in feed, heavy metals in animal manures have become the considering resource of heavy metals in soils. The active of heavy metals in animal manures is related closely to its forms and moreover may be affected by freezing and thawing through changing the properties of animal manures. Therefore, there will be of the significance to study the form distribution of heavy metals in livestock and poultry manures under no freezing and thawing and effect of freezing and thawing on activity of Zn in livestock and poultry matures by the laboratory simulation for rightly assessing the pollution effect of Zn in livestock and poultry matures. The results showed that: the contents of Zn in the manure of chicken, pig and cow were 225.07 mg·kg⁻¹, 334.00 mg·kg⁻¹ and 214.19 mg·kg⁻¹, respectively, the order of Zn contents in the manures were pig>chicken>cow; according the average concentrations of each fraction in the total contents of Zn in the manures, the form distribution of Zn in the livestock and poultry manures was residual>organic>Fe-Mn oxides>carbonate or exchangeable under no freezing and thawing, the percentage of residual combined with organic was over 90% and the percentage of carbonate combined with exchangeable was far lesser than 10%; the contents of both of carbonate and exchangeable increased significantly after freezing and thawing manures, it indicated that freezing and thawing improved the activity of Zn in livestock and poultry manures.

Keywords: livestock and poultry manure; zinc; freezing and thawing; form distribution; activity

收稿日期: 2013-04-20

基金项目: 吉林省科技发展规划项目(201105012); 吉林省人才开发基金资助项目

作者简介: 刘秋萌(1988—), 女, 辽宁盘锦人, 硕士研究生, 主要研究方向为环境污染与控制化学。E-mail: liuqiumeng0818@163.com

* 通信作者: 谢忠雷 E-mail: xiezl@jlu.edu.cn

由于高含量重金属添加剂饲料的大量使用,导致规模化养殖场畜禽粪便中重金属含量很高^[1-5],通过畜禽粪便的堆放或土地利用可能造成土壤或地下水的重金属污染。前期工作发现,吉林省规模化养殖场畜禽粪便中重金属 Zn 含量也很高,且畜禽粪便在堆放过程中重金属有从粪便向粪底土迁移的趋势^[6]。冻融过程作为我国北方地区特别是东北地区常见的气候现象,对土壤中重金属的迁移转化具有一定影响^[7],也可能对畜禽粪便中重金属的存在形态产生影响,进而影响畜禽粪便中重金属的活性和迁移能力。有关施肥或堆肥过程对畜禽粪便重金属存在形态的影响研究较多^[8-11],但冻融过程对畜禽粪便重金属存在形态的影响研究鲜见报道。本文拟通过规模化养殖场自然堆放的畜禽粪便采样,研究未冻融畜禽粪便中重金属 Zn 的形态分布规律,通过实验室模拟冻融过程,初步探讨冻融作用对不同类型畜禽粪便中重金属 Zn 活性的影响。

1 材料与方法

1.1 样品的采集与制备

畜禽粪便样品分别采自吉林省东、中、西部 3 个地区的鸡粪、猪粪、牛粪共 12 个样品。东部采自延边地区(样品代号 YJ,区域范围 42°45'39"~43°00'36"N, 129°24'06"~129°25'21"E),中部采自长春地区(样品代号 CC,区域范围 43°36'00"~43°43'52"N, 125°21'56"~125°41'40"E;样品代号 WS,区域范围 44°31'38"~44°31'56"N, 124°54'37"~125°00'38"E),西部采自白城地区(样品代号 BC,区域范围 45°49'59"~45°56'26"N, 123°11'23"~123°36'20"E)。畜禽粪便样品于实验室自然风干,剔除杂质,分别研磨过 2 mm 和 0.25 mm 筛于塑料密封袋中保存备用。

1.2 畜禽粪便样品的冻融及 pH 测定方法

取适量过 2 mm 筛的畜禽粪便样品于塑料密封袋中,根据自然堆放粪便的含水量加入适量水润湿粪便样品,将样品分成两部分,一部分于冰箱中 10 ℃保存 7 d,另一部分于冰柜中-20 ℃冷冻 7 d,然后于冰箱中 0~10 ℃条件下解冻 7 d。上述样品自然风干,研磨过 0.25 mm 筛于塑料密封袋中保存备用。采用 pH 玻璃电极法分别测定未冻融处理(以 T1 表示)、10 ℃温度处理(以 T2 表示)和-20 ℃冻融处理(以 T3 表示)的不同类型畜禽粪便 pH,结果见表 1。

1.3 畜禽粪便中重金属总量的测定

重金属总量采用浓硝酸-高氯酸消化法:精确称

表 1 不同类型畜禽粪便冻融前后的 pH

Table 1 The values of pH of the animal manure under the condition with and without freezing and thawing

采样点	鸡粪			猪粪			牛粪		
	T1	T2	T3	T1	T2	T3	T1	T2	T3
CC	7.75	7.53	7.07	7.54	7.50	7.29	7.45	7.20	7.05
WS	8.01	7.65	7.56	7.29	7.35	7.31	7.73	7.33	7.10
YJ	7.78	6.53	6.25	8.40	7.50	7.42	7.86	7.69	7.18
BC	8.42	7.76	7.50	7.42	7.38	7.22	7.40	7.10	6.50

取过 0.25 mm 筛的畜禽粪便样品 0.500 g 于 50 mL 小烧杯中,加入 5.0 mL 浓硝酸,静置过夜,于电热板上慢慢加热至样品分解完全,再加 2.0 mL 高氯酸,高温加热至白烟冒尽,稍冷后用 0.5% 的稀硝酸分若干次洗入 50 mL 容量瓶中,定容,过滤,上清液保存于塑料瓶中,采用原子吸收光谱法测定 Zn 含量。

1.4 畜禽粪便中重金属的形态分析

采用 Tessier 等人提出的五步连续提取法,将畜禽粪便中的重金属 Zn 分为可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机结合态和残渣态^[12]。一般认为,粪便中重金属的交换态对植物是直接有效的形态,同时也具有较大的淋溶率,对环境污染的风险也较大^[13]。碳酸盐结合态也具有较大的活性,其活性主要受 pH 的影响^[14],当 pH 下降时,碳酸盐态重金属会溶解出来成为活性的金属离子。因此,将上述五步连续提取法获得的粪便中可交换态 Zn 和碳酸盐结合态 Zn 作为活性态 Zn,研究未冻融处理(T1)、10 ℃温度处理(T2)和-20 ℃冻融处理(T3)条件下不同类型畜禽粪便中重金属 Zn 的活性。所有提取液中的 Zn 含量均采用原子吸收光谱法测定。

1.5 分析质量控制

所用试剂均为分析纯,所有结果均为平行样测定结果的平均值。锌的加标回收率 95.6%~103.5%,相对标准偏差≤4.3%。

2 结果与分析

2.1 不同类型畜禽粪便重金属 Zn 的含量

图 1 是 4 个采样点不同畜禽粪便中 Zn 的含量。由图 1 可见,不同采样点不同类型粪便 Zn 的含量有一定差异。鸡粪 Zn 的含量 162.52~276.03 mg·kg⁻¹,均值 225.07 mg·kg⁻¹;猪粪 Zn 的含量 193.68~455.80 mg·kg⁻¹,均值 334.00 mg·kg⁻¹;牛粪 Zn 的含量 154.23~309.93 mg·kg⁻¹,均值 214.19 mg·kg⁻¹。以平均值计,猪粪中 Zn 的含量显著高于鸡粪和牛粪。

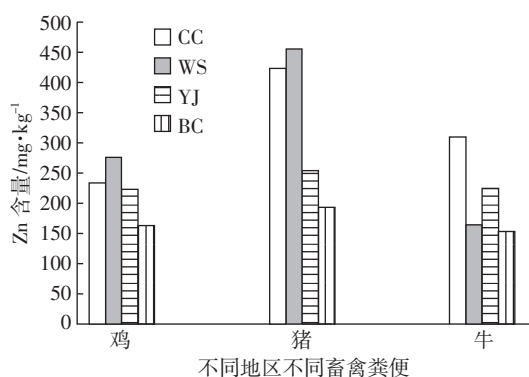


图1 不同畜禽粪便中重金属 Zn 的含量

Figure 1 The content of Zn in livestock and poultry manures

2.2 不同畜禽粪便重金属 Zn 的形态分布

图2~图4是不同采样点鸡粪、猪粪和牛粪中重金属 Zn 的形态分布。由图2可见,鸡粪中不同形态 Zn 占粪便中 Zn 总量的质量分数为:可交换态 2.5%~3.7%(均值 3.0%),碳酸盐结合态 2.1%~5.1%(均值 3.0%),铁锰氧化物结合态 2.7%~4.7%(均值 3.7%),有机结合态 4.9%~36.7%(均值 14.5%),残渣态 54.0%~87.2%(均值 75.8%)。由图3可见,猪粪中不同形态 Zn 占粪便中 Zn 总量的质量分数为:可交换态 1.2%~4.1%(均值 2.5%),碳酸盐结合态 0.5%~2.1%(均值 1.3%),铁锰氧化物结合态 2.1%~3.6%(均值 3.1%),有机结合态 3.5%~37.3%(均值 20.7%),残渣态 53.1%~89.5%(均值 72.4%)。由图4可见,牛粪中不同形态 Zn 占粪便中 Zn 总量的质量分数为:可交换态 1.0%~3.5%(均值 2.5%),碳酸盐结合态 1.4%~3.1%(均值 2.0%),铁锰氧化物结合态 3.9%~7.8%(均值 5.9%),有机结合态 11.1%~49.0%(均值 26.1%),残渣态 38.5%~80.4%(均值 63.5%)。

上述3种类型粪便中 Zn 的形态分布规律均为残渣态>有机结合态>铁锰氧化物结合态>碳酸盐结合态、可交换态。有机结合态和残渣态之和占粪便中 Zn 总量的90%以上,而活性较大的碳酸盐结合态和可交换态 Zn 在粪便总量中所占比例不足10%。由此可见,未经冻融过程的粪便中 Zn 的活性很低。

2.3 冻融作用对畜禽粪便 Zn 活性的影响

2.3.1 冻融作用对畜禽粪便中可交换态 Zn 的影响

图5~图7是与未冻融处理(T1)相比,经10℃(T2)和-20℃(T3)冻融处理后鸡粪、猪粪和牛粪中可交换态 Zn 的含量变化。由图5~图7可见,经10℃处理后,鸡粪中可交换态 Zn 的含量增加 2.26~16.88 mg·kg⁻¹,均值 8.22 mg·kg⁻¹;猪粪中可交换态 Zn 的含

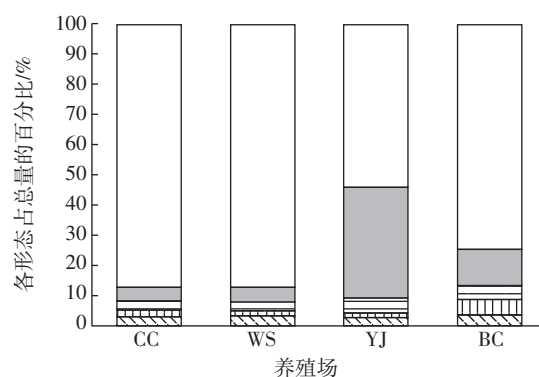


图2 不同养殖场鸡粪中 Zn 的形态分布

Figure 2 The form distribution of Zn in chicken manure

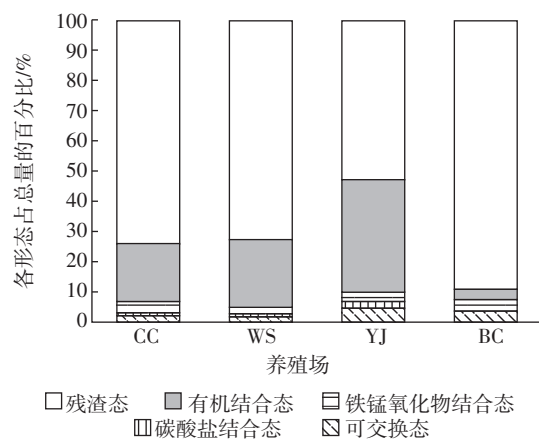


图3 不同养殖场猪粪中 Zn 的形态分布

Figure 3 The form distribution of Zn in pig manure

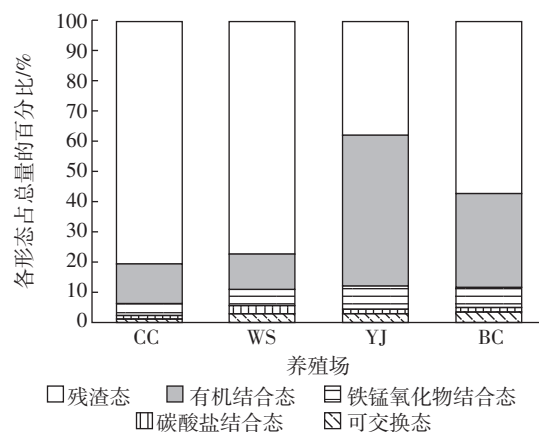


图4 不同养殖场牛粪中 Zn 的形态分布

Figure 4 The form distribution of Zn in cow manure

量增加 5.73~15.73 mg·kg⁻¹,均值 9.00 mg·kg⁻¹;牛粪中可交换态 Zn 的含量增加 3.75~17.33 mg·kg⁻¹,均值 8.74 mg·kg⁻¹。经-20℃冻融处理后,鸡粪中可交换态 Zn 的含量增加 3.26~12.26 mg·kg⁻¹,均值 8.95 mg·kg⁻¹;

猪粪中可交换态 Zn 的含量增加 8.86~14.13 mg·kg⁻¹, 均值 11.01 mg·kg⁻¹; 牛粪中可交换态 Zn 的含量增加 4.75~11.56 mg·kg⁻¹, 均值 8.52 mg·kg⁻¹。上述结果说明, 经冻融作用后粪便中 Zn 的其他形态向可交换态转化, 使粪便中可交换态 Zn 的含量显著增加。

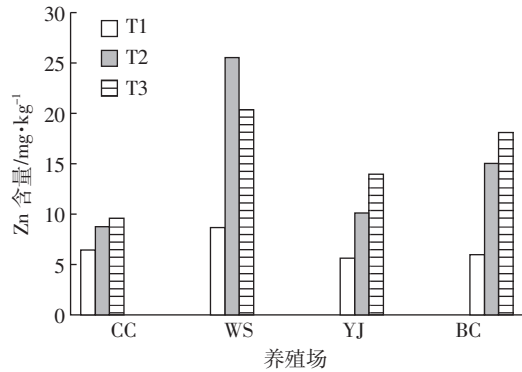


图 5 冻融作用对鸡粪中可交换态 Zn 含量的影响

Figure 5 Effect of freezing and thawing on the content of exchangeable-Zn in chicken manure

2.3.2 冻融作用对不同类型粪便碳酸盐结合态 Zn 的影响

图 8~图 10 是与未冻融处理(T1)相比, 经 10 ℃ (T2)和-20 ℃(T3)冻融处理后鸡粪、猪粪和牛粪中碳酸盐结合态 Zn 的含量变化。由图 8~图 10 可见, 经 10

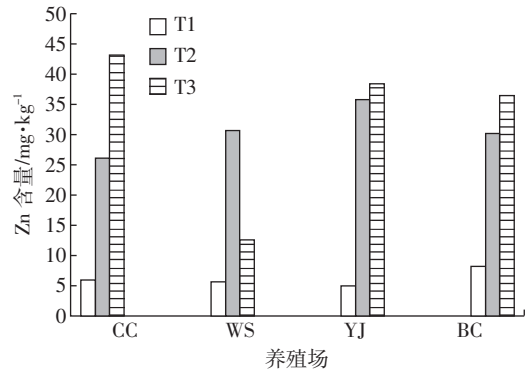


图 8 冻融作用对鸡粪碳酸盐结合态 Zn 含量的影响

Figure 8 Effect of freezing and thawing on the content of carbonate-Zn in chicken manure

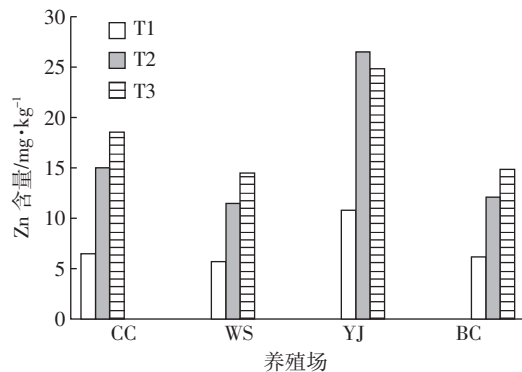


图 6 冻融作用对猪粪中可交换态 Zn 含量的影响

Figure 6 Effect of freezing and thawing on the content of exchangeable-Zn in pig manure

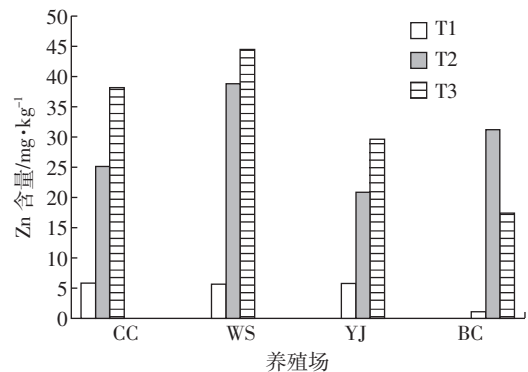


图 9 冻融作用对猪粪碳酸盐结合态 Zn 含量的影响

Figure 9 Effect of freezing and thawing on the content of carbonate-Zn in pig manure

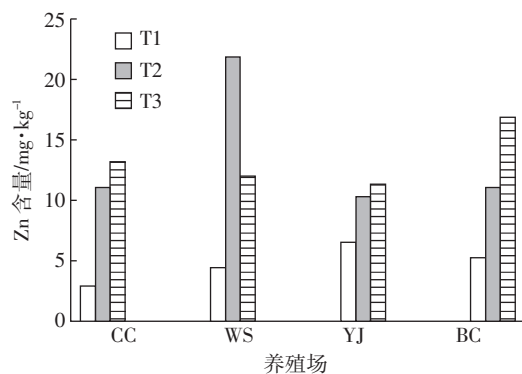


图 7 冻融作用对牛粪中可交换态 Zn 含量的影响

Figure 7 Effect of freezing and thawing on the content of exchangeable-Zn in cow manure

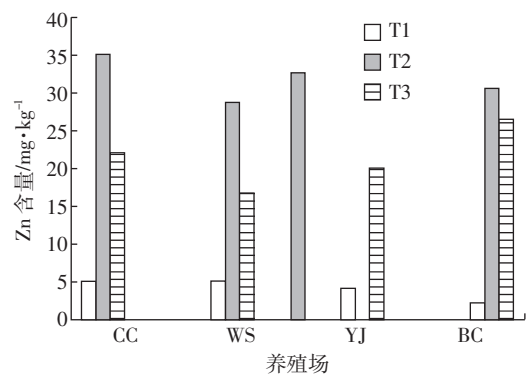


图 10 冻融作用对牛粪碳酸盐结合态 Zn 含量的影响

Figure 10 Effect of freezing and thawing on the content of carbonate-Zn in cow manure

℃处理后,鸡粪中碳酸盐结合态 Zn 的含量增加 20.04~30.79 mg·kg⁻¹,均值 24.46 mg·kg⁻¹;猪粪中碳酸盐结合态 Zn 的含量增加 15.12~33.12 mg·kg⁻¹,均值 24.14 mg·kg⁻¹;牛粪中碳酸盐结合态 Zn 的含量增加 23.66~30.01 mg·kg⁻¹,均值 27.65 mg·kg⁻¹。经过-20℃冻融处理后,鸡粪中碳酸盐结合态 Zn 的含量增加 6.83~37.24 mg·kg⁻¹,均值 26.49 mg·kg⁻¹;猪粪中碳酸盐结合态 Zn 的含量增加 16.37~39.12 mg·kg⁻¹,均值 28.04 mg·kg⁻¹;牛粪中碳酸盐结合态 Zn 的含量增加 11.66~24.37 mg·kg⁻¹,均值 17.28 mg·kg⁻¹。上述结果说明,经冻融作用后粪便中其他形态的 Zn 亦向碳酸盐结合态转化,使粪便中具有较大活性的碳酸盐结合态 Zn 的含量明显增加。

3 讨论

尽管畜禽粪便中重金属 Zn 的含量很高,但形态分析表明,未冻融处理的畜禽粪便中 Zn 主要以残渣态存在,活性较低的有机结合态和铁锰氧化物结合态所占比例也很高。经冻融作用后,畜禽粪便中重金属 Zn 的交换态含量和碳酸盐结合态含量显著增加,粪便中 Zn 的活性增加,这可能主要与冻融作用后粪便组成、结构和理化性质变化有关。根据冻融作用对土壤理化性质的影响机制^[15],冻融作用可通过改变畜禽粪便的颗粒物结构、生物活性和矿化作用而改变粪便结构、组成和性质,进而影响重金属的活性。冻结时粪便孔隙中冰晶的膨胀可以打破颗粒之间的联结,将粪便大颗粒破碎成小颗粒而释放出易于分解矿化的有机物质^[16],随冻融温度下降这种作用可能更强烈;冻融作用可以杀死粪便中的一些微生物而刺激残余微生物的活动,残余微生物可以将死的微生物细胞作为基质而使自身活性在某种程度上增强,并与粪便中的有机质和养分通过粪便颗粒的破裂和交换位点暴露而变为有效养分^[17],成为非微生物来源有机物质,为残余微生物提供碳源与能量。同时,细菌和微生物的死亡使继而发生的胞内物质渗出,也可变为微生物活动的有效碳源,刺激残余微生物的活性,导致粪便矿化作用出现增强的过程^[18-19]。根据上述可能发生的过程推测,经过冻融作用后,畜禽粪便中难以分解矿化的有机质可转变为易分解矿化的有机质,在微生物的作用下有机质进一步分解矿化,使有机结合态 Zn 释放变为游离态 Zn 而增加 Zn 的活性;同时,有机质的分解和矿化可以产生可溶性有机质^[20],疏水性酸和亲水性酸可能是可溶性有机质的

主要成分^[21],结果表现为冻融作用使不同类型畜禽粪便 pH 有不同程度的下降(表 1),进一步使残渣态 Zn 溶解从而增加了畜禽粪便中 Zn 的活性。

4 结论

(1)未经冻融处理的鸡粪、猪粪和牛粪中 Zn 的形态分布规律相似,均为残渣态>有机结合态>铁锰氧化物结合态>碳酸盐结合态、可交换态,未经冻融处理的畜禽粪便中 Zn 的活性很低。

(2)冻融作用可显著增加畜禽粪便中 Zn 的可交换态和碳酸盐结合态含量,使畜禽粪便中重金属 Zn 的活性增加。

参考文献:

- [1] Nicholson F A, Chambers B J, Williams J R, et al. Heavy metal contents of livestock feeds and animal manures in England and Wales[J]. *Biore-sousse Technol*, 1999, 70: 23-31.
- [2] Cang L, Wang Y J, Zhou D M, et al. Heavy metals pollution poultry and livestock feeds and manures under intensive farming in Jiangsu Province [J]. *China J Environ Sci*, 2004, 16(3): 371-374.
- [3] 索超,李艳霞,张增强,等.北京集约化养殖畜禽饲料 Zn 含量及粪便 Zn 残留特征研究[J]. *农业环境科学学报*, 2009, 28(10): 2173-2179.
SUO Chao, LI Yan-xia, ZHANG Zeng-qiang, et al. Residual character of Zn in feeds and their feces from intensive livestock and poultry farms in Beijing[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2009, 28(10): 2173-2179.
- [4] 李书田,刘荣乐,陕红.我国主要畜禽粪便养分含量及变化分析[J]. *农业环境科学学报*, 2009, 28(1): 179-184.
LI Shu-tian, LIU Rong-le, SHAN Hong. Nutrient contents in main animal manures in China[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2009, 28(1): 179-184.
- [5] Xiong Xiong, Li Yan-xia, Li Wei, et al. Copper content in animal manures and potential risk of soil copper pollution with animal manure use in agriculture[J]. *Resources, Conservation and Recycling*, 2010, 54(11): 985-990.
- [6] 谢忠雷,朱洪双,李文艳,等.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*, 2011, 30(11): 2279-2284.
XIE Zhong-lei, ZHU Hong-shuang, LI Wen-yan, et al. Distribution of Cu and Zn in system of animal manures/excrement-subsoil under natural stacking of animal manures in Jilin[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2011, 30(11): 2279-2284.
- [7] 郭平,宋杨,谢忠雷,等.冻融作用对黑土和棕壤中 Pb、Cd 吸附/解吸特征的影响[J]. *吉林大学学报(地球科学版)*, 2012, 42(1): 226-232.
GUO Ping, SONG Yang, XIE Zhong-lei, et al. Effect of freeze-thawing cycles on adsorption-desorption of lead and cadmium in black soil and brown soil[J]. *Journal of Jilin University(Science Edition)*, 2012, 42(1):

- 226-232.
- [8] 黄国锋, 张振钢, 钟流举, 等. 重金属在猪粪堆肥过程中的化学变化[J]. 中国环境科学, 2004, 24(1): 94-99.
HUANG Guo-feng, ZHANG Zhen-tian, ZHONG Liu-ju, et al. Chemical changes of heavy metals in the process of pig manure composting[J]. *China Environmental Science*, 2004, 24(1): 94-99.
- [9] 卢丽兰, 王旭东. 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, 2008, 27(5): 2064-2068.
LU Li-lan, WANG Xu-dong. The fractional distribution of copper and zinc and their competition in manures[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2008, 27(5): 2064-2068.
- [10] He Miao-miao, Li Wen-hong, Liang Xin-qiang, et al. Effect of composting process on phytotoxicity and speciation of copper, zinc and lead in sewage sludge and swine manure[J]. *Waste Management*, 2009, 29: 590-597.
- [11] 王玉军, 窦森, 李业东, 等. 鸡粪堆肥处理对重金属形态的影响[J]. 环境科学, 2009, 30(3): 913-917.
WANG Yu-jun, DOU Sen, LI Ye-dong, et al. Speciation change of heavy metals during composting process of chicken manure[J]. *Environmental Science*, 2009, 30(3): 913-917.
- [12] Tessier A, Campbell P G C, Blsson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals[J]. *Analytical Chemistry*, 1979, 51: 844-851.
- [13] Jean-Hung Hsu, Shang-Lien Lo. Characterization and extractability of copper, manganese, and zinc in swine manure composts [J]. *J Environ Qual*, 2000, 29: 447-453.
- [14] 杜彩艳, 祖艳群, 李元. pH 和有机质对土壤中镉和锌生物有效性影响研究[J]. 云南农业大学学报, 2005, 20(4): 539-543.
DU Cai-yan, ZU Yan-qun, LI Yuan. Effect of pH and organic matter on the bioavailability Cd and Zn in soil[J]. *Journal of Yunnan Agricultural University*, 2005, 20(4): 539-543.
- [15] 王洋, 刘景双, 王国平, 等. 冻融作用与土壤理化效应的关系研究[J]. 地理与地理信息科学, 2007, 23(2): 91-96.
WANG Yang, LIU Jing-shuang, WANG Guo-ping, et al. Study on the effect of freezing and thawing action to soil physical and chemical characteristics[J]. *Geography and Geo-Information Science*, 2007, 23(2): 91-96.
- [16] Lehrsch G A, Sojka R E, Carter D L, et al. Freezing effects on aggregate stability affected by texture, mineralogy, and organic matter[J]. *Soil Science Society of America Proceedings*, 1991, 55: 1401-1406.
- [17] Biederbeck V O, Campbell C A. Influence on simulated fall and spring conditions on the soil system, N: Effect on soil micro-flora[J]. *Soil Science Society of America Proceedings*, 1971, 35: 474-479.
- [18] Appel T. Non-biomass soil organic N- the substrate for N mineralization flushes following soil drying rewetting and for organic N rendered CaCl₂-extractable upon soil drying[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 1998, 30(10-11): 1445-1456.
- [19] Clein J S, Schimel J P. Microbial activity of tundra and taiga soils at sub-zero temperatures[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 1995, 27: 1231-1234.
- [20] 刘淑霞, 王宇, 赵兰坡, 等. 冻融作用下黑土有机碳数量变化的研究[J]. 农业环境科学学报, 2008, 27(3): 984-990.
LIU Shu-xia, WANG Yu, ZHAO Lan-po, et al. Effect of freezing and thawing on the content of organic carbon of black soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2008, 27(3): 984-990.
- [21] Kalbitz K, Solinger S, Park J H, et al. Controls on the dynamics of dissolved organic matter in soils: A review[J]. *Soil Science*, 2000, 165: 277-304.