

畜禽粪便有机肥中重金属在不同农田土壤中生物有效性动态变化

张云青, 张 涛, 李 洋, 苏德纯*

(中国农业大学资源与环境学院, 北京 100193)

摘要:通过石灰性和酸性土壤施用鸡粪和猪粪并预培养不同时间,采用生物盆栽试验方法研究了不同畜禽粪便有机肥中重金属的生物有效性差异及其随培养时间的动态变化。试验结果表明,石灰性和酸性土壤上施用鸡粪和猪粪后6个月内,鸡粪和猪粪中Cu、Zn、Cd的生物有效性显著低于等量重金属无机盐或与之相当。鸡粪中Pb的生物有效性也显著低于等量Pb无机盐,猪粪中Pb的生物有效性前5个月显著低于等量Pb无机盐,6个月时则显著高于等量Pb无机盐。2种土壤施用鸡粪和猪粪后的不同时间段,畜禽粪便有机肥中Cu、Zn、Cd、Pb的生物有效性也存在显著性差异;在施用后6个月内呈现先下降后上升的规律,施用后2个月时生物有效性最低,为等量相应重金属无机盐的3.4%~47%。

关键词: 畜禽粪便; 重金属; 生物有效性

中图分类号: X713 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-2043(2015)01-0087-10 **doi:** 10.11654/jaes.2015.01.013

Bioavailability Dynamics of Heavy Metals in Livestock and Poultry Manure Added to Different Farmland Soils

ZHANG Yun-qing, ZHANG Tao, LI Yang, SU De-chun*

(College of Resources and Environment Sciences, China Agricultural University, Beijing 100193, China)

Abstract: In this study, chicken manure and pig manure were applied to calcareous and acid soils to investigate the bioavailability dynamics of heavy metals in manure after 0, 1, 2, 4, and 6 months. The results showed that the concentrations of heavy metals in Chinese cabbage treated with the manure were lower than those with same amount of inorganic salts of heavy metals. The bioavailability of Cu, Zn, and Cd in both manures and Pb in chicken manure was less than that of inorganic salts of heavy metals with same amount within 0~6 months, whereas Pb in pig manure was less than that of the inorganic salt in 0~5 months but greater in 6th month. The dynamics of metal bioavailability over time showed similar trend in both soil types. The heavy metals in Chinese cabbages displayed initial decrease then increase with culture time and were the lowest in 2 months after application. The concentrations of Cu, Zn, Cd and Pb in Chinese cabbage in organic manure were 3.4%~47% of those in heavy metal inorganic salts.

Keywords: pig and chicken manure; heavy metals; bioavailability

集约化养殖场的畜禽粪便既是重要的养分资源也是需要特别关注的污染源,2010年我国集约化养殖场的畜禽粪便总排放量为19.0亿t,2020年将比2010年增长26.9%^[1]。目前直接和间接还田利用的畜禽粪便占总排放量的60%以上^[2]。蔬菜地是畜禽粪便有机肥的主要施用农田,平均施用量为30 t·hm⁻²,部分地区高达75 t·hm⁻²^[3]。畜禽粪便有机肥可以为作物

提供养分,并能改良土壤和提高农产品品质。但由于矿物质和饲料添加剂的普遍使用,集约化养殖场的畜禽粪便中重金属对环境和农产品质量安全的潜在危害也越来越受到人们的关注,在畜禽粪便有机肥施用量高的地区畜禽粪便的施用已经成为农田土壤重金属污染的重要来源途径^[4-6]。我国农田土壤重金属来源的统计分析表明,畜禽粪便有机肥已成为农田土壤重金属的第一大来源^[7]。长期施用重金属含量超标的畜禽粪便有机肥会造成土壤中重金属含量和农产品中重金属含量超标。但有机肥本身也能作为修复改良剂用于重金属污染土壤的修复改良^[8]。研究表明猪粪能作为钝化剂降低土壤中Cd、Cu的移动性^[9]。施用有机

收稿日期:2014-07-06

基金项目:国家自然科学基金项目(41271488),公益性行业(农业)科研专项(200903015)

作者简介:张云青(1989—),硕士研究生。E-mail: kcloudshine@163.com

* 通信作者:苏德纯 E-mail: dcsu@cau.edu.cn

肥料后土壤有效 Cd 降低了 5%~15%，猪粪的效果好于麦秆和稻草，施用有机肥后土壤交换态 Cd 减少，锰结合态 Cd 增加，土壤 Cd 有效性降低^[10]。淹水条件下，猪粪的加入显著地增大了潮土中有机碳的含量，进而显著地增大了紧有机结合态 Cd 的含量，而显著地降低了交换态 Cd 的含量^[11]。但也有研究^[12]表明，水田土壤中施用有机肥会带入大量的 DOM，它与 Cd²⁺的螯合则提高 Cd 的活性和迁移能力。另外，不同畜禽粪便有机肥中重金属生物有效性也存在差异，研究表明，对小白菜来说猪粪中 Cu、Zn 比鸡粪中 Cu、Zn 转移系数更高^[13]。Cu、Zn 含量高的猪粪施用到砂性土壤后，Cu、Zn 迁移到土壤深层的能力更高^[14]。对畜禽粪便中 Cd 的生物有效性研究表明，猪粪和鸡粪中 Cd 的生物有效性显著低于水溶性 Cd 盐，施用猪粪和鸡粪后 Cd 主要以无机沉淀态和残渣态存在于土壤中^[15]。在水稻田上，施用猪粪带入土壤的 Cd 可达到 0.14 mg·kg⁻¹，使水稻精米中 Cd 含量超过食品安全标准，但不同土壤上稻米重金属超标时土壤猪粪负荷存在明显差异^[16]。畜禽粪便中重金属在农田土壤中的环境行为和生物有效性受到有机肥本身在土壤中转化过程进程及产物的强烈影响^[17-18]，不同的研究结果存在较大差异，这种差异可能与畜禽粪便在不同土壤中所处的转化进程有密切关系。

与重金属无机盐不同，畜禽粪便中的重金属存在于有机物中，随有机物在土壤中的逐步分解，其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与重金属无机盐有明显区别。因此，研究不同畜禽粪便有机肥中重金属与等量重金属无机盐在不同土壤和施用后的不同阶段生物有效性差异，明确不同畜禽粪便有机肥中重金属在不同农田土壤中的生物有效性及随时间的动态变化规律，对安全利用畜禽粪便有机肥、降低农作物对重金属的吸收、科学确定农田土壤由不同有机肥料带入的重金属的负荷以及客观评价畜禽粪便有机肥中重金属进入土壤后的生态风险有重要的理论和应用价值。

1 材料与方法

1.1 试验材料

试验用土壤分别为采自河北省河北农林科学院大河试验站(北纬 38°07'32", 东经 114°23'00")的石灰性褐土(简称石灰性土壤)和采自福建省闽侯县(北纬 38°07'32", 东经 114°23'00")的酸性黄泥土(简称酸性土壤)。试验用鸡粪、猪粪分别采自河北省石

家庄市典型的规模化养鸡场和养猪场。试验用土壤和鸡粪、猪粪的基本化学性质和 Cu、Zn、Pb、Cd 含量见表 1。土壤和畜禽粪便有机肥分别风干并过 4 mm 筛备用。

表 1 供试土壤和有机肥的基本理化性质和重金属含量

Table 1 Physical and chemical properties and heavy metal contents of tested soils and manures

供试材料	pH	有机质/ g·kg ⁻¹	Cu/ mg·kg ⁻¹	Zn/ mg·kg ⁻¹	Pb/ mg·kg ⁻¹	Cd/ mg·kg ⁻¹
石灰性土	7.2	18.1	22.9	68.0	30.0	0.15
酸性土	5.1	31.6	21.7	48.0	47.1	0.16
鸡粪	7.1	312.9	106.6	4 485.0	144.8	2.53
猪粪	8.6	317.7	236.0	522.0	25.1	3.48

1.2 试验设计

风干过筛的石灰性土壤和酸性土壤中分别施入 2%(W/W)的猪粪、2%(W/W)的鸡粪和与 2%的猪粪和鸡粪中重金属含量相当的用 CuSO₄、ZnSO₄、CdSO₄、C₄H₆O₄Pb 配成的重金属无机盐溶液，在直径为 15 cm 的塑料盆中进行不同时间的预培养，每盆装土 1 kg。每盆土壤与施入的有机肥或重金属无机盐溶液充分混匀，经过不同时间的预培养后同时开始进行盆栽试验。每种土壤上共设 13 个处理，分别为：

- (1)对照，不施有机肥和重金属无机盐(CK)；
- (2)施与 2%鸡粪等量重金属水溶性无机盐(JY)；
- (3)施鸡粪 2%(W/W)，预培养 0 d(J0)；
- (4)施鸡粪 2%(W/W)，预培养 1 个月(J1)；
- (5)施鸡粪 2%(W/W)，预培养 2 个月(J2)；
- (6)施鸡粪 2%(W/W)，预培养 4 个月(J4)；
- (7)施鸡粪 2%(W/W)，预培养 6 个月(J6)；
- (8)施与 2%猪粪等量重金属水溶性无机盐(ZY)；
- (9)施猪粪 2%(W/W)，预培养 0 天(Z0)；
- (10)施猪粪 2%(W/W)，预培养 1 个月(Z1)；
- (11)施猪粪 2%(W/W)，预培养 2 个月(Z2)；
- (12)施猪粪 2%(W/W)，预培养 4 个月(Z4)；
- (13)施猪粪 2%(W/W)，预培养 6 个月(Z6)。

各处理土壤均施入尿素、KCl 和 CaH₂PO₄，加入量分别为：N 0.15 g·kg⁻¹，K₂O 0.15 g·kg⁻¹，P₂O₅ 0.1 g·kg⁻¹。每个处理 3 次重复，对照和各预培养后的土壤上同时种植油菜(*Brassica campestris* SSP. *Chinensis*)，油菜品种为北极油菜，油菜出苗后每盆保留 5 株。预培养和油菜生长时保持土壤含水量为田间持水量的 60%~70%，温室温度控制在 20~28℃。

1.3 样品采集、制备及测定方法

试验用土壤和鸡粪、猪粪中 Zn、Cu、Cd、Pb 含量用王水消解,电感耦合等离子质谱仪(安捷伦 ICP-MS 7700)测定 Zn、Cu、Pb、Cd 的含量。

油菜生长 60 d 后收获。取地上部分鲜样称重后,用自来水和去离子水洗净,90 ℃杀青 1 小时,65 ℃烘干至恒重,称干重后粉碎。植物样品用微波消解仪(美国 CEM 公司, MARS5)硝酸消解,电感耦合等离子体质谱仪(美国安捷伦公司 ICP-MS7700)测定 Zn、Cu、Cd、Pb 含量。测定过程用国家标准植物样(GBW10046)进行样品分析质量控制。

1.4 数据统计和分析方法

试验数据统计和差异显著性分析使用 Excel 2003 和 SAS V8 作差异显著性分析。

2 结果与分析

2.1 施用畜禽粪便有机肥和重金属无机盐对油菜生长的影响

表 2 为两种土壤上分别施用畜禽粪便有机肥和重金属无机盐预培养不同时间后,油菜地上部鲜重和干重。可以看出在石灰性土壤中,预培养不同时间的鸡粪处理与无机盐处理之间油菜地上部干重差异均不显著,但均显著高于对照。猪粪处理除预培养 6 个

表 2 施用不同畜禽粪便有机肥和等量重金属的无机盐对油菜地上部生物量的影响(g·盆⁻¹)

Table 2 Aboveground biomass of Chinese cabbages grown in soils applied with manure and heavy metal salts(g·pot⁻¹)

处理	石灰性土		酸性土		
	鲜重	干重	鲜重	干重	
鸡粪处理	CK	113.8±5.2b	5.6±0.3b	167.4±0.1bc	10.3±0.4a
	JY	95.3±0.4c	8.0±0.5a	200.4±3.0a	10.4±0.1a
	J0	111.9±5.2b	8.7±0.8a	140.6±1.1d	9.2±0.2ab
	J1	120.3±3.8ab	8.9±0.1a	137.2±5.8d	9.3±0.6ab
	J2	92.6±3.8c	7.9±0.2a	160.8±11.5c	8.7±0.6ab
	J4	127.7±3.3a	8.8±0.2a	173.0±10.7b	11.0±0.1a
	J6	112.0±6.9b	8.5±0.4a	132.6±8.1d	7.3±0.2b
猪粪处理	CK	113.8±5.2b	5.6±0.4b	167.4±0.1a	10.3±0.4a
	ZY	84.9±4.2c	5.9±0.1b	183.7±5.4a	10.3±0.4a
	Z0	89.8±0.3c	5.7±0.2b	124.8±2.7b	8.9±0.2a
	Z1	66.6±15.6d	5.8±0.8b	133.3±5.1b	9.4±0.6a
	Z2	84.4±3.8c	6.5±0.4b	127.3±1.7b	9.3±1.4a
	Z4	92.2±2.7c	6.5±0.2b	174.1±21.1a	9.3±1.6a
	Z6	127.8±3.9a	8.6±0.2a	125.7±3.0b	10.8±0.6a

注:相同土壤、相同有机肥和对应无机盐比较,无共同字母表示差异达到显著($\alpha=0.05$)。

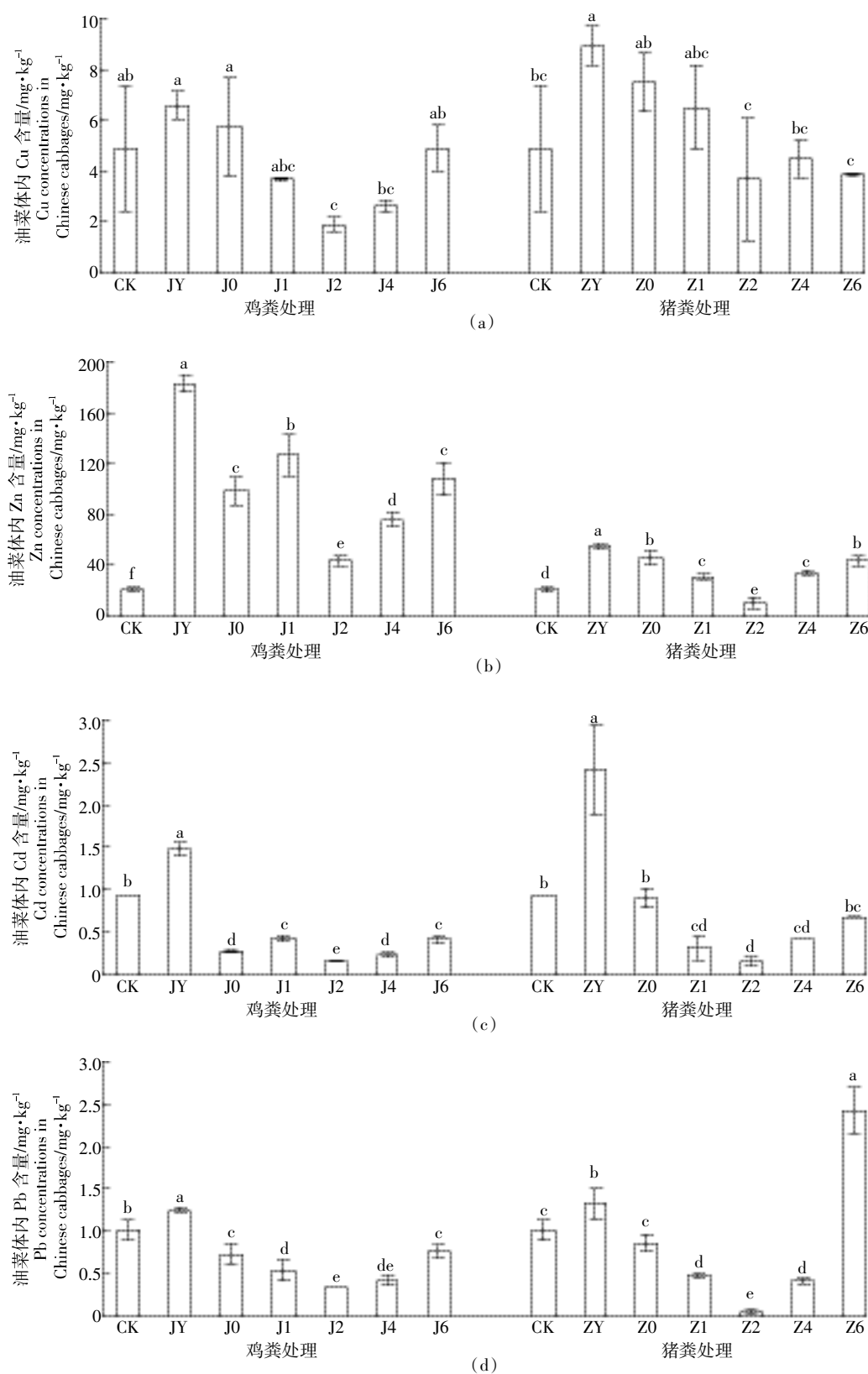
月的处理油菜地上部干重显著增加外,其他处理与对照和无机盐处理之间差异也不显著。油菜鲜重不同处理之间存在显著差异但无明显规律。在酸性土壤上,预培养不同时间的猪粪处理、无机盐处理和对照之间油菜干重差异均不显著。鸡粪处理除预培养 6 个月的处理油菜地上部干重降低外,其他处理与无机盐处理之间油菜干重差异不显著。同样,酸性土壤上不同处理的油菜鲜重存在差异,但也无明显规律性。油菜鲜重的含水率高达 95%左右,不同处理之间鲜重存在差异主要是由油菜水分含量不同造成的,干重更能确切反映其干物质积累情况。相同重金属含量的土壤上,油菜生物量对重金属含量会产生影响,生物量增加会对植物体内重金属含量产生稀释效应,降低则会产生浓缩效应。本试验中油菜干重除个别预培养 6 个月的有机肥处理外,其他不同有机肥处理与等量重金属无机盐处理间差异不显著,因此油菜体内重金属含量的差异可以反映其被植物吸收的能力和土壤中重金属的生物有效性差异。

2.2 畜禽粪便有机肥中重金属在不同土壤中生物有效性动态变化

2.2.1 石灰性土壤中生物有效性动态变化

图 1 是石灰性土壤上施用畜禽粪便有机肥并预培养不同时间处理和等量对应重金属无机盐处理油菜烘干后植株体内重金属含量。生物量无差异条件下,不同处理油菜植株体内重金属含量的变化反映了所施畜禽粪便有机肥中重金属生物有效性的差异。

从图 1a 可以看出,施用与鸡粪中重金属含量相同的水溶性重金属无机盐处理的油菜体内 Cu 含量最高。施用鸡粪后分别预培养 0、1、2、4、6 个月的处理,种植的油菜体内 Cu 含量随预培养时间的延长呈现先下降后升高的规律,其中预培养 2 个月和 4 个月处理油菜体内 Cu 含量显著低于等量 Cu 无机盐处理和对照,这是由于 Cu 和有机质结合能力很强,施用鸡粪或猪粪后增加了土壤有机质,虽然有机肥本身也含 Cu,但在培养的某些阶段仍能使土壤中 Cu 的生物有效性降低。在相同 Cu 施用量条件下,施用鸡粪后预培养不同时间的处理油菜体内 Cu 含量为等量 Cu 无机盐处理的 29%~87%,预培养 2 个月的处理油菜体内 Cu 含量最低,只有对应无机盐处理的 29%。从图 1a 还可以看出,施用猪粪处理,油菜体内 Cu 含量变化规律与施用鸡粪类似,随培养时间变化呈先下降后升高规律,同样是无机盐处理的油菜体内 Cu 含量最高,预培养 2 个月的处理油菜体内 Cu 含量最低,



同种有机肥不同预培养时间、对应无机盐以及对照之间比较,无共同字母表示差异达到显著($\alpha=0.05$)

Different letters for the same manure represent significant difference ($\alpha=0.05$)

图1 石灰性土壤不同处理对油菜吸收重金属的影响

Figure 1 Effects of different treatments on heavy metal uptake by Chinese cabbages in calcareous soil

只相当于无机盐处理的41%。猪粪不同预培养时间处理油菜体内Cu含量是相应无机盐处理的41%~84%,预培养2、4、6个月处理油菜体内Cu含量均显著低于无机盐处理和对照。这表明在石灰性土壤上鸡粪和猪粪中Cu的生物有效性均小于等量Cu无机盐,施用后不同时间段有机肥中Cu生物有效性也存在显著差异,2个月时生物有效性最低。

从图1b可以看出,施用与鸡粪中重金属含量相同的水溶性重金属无机盐处理的油菜体内Zn含量最高。施用鸡粪处理的油菜体内Zn含量随预培养时间的延长波动变化,但5个预培养处理油菜体内Zn含量均显著低于无机盐处理。在相同Zn施用量条件下,施用鸡粪后预培养不同时间处理油菜体内Zn含量为等量Zn无机盐处理的24%~77%,其中预培养2个月的处理油菜体内Zn含量最低,只有相应无机盐处理的24%。另外,预培养2、4个月的处理油菜体内Zn含量显著低于不预培养的处理(预培养0d),预培养1个月的处理油菜体内Zn含量则显著高于不预培养的处理。从图1b还可以看出,施用猪粪处理,油菜体内Zn含量随着培养时间变化也呈先下降后升高规律,无机盐处理的油菜体内Zn含量最高。施用猪粪预培养2个月的处理油菜体内Zn含量最低,只相当于无机盐处理的18%,不同预培养时间的猪粪处理油菜体内Zn含量是等量Zn无机盐处理的18%~84%,均显著低于无机盐处理,其中预培养2个月处理油菜体内Zn含量还显著低于不预培养(预培养0d)的处理。这表明在石灰性土壤上鸡粪和猪粪中Zn的生物有效性均小于等量Zn无机盐,施用后不同时间段有机肥中Zn生物有效性也存在显著差异,2个月时生物有效性最低。

从图1c可以看出,施用与鸡粪中重金属含量相同的无机盐处理的油菜体内Cd含量最高。施用鸡粪处理的油菜体内Cd含量随预培养时间的延长呈现波动变化,预培养1个月处理油菜体内Cd含量比不预培养的处理(预培养0d)显著增加,其后油菜体内Cd含量呈先下降然后升高的趋势,但全部5个预培养处理油菜体内Cd含量均显著低于无机盐处理和对照。在相同Cd加入量条件下,施用鸡粪后预培养不同时间处理油菜体内Cd含量只相当于等量Cd无机盐处理的11%~29%,其中预培养2个月的处理油菜体内Cd含量最低,只有相应无机盐处理的11%。从图1c还可以看出,施用猪粪处理,油菜体内Cd含量随预培养时间变化呈先下降后升高的规律,无机盐

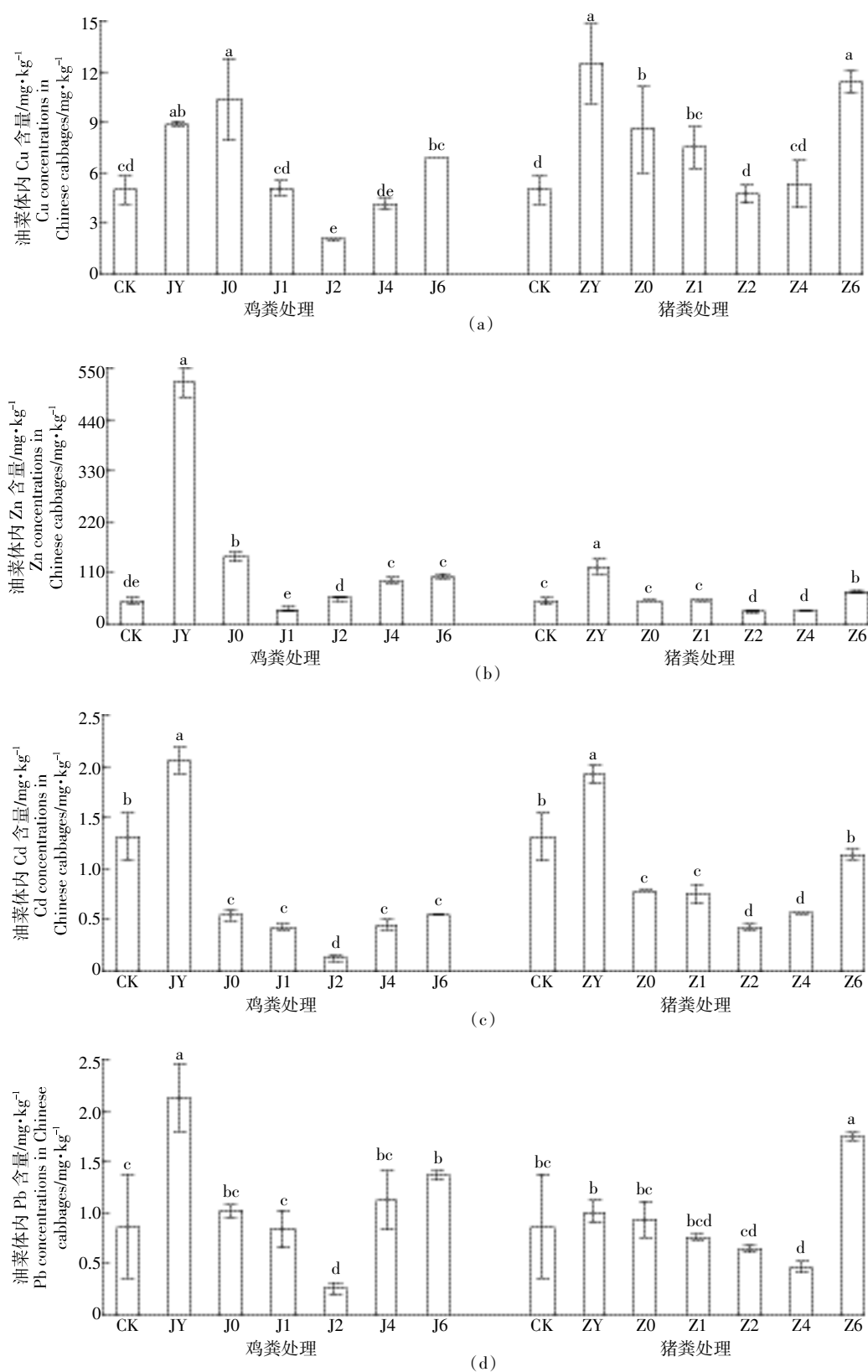
处理油菜体内Cd含量最高,猪粪预培养2个月的处理油菜体内Cd含量最低,只有Cd无机盐处理的7%,不同预培养时间的猪粪处理油菜体内Cd含量是对应无机盐处理的7%~37%,预培养1、2、4个月处理油菜体内Cd含量显著低于不预培养处理(预培养0d)和对照。这表明在石灰性土壤上鸡粪和猪粪中Cd的生物有效性也均小于等量Cd无机盐,施用后不同时间段有机肥中Cd生物有效性也存在显著差异,2个月时生物有效性最低。

从图1d可以看出,施用与鸡粪中重金属Pb含量相同的无机盐处理的油菜体内Pb含量最高。施用鸡粪处理的油菜体内Pb含量随预培养时间的延长呈现先下降后升高的规律,全部5个预培养处理油菜体内Pb含量均显著低于无机盐处理和对照。在相同Pb加入量条件下,施用鸡粪后预培养不同时间处理油菜体内Pb含量为等量Pb无机盐处理的28%~61%,预培养2个月的处理油菜体内Pb含量最低,只有无机盐处理的28%。从图1d还可以看出,施用猪粪处理,油菜体内Pb含量随预培养时间变化规律与施用鸡粪类似,呈先下降后升高规律,但预培养6个月的处理油菜体内Pb含量显著上升,是无机盐处理的1.82倍,预培养2个月的处理油菜体内Pb含量最低,只有无机盐处理的3.4%,预培养1、2、4个月处理油菜体内Pb含量显著低于不预培养的处理(预培养0d)。这表明在石灰性土壤上鸡粪中Pb的生物有效性均小于等量Pb无机盐,施用后不同时间段有机肥中Pb生物有效性也存在显著差异,施用后2个月生物有效性最低。猪粪中Pb的生物有效性除预培养6个月的处理外也均小于等量Pb无机盐,也表现为施用后2个月生物有效性最低。

2.2.2 酸性土壤中生物有效性动态变化

图2是酸性土壤上施用畜禽粪便有机肥预培养不同时间处理和等量对应重金属无机盐处理油菜烘干后植株体内重金属含量。

从图2a可以看出,施用Cu无机盐处理的油菜体内Cu含量与施用鸡粪不预培养的处理(预培养0d)无显著性差异。施用鸡粪处理油菜体内Cu含量随预培养时间的延长,呈现先下降后升高的规律,其中预培养1、2、4个月处理油菜体内Cu含量显著低于无机盐处理,预培养2个月处理显著低于对照。在相同Cu施用量条件下,施用鸡粪后预培养不同时间处理油菜体内Cu含量为等量Cu无机盐处理的23%~116%,其中施用鸡粪后不预培养的处理为无机盐处



同种有机肥不同预培养时间、对应无机盐以及对照之间比较,无共同字母表示差异达到显著($\alpha=0.05$)

Different letters for the same manure represent significant difference($\alpha=0.05$)

图2 酸性土壤不同处理对油菜吸收重金属的影响

Figure 2 Effects of different treatments on heavy metal uptake by Chinese cabbages in acid soil

理的116%,培养2个月的处理油菜体内Cu含量最低,是相应无机盐处理的23%。施用猪粪处理,油菜体内Cu含量随培养时间变化趋势与施用鸡粪类似,呈先下降后升高规律,Cu无机盐处理的油菜体内Cu含量最高,施用猪粪预培养2个月的处理油菜体内Cu含量最低,是无机盐处理的38%,不同预培养时间的猪粪处理油菜体内Cu含量是相应无机盐处理的38%~94%,预培养0、1、2、4个月处理油菜体内Cu含量均显著低于Cu无机盐处理。这表明酸性土壤中鸡粪和猪粪中Cu的生物有效性小于或等于等量Cu无机盐,施用后不同时间段有机肥中Cu生物有效性也存在显著差异,施用2个月时Cu生物有效性最低。

从图2b可以看出,施用与鸡粪中重金属含量相同的无机盐处理的油菜体内Zn含量显著高于5个预培养不同时间的鸡粪处理。施用鸡粪处理的油菜体内Zn含量随培养时间的延长呈现先下降后升高的规律,在相同Zn施用量条件下,施用鸡粪后预培养不同时间处理油菜体内Zn含量为Zn无机盐处理的6.2%~28%,预培养1个月的处理油菜体内Zn含量最低,只有相应无机盐处理的6.2%。施用猪粪处理,油菜体内Zn含量随着培养时间变化规律与鸡粪相同,同样是无机盐处理的油菜体内Zn含量最高,预培养2个月的处理油菜体内Zn含量最低,只有无机盐处理的24%。不同预培养时间的猪粪处理油菜体内Zn含量是相应无机盐溶液处理的24%~55%,5个预培养处理油菜体内Zn含量均显著低于无机盐处理,其中预培养2、4个月处理油菜体内Zn含量也显著低于对照。这表明在酸性土壤中鸡粪和猪粪中Zn的生物有效性均小于等量无机盐,施用后不同时间段有机肥中Zn生物有效性也存在显著差异,施用后2个月生物有效性最低。

从图2c可以看出,施用与鸡粪中重金属含量相同的无机盐处理的油菜体内Cd含量最高。施用鸡粪处理的油菜体内Cd含量随预培养时间的延长呈现先下降后升高的规律,全部5个预培养处理油菜体内Cd含量均显著低于无机盐处理和对照处理。在相同施用量条件下,施用鸡粪后预培养不同时间处理油菜体内Cd含量为Cd无机盐处理的6.2%~27%,预培养2个月的处理油菜体内Cd含量最低,只有相应无机盐处理的6.2%。施用猪粪处理,油菜体内Cd含量随培养时间变化规律与鸡粪相同,无机盐处理的油菜体内Cd含量最高,预培养2个月的猪粪处理油菜体内Cd含量最低,是无机盐处理的22%,不同预培养时间

的猪粪处理油菜体内Cd含量是相应无机盐处理的22%~59%,预培养0、1、2、4个月处理油菜体内Cd含量显著低于无机盐和对照处理。这表明酸性土壤中鸡粪和猪粪中Cd的生物有效性小于等量无机盐,施用后不同时间段有机肥中Cd生物有效性也存在显著差异,施用后2个月生物有效性最低。

从图2d可以看出,施用与鸡粪中重金属含量相同的无机盐处理的油菜体内Pb含量最高。施用鸡粪处理的油菜体内Pb含量随预培养时间的延长呈现先下降后升高的规律,全部5个预培养处理油菜体内Pb含量均显著低于无机盐处理,其中预培养2个月处理油菜体内Pb含量还显著低于对照处理。在相同施用量条件下,施用鸡粪后预培养不同时间处理油菜体内Pb含量为Pb无机盐处理的12%~64%,预培养2个月的处理油菜体内Pb含量最低,只有相应无机盐处理的12%。施用猪粪处理,油菜体内Pb含量随培养时间变化趋势与施用鸡粪类似,呈先下降后升高的规律,施用猪粪预培养6个月处理油菜体内Pb含量最高,是无机盐处理的1.7倍,预培养4个月的处理油菜体内Pb含量最低,是无机盐处理的47%,不同预培养时间的猪粪处理油菜体内Pb含量是相应无机盐溶液处理的47%~172%,预培养2、4个月处理油菜体内Pb含量显著低于无机盐处理和对照处理。这表明酸性土壤中鸡粪和猪粪中Pb的生物有效性除施用猪粪预培养6个月处理外均小于等量无机盐,施用后不同时间段有机肥中Pb生物有效性也存在显著差异,施用后2~4个月生物有效性最低。

3 讨论

集约化养殖场畜禽粪便有机肥的施用已经成为农田土壤重金属的重要来源途径,明确不同畜禽粪便有机肥中重金属在不同农田土壤中的生物有效性,对合理确定农田土壤对不同有机肥料带入的重金属负荷有重要意义。本研究结果表明,不论在酸性土壤还是石灰性土壤上,施用鸡粪和猪粪后的6个月内,其中所含Cu、Zn、Cd的生物有效性均显著低于等量重金属无机盐。这是因为与水溶性重金属无机盐不同,畜禽粪便有机肥中重金属通常是以有机结合态存在,水溶态重金属含量一般很低^[19-20]。Hsu等^[21]研究发现,猪粪中有机结合态Cu是Cu的主要存在形态,而水溶态和可交换态Cu分别只占总量的3%和4%;Zn也主要是以松有机结合态存在,约占总量71%左右,水溶态和可交换态含量很低。而土壤中水溶态和可交换

态是植物能够直接吸收利用的重金属形态,有机质结合态的重金属不能被作物直接吸收^[22]。本研究表明,在石灰性土壤上,施用鸡粪和猪粪后的6个月内的不同时间段,鸡粪和猪粪中Cu的生物有效性相当于等量水溶性Cu无机盐的29%~87%,酸性土壤上相当于等量水溶性Cu无机盐的23%~116%。2种有机肥中Zn的生物有效性在2种土壤上分别相当于等量水溶性Zn无机盐的18%~84%和6%~55%;2种有机肥中Cd的生物有效性则更低,2种土壤上分别相当于等量水溶性Cd无机盐的7%~37%和6%~59%;不同土壤上施用不同有机肥,其中重金属的生物有效性存在明显差异。相关研究也发现,在石灰性土壤与酸性土壤上,添加CdCl₂溶液的植株Cd含量显著高于添加猪粪的处理,可能是因为猪粪中有机质与Cd形成络合物降低了Cd的生物有效性^[16]。Achiba等^[23]研究表明,施用沼肥可将土壤中的重金属向铁锰氧化物结合态转化,从而降低重金属的移动性,减少植物吸收。Liu等^[24]、赵明等^[25]的研究分别发现施用有机肥使土壤有效态Cd和Cu含量显著降低。孙华等^[18]的盆栽试验发现,添加镉无机盐的处理小白菜中Cd含量也高于相应含Cd有机肥的处理。

本研究结果还表明,鸡粪中Pb的生物有效性在2种土壤上也均显著低于等量Pb无机盐,相当于等量Pb无机盐的12%~64%。在施用后的前5个月内,猪粪中Pb的生物有效性在2种土壤上也均显著低于等量Pb无机盐,但在施用后6个月时,生物有效性在2种土壤上则均显著高于等量Pb无机盐。这可能是由于在一定条件下有机肥中重金属可以分解转化为水溶态或可交换态,使其生物有效性或生物毒性提高^[22]。由于猪粪在土壤中分解较快,降低重金属生物有效性的效果不如鸡粪^[26],6个月时已全部分解为小分子有机酸,Pb在土壤中生物有效性和移动性相比其他重金属最小,小分子有机酸更显著增加了Pb在土壤中的移动性,从而提高了其生物有效性^[27]。

畜禽粪便有机肥中重金属生物有效性的高低还与有机肥施用后的时间进程和有机肥分解程度有密切关系。畜禽粪便有机肥在土壤中分解的某个阶段会降低土壤重金属生物有效性,起到重金属钝化剂的作用而对重金属污染土壤进行修复改良^[8]。本研究结果也表明,不论是酸性土壤还是石灰性土壤,鸡粪和猪粪中Cu、Zn、Cd、Pb的生物有效性随施入土壤后时间的变化有共同的规律,在施用后6个月的时间内呈现先下降后上升的规律,施用后2个月左右时生物有效

性最低。石灰性土壤上,鸡粪和猪粪施用后预培养2个月的处理油菜体内重金属Cu、Zn、Cd、Pb含量分别为相应等量Cu、Zn、Cd、Pb无机盐处理的11%~29%和3.4%~41%,在酸性土壤上,分别为相应等量Cu、Zn、Cd、Pb无机盐处理的6.2%~23%和24%~47%。赵明等^[28]的研究也表明,施用畜禽粪肥的土壤有效Zn在培养初期含量下降,随培养期的延长而又回升,在后期变化幅度不大。这可能是因为有机肥分解过程中形成大分子腐殖质,对重金属有强烈的吸附和螯合作用,且容量很大,在2个月左右重金属的生物有效性降到最低;随着预培养时间的延长,有机肥继续分解,吸附的重金属离子逐渐释放到土壤中,提高了重金属的生物有效性^[29-31]。另有研究表明,在施用猪粪后培养的30d内,表层土中的可交换态重金属含量均有所降低^[32]。李文庆等^[33]认为土壤中的有机质,铁锰化合物都对铜有较强的吸附,虽然这种吸附会暂时大大减轻铜对植物的毒害,但这些固定的铜在适当的时候仍然会逐步缓慢释放,长期来讲植物的吸收与土壤全铜及各形态铜间仍然有正相关关系。畜禽粪便有机肥中重金属生物有效性高低在施用后不同阶段存在显著性差异,解释了不同研究结果存在差异的原因。

4 结论

(1)石灰性和酸性土壤上施用鸡粪和猪粪后6个月内不同阶段,畜禽粪便有机肥中Cu、Zn、Cd的生物有效性显著低于等量该重金属无机盐或与之相当。鸡粪中Pb的生物有效性也显著低于等量Pb无机盐,猪粪中Pb的生物有效性前5个月显著低于等量Pb无机盐,6个月则高于等量Pb无机盐。

(2)2种土壤上施用鸡粪和猪粪后的不同时间段,畜禽粪便有机肥中Cu、Zn、Cd、Pb的生物有效性存在显著差异。在施用后6个月内呈现先下降后上升的规律,施用后2个月,生物有效性最低。石灰性土壤施用鸡粪和猪粪后预培养2个月时Cu、Zn、Cd、Pb的生物有效性分别为等量相应重金属无机盐处理的11%~29%和3.4%~41%,酸性土壤上分别为等量相应重金属无机盐的6.2%~23%和24%~47%。

参考文献:

- [1] 仇焕广,廖绍攀,井月,等.我国畜禽粪便污染的区域差异与发展趋势分析[J].环境科学,2013,34(7):2766-2774.
QIU Huan-guang, LIAO Shao-pan, JING Yue, et al. Regional differences and development tendency of livestock manure pollution in China [J]. *Environmental Science*, 2013, 34(7):2766-2774.

- [2] 黄磊, 郭金花, 李彦明. 不同饲养阶段猪粪中微量元素含量水平调查研究[J]. 北京农业, 2011, 1(3): 131-133.
HUANG Lei, GUO Jin-hua, LI Yan-ming. Survey research on the content level of trace elements of manures from different feeding stages of pig manure[J]. *Beijing Agriculture*, 2011, 1(3): 131-133.
- [3] 张福锁, 陈新平, 陈清, 等. 中国主要作物施肥指南[M]. 北京: 中国农业大学出版社, 2009: 112-118.
ZHANG Fu-suo, CHEN Xin-ping, CHEN Qing, et al. The guidelines of fertilization in China's major crops[M]. Beijing: China Agricultural University Press, 2009: 112-118.
- [4] Nicholson F A, Smith S R, Alloway B J, et al. An inventory of heavy metals inputs to agricultural soils in England and Wales[J]. *Science of the Total Environment*, 2003, 311(1): 205-219.
- [5] Cang L, Wang Y J, Zhou D M, et al. Heavy metals pollution in poultry and livestock feeds and manures under intensive farming in Jiangsu Province, China[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2004, 16(3): 371-374.
- [6] Xiong X, Li Y X, Li W, 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.
- [7] Luo L, Ma Y B, Zhang S Z, et al. An inventory of trace element inputs to agricultural soils in China[J]. *Journal of Environmental Management*, 2009, 90(8): 2524-2530.
- [8] Bernal M P, Clemente R, Walker D J. The role of organic amendments in the bioremediation of heavy metal-polluted soils[M]//Core A B. Environmental research at the leading edge. Nova Science Pub Inc, 2007: 1-57.
- [9] Mohamed I, Ahamadou B, Li M, et al. Fractionation of copper and cadmium and their binding with soil organic matter in a contaminated soil amended with organic materials[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2010, 10(6): 973-982.
- [10] 张亚丽, 沈其荣, 姜洋. 有机肥料对镉污染土壤的改良效应[J]. 土壤学报, 2001, 38(2): 212-218.
ZHANG Ya-li, SHEN Qi-rong, JIANG Yang. Effects of organic manure on the amelioration of Cd-polluted soil[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2001, 38(2): 212-218.
- [11] 李义纯, 葛滢. 淹水土壤中镉活性变化及其制约机理[J]. 土壤学报, 2011, 48(4): 840-846.
LI Yi-chun, GE Ying. Variation of cadmium activity in flooded soils and its controlling mechanisms[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2011, 48(4): 840-846.
- [12] 王良梅, 周立祥, 占新华, 等. 水田土壤中水溶性有机物的产生动态及对土壤中重金属活性的影响: 田间微区试验[J]. 环境科学学报, 2004, 24(5): 858-864.
WANG Gen-mei, ZHOU Li-xiang, ZHAN Xin-hua, et al. Dynamics of dissolved organic matter and its effect on metal availability in paddy soil: Field micro-plot trials[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2004, 24(5): 858-864.
- [13] Hao X Z, Zhou D M, Huang D Q, et al. The growth and Cu and Zn uptake of pakchois (*Brassica chinesis* L.) in an acidic soil as affected by chicken or pig manure[J]. *Journal of Environmental Science and Health Part B*, 2007, 42(8): 905-912.
- [14] Hao X Z, Zhou D M, Sun L, et al. Dynamic chemical characteristics of soil solution after pig manure application: A column study[J]. *Journal of Environmental Science and Health Part B*, 2008, 43(5): 429-436.
- [15] Li S T, Liu R L, Wang M, et al. Phytoavailability of cadmium to cherry-red radish in soils applied composted chicken or pig manure[J]. *Geoderma*, 2006, 136(1): 260-271.
- [16] Li S T, Liu R L, Wang H T, et al. Accumulations of cadmium, zinc, and copper by rice plants grown on soils amended with composted pig manure[J]. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 2009, 40(11-12): 1889-1905.
- [17] Bolan N, Adriano D, Mahimairaja S. Distribution and bioavailability of trace elements in livestock and poultry manure by-products[J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2004, 34(3): 291-338.
- [18] 孙华, 李俊华, 褚贵新, 等. 添加外源镉有机肥对小白菜产量和品质的影响[J]. 新疆农业科学, 2013, 50(2): 286-293.
SUN Hua, LI Jun-hua, CHU Gui-xin, et al. Effect of adding exogenous cadmium organic fertilizer on the yield and quality of Chinese cabbage[J]. *Xinjiang Agricultural Sciences*, 2013, 50(2): 286-293.
- [19] Bolan N S, Khan M A, Donaldson J, et al. Distribution and bioavailability of copper in farm effluent[J]. *Science of the Total Environment*, 2003, 309(1): 225-236.
- [20] Jackson B P, Bertsch P M. Determination of arsenic speciation in poultry wastes by IC-ICP-MS[J]. *Environmental Science & Technology*, 2001, 35(24): 4868-4873.
- [21] Hsu J H, Lo S L. Effect of composting on characterization and leaching of copper, manganese, and zinc from swine manure[J]. *Environmental Pollution*, 2001, 114(1): 119-127.
- [22] 刘忠珍, 刘世亮, 介晓磊, 等. 土壤环境中重金属形态区分方法的新进展及其应用[J]. 中国农学通报, 2005, 21(4): 206-211.
LIU Zhong-zhen, LIU Shi-liang, JIE Xiao-lei, et al. The advance and application of sequential extraction procedure for heavy metals in soil environment[J]. *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 2005, 21(4): 206-211.
- [23] Achiba W B, Gabteni N, Lakhdar A, et al. Effects of 5-year application of municipal solid waste compost on the distribution and mobility of heavy metals in a Tunisian calcareous soil[J]. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 2009, 130(3): 156-163.
- [24] Liu L, Chen H, Cai P, et al. Immobilization and phytotoxicity of Cd in contaminated soil amended with chicken manure compost[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 163(2): 563-567.
- [25] 赵明, 蔡葵, 孙永红, 等. 不同施肥处理对番茄产量品质及土壤有效态重金属含量的影响[J]. 农业环境科学学报, 2010, 29(6): 1072-1078.
ZHAO Ming, CAI Kui, SUN Yong-hong, et al. Influence of organic and chemical fertilizers on tomato yield, quality, and the content of available heavy metals in soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2010, 29(6): 1072-1078.
- [26] 童方平, 李贵, 刘振华. 有机肥料对铅污染土壤铅形态及生物有

- 效性影响研究[J]. 中国农学通报, 2014, 30(8): 162–166.
- TONG Fang-ping, LI Gui, LIU Zhen-hua. Effects of the forms and bioavailability of Pb in Pb-contaminated soil by different organic fertilizer treatments[J]. *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 2014, 30(8): 162–166.
- [27] Schwab P, Zhu D, Banks M K. Heavy metal leaching from mine tailings as affected by organic amendments[J]. *Bioresource Technology*, 2007, 98(15): 2935–2941.
- [28] 赵明, 蔡葵, 赵征宇, 等. 畜禽粪肥对土壤有效铜锌铁锰含量的影响[J]. 土壤通报, 2007, 38(1): 93–96.
- ZHAO Ming, CAI Kui, ZHAO Zheng-yu, et al. Effect of organic manure on the content of available Cu, Zn, Fe and Mn in soil[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2007, 38(1): 93–96.
- [29] 朱志勤, 孙宏飞, 王五一, 等. 土壤中重金属的形态及其生物有效性[J]. 现代农业科技, 2008, 12: 178–180.
- ZHU Zhi-qin, SUN Hong-fei, WANG Wu-yi, et al. Species distribution and biological effectiveness of heavy in soil[J]. *Modern Agricultural Sciences and Technology*, 2008, 12: 178–180.
- [30] 王丽平, 郑顺安, 章明奎. 土壤颗粒态有机质中铜和铅的结合特征[J]. 浙江大学学报(农业与生命科学版), 2007, 33(6): 667–670.
- WANG Li-ping, ZHENG Shun-an, ZHANG Ming-kui. Building characteristics of copper and lead in soil particulate organic matter[J]. *Journal of Zhejiang University (Agriculture and Life Sciences)*, 2007, 33(6): 667–670.
- [31] Windmöller C C, Wilken R D, Jardim W D F. Mercury speciation in contaminated soils by thermal release analysis[J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 1996, 89(3–4): 399–416.
- [32] Doelsch E, Masion A, Moussard G, et al. Impact of pig slurry and green waste compost application on heavy metal exchangeable fractions in tropical soils[J]. *Geoderma*, 2010, 155(3): 390–400.
- [33] 李文庆, 张民, 束怀瑞, 等. 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, 2011, 25(2): 194–197.
- LI Wen-qing, ZHANG Min, SU Huai-rui, et al. Influence of manure application on soil copper fractionation and its biological effects[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2011, 25(2): 194–197.