

颜蒙蒙, 贾武霞, 苏世鸣, 等. 猪粪中铜、锌与等量水溶性盐对两种叶类蔬菜的植物有效性比较[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(2): 223–231.

YAN Meng-meng, JIA Wu-xia, SU Shi-ming, et al. Phytoavailability comparison of Cu and Zn in two types of leaf vegetables after application with manure and their equivalent water-soluble salts[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, 37(2): 223–231.

猪粪中铜、锌与等量水溶性盐对两种叶类蔬菜的植物有效性比较

颜蒙蒙^{1,2}, 贾武霞², 苏世鸣², 王亚男², 王 济¹, 曾希柏², 白玲玉^{2*}

(1. 贵州师范大学地理与环境科学学院, 贵阳 550001; 2. 中国农业科学院农业环境与可持续发展研究所 农业部农业环境重点实验室, 北京 100081)

摘 要:选取潮棕壤、红壤和灌漠土为试验用土, 采用盆栽试验研究了猪粪中重金属 Cu、Zn 对空心菜和小白菜的植物有效性, 并与添加等量 Cu、Zn 水溶性盐的植物有效性进行了比较。结果表明: 当猪粪施用量为 $50 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时, 空心菜地上部 Cu、Zn 含量均低于等量水溶性重金属盐的处理。猪粪中 Cu、Zn 在潮棕壤、红壤和灌漠土上种植的空心菜的植物有效系数分别为 48.95%、89.77%、67.81% 和 22.40%、10.1%、54.24%, 在第二季作物小白菜上的植物有效系数较空心菜均有较大幅度的提高, 分别为 91.38%、135.97%、128.32% 和 59.06%、15.23%、99.94%。当猪粪施用量为 $100 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时, 三种土壤上空心菜和小白菜地上部 Cu 含量均高于等量水溶性 Cu 盐处理。猪粪中 Cu 的植物有效系数均大于 100%, 而 Zn 有效性系数除个别处理外, 均低于 100%。猪粪中 Cu、Zn 有效性系数总体呈现随施用量增加、施用时间延长而显著升高的趋势。此外, 猪粪中 Cu、Zn 的植物有效系数在三种供试土壤之间亦有明显差异, 猪粪中 Cu 有效系数为红壤>灌漠土>潮棕壤, Zn 有效系数则为潮棕壤>灌漠土>红壤。综上, 施用猪粪增加了空心菜和小白菜地上部 Cu、Zn 的含量。

关键词:猪粪; 重金属; 空心菜; 小白菜; 植物有效性

中图分类号: X713 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2018)02-0223-09 doi:10.11654/jaes.2017-1052

Phytoavailability comparison of Cu and Zn in two types of leaf vegetables after application with manure and their equivalent water-soluble salts

YAN Meng-meng^{1,2}, JIA Wu-xia², SU Shi-ming², WANG Ya-nan², WANG Ji¹, ZENG Xi-bai², BAI Ling-yu^{2*}

(1. School of Geographic and Environmental Sciences, Guizhou Normal University, Guiyang 550001, China; 2. Institute of Environment and Sustainable Development in Agriculture, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Ministry of Agriculture Key Laboratory of Agro-Environment, Beijing 100081, China)

Abstract: Pot experiments with aquatic brown soil, red soil, and irrigated desert soil as experimental soils were conducted. The phytoavailabilities of Cu and Zn in pig manure for water spinach (*Ipomoea aquatica*) and pakchoi (*Brassica chinesis*) were determined and subsequently compared with their equivalents in water-soluble salts. As the pig manure application reached $50 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$, the contents of Cu and Zn in water spinach shoots were lower than those of the treatment with their equivalent water-soluble salts. The phytoavailability coefficients in aquatic

收稿日期: 2017-07-30 录用日期: 2017-10-16

作者简介: 颜蒙蒙(1990—), 男, 安徽亳州人, 硕士研究生, 从事农业环境污染修复研究。E-mail: 996221384@qq.com

* 通信作者: 白玲玉 E-mail: bailingyu@caas.cn

基金项目: “十三五”国家重点研发计划课题(2016YFD0801003); 贵州省科学技术基金重点项目(黔科合 JZ 字[2014]2012 号); 贵州省科技支撑计划(黔科合支撑[2017]2580)

Project supported: The National Science and Technology Major Project of the Ministry of Science and Technology During the 13th Five-Year Plan Period of China (2016YFD0801003); The Science and Technology Major Project of the Guizhou Province, China (Guizhou Science and Technology JZ Number[2014]2012); The Science and Technology Support Program of Guizhou Province, China (Combined Support of Guizhou[2017]2580)

brown soil, red soil, and irrigated desert soil were 48.95%, 89.77%, 67.81% respectively, for pig manure Cu and 22.40%, 10.1%, 54.24%, respectively, for Zn. The phytoavailability coefficients of pig manure Cu and Zn for pakchoi were significantly improved compared with those for water spinach, which were 91.38%, 135.97%, and 128.32%, respectively, for Cu and 59.06%, 15.23%, and 99.94%, respectively, for Zn. As the pig manure application reached $100 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$, the contents of Cu in water spinach and pakchoi shoots were higher than those of the equivalent water-soluble Cu salts. The phytoavailability coefficients of Cu in pig manure were higher than 100%, while those of Zn were less than 100%, except in aquatic brown soil. The phytoavailability coefficients of Cu and Zn increased with application dose and time. Furthermore, the phytoavailability coefficients of Cu or Zn were different among the three experimental soils. Cu phytoavailability coefficients were in the order of red soil, irrigated desert soil, and aquatic brown soil from high to low, and those for Zn in the order of aquatic brown soil, irrigated desert soil, and red soil from high to low. The results indicated that the application of pig manure significantly increased the contents of Cu and Zn in water spinach and pakchoi shoots compared with the control.

Keywords: pig manure; heavy metals; water spinach; pakchoi; phytoavailability

随着我国集约化养殖业的迅速发展,畜禽粪便的排放量在逐年增加^[1]。2010 年我国畜禽粪便排放总量达到 22.35 亿 t,其中 13.93%为猪粪排放量,而形成污染的粪便排放总量达到 2.27 亿 t。估算到 2020 年全国畜禽粪便产生量约为 28.11 亿 t,其中形成污染的畜禽粪便排放总量将增加 30%^[2-3]。我国每年使用的微量元素添加剂超过 15 万 t,其中约 55%~66%未被动物利用,而是随畜禽粪便进入环境中,造成农田和生态环境污染^[4-5]。重金属微量元素如 Cu、Zn、Cd、As 等被广泛添加到动物饲料中,其中 Cu 可高达每千克数百毫克,Zn 可高达每千克数千毫克,而畜禽对 Cu、Zn 等微量元素的利用率低,其中超过 95%的 Cu 和 Zn 随粪便排出^[4]。刘荣乐等^[6]和张树清等^[7]调查研究均表明,畜禽粪便尤其是猪粪中 Cu、Zn 存在较严重的残留和超标现象,超标率分别为 19.1%和 16.7%。Nicholson 等^[8]研究发现猪粪中 Cu 和 Zn 含量的均值分别达到 $360 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $500 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,显著高于其他粪便。Cang 等^[9]也研究发现,Cu、Zn 在饲料和畜禽粪便中的含量要显著高于其他重金属元素。作为肥料施入土壤仍然是畜禽粪便利用的主要方式,在蔬菜生产基地,尤其是设施菜地,还存在着长期大量施用畜禽粪肥的现象。施用携带大量重金属的畜禽粪便极易造成重金属在农田土壤中的累积,进而危及农产品安全。

畜禽粪便施用不仅可以通过改变土壤理化特性来影响土壤重金属有效性,其自身还可以通过矿化作用释放重金属进入土壤,从而增加农产品重金属累积风险^[10]。畜禽粪便中重金属的生物有效性高低取决于有机肥的分解程度及所含有的重金属与土壤固相之间的吸附过程^[10-11]。如何科学地表征畜禽粪便中重金属的植物有效性已成为评估畜禽粪便农田施用风险

的重要内容之一。基于等量重金属无机盐条件下重金属的植物有效性可以获得目标有机肥中重金属的有效系数,从而更好地表征畜禽粪便农田施用的环境风险^[12],然而目前在这方面的研究还相对较少。张云清等^[11]和商和平等^[13]研究表明,在石灰性褐土和酸性黄泥土中施用猪粪(2%)6 个月,土壤有效态 Cu 和 Zn 含量均与等量 Cu 和 Zn 无机盐处理无显著差异,而猪粪中 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;董同喜等^[12]研究发现,水稻土中施用畜禽粪便有机肥及等量重金属无机盐 30~63 d 后,重金属无机盐处理的土壤溶液中 Cu、Zn、Cd、Pb 含量分别是猪粪处理的 2.0、2.2、15.6、4.0 倍。徐兴华等^[14]研究表明,污泥中重金属($50 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$)与水溶性重金属盐在等量施用,污泥重金属在番茄苗期的 Cu、Zn 有效系数分别为 54.8%和 80.9%,在玉米苗期 Cu、Zn 的有效系数分别为 70.3%和 53.4%,污泥中的重金属有效性显著低于水溶性重金属盐。本论文拟通过盆栽试验研究不同土壤施用猪粪和等量的重金属水溶性盐对植物地上部重金属吸收量的影响,以获得猪粪中重金属的植物有效系数,从不同土壤类型、不同施肥量、有机肥的当季效应和后续效应三个方面探讨猪粪中重金属与等量水溶性重金属盐植物有效性间的量化关系,为今后正确评价猪粪施用环境风险,制定更合理的畜禽粪便农用标准和管控农产品安全提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 供试材料

试验用土分别为采自辽宁沈阳的潮棕壤、湖南岳阳的红壤和甘肃张掖的灌漠土,经过风干后过 2 mm 筛备用。试验用猪粪采自湖南岳阳集约化养猪场。将

猪粪与稻壳、秸秆粉等混合搅拌后,加入发酵剂,堆肥高约 1 m,覆盖农膜以保温;在堆肥发酵前,调节含水量至 60%左右,调节 pH 值至 6.5 左右;堆肥开始第 1 周每 3 d 翻堆 1 次,之后每 5 d 翻堆 1 次,堆肥时间为 31 d。猪粪经堆肥腐熟后,风干磨细混匀。供试猪粪中重金属含量分别为 Cu 600 mg·kg⁻¹、Zn 914 mg·kg⁻¹、Pb 6.78 mg·kg⁻¹、Ni 34.7 mg·kg⁻¹、Cr 88.2 mg·kg⁻¹ 和 Cd 0.219 mg·kg⁻¹。供试土壤理化性质见表 1,其中重金属含量为总量。

表 1 供试土壤理化性质

Table 1 Physical and chemical properties of experimental soils

指标	土壤类型		
	潮棕壤	红壤	灌漠土
pH	7.03	6.04	8.14
碱解氮/mg·kg ⁻¹	89.5	72.1	89.3
速效磷/mg·kg ⁻¹	18.6	3.84	24.2
速效钾/mg·kg ⁻¹	91.5	247	201
全氮/g·kg ⁻¹	1.19	1.11	1.01
全磷/g·kg ⁻¹	0.51	0.50	0.83
全钾/g·kg ⁻¹	20.4	14.6	18.5
有机质/g·kg ⁻¹	25.6	19.8	20.9
阳离子交换量/cmol(+)·kg ⁻¹	17.1	15.3	8.71
Cu/mg·kg ⁻¹	24.1	27.2	33.7
Zn/mg·kg ⁻¹	70.8	84.9	80.2
Pb/mg·kg ⁻¹	33.6	29.2	30.1
Ni/mg·kg ⁻¹	26.9	31.0	60.6
Cr/mg·kg ⁻¹	65.9	86.1	130
Cd/mg·kg ⁻¹	0.247	0.145	0.153

1.2 试验设计

盆栽试验一共设置 5 个处理,分别为 2 个施用猪粪处理(M)、2 个添加等量重金属的水溶性盐处理(W),以不添加猪粪及重金属水溶性盐的处理作为对照(CK)。每盆装 2 kg 土壤,各处理 4 次重复。设置的 2 个猪粪施用量分别为每千克土壤中加入 50 g(M5)和 100 g(M10)猪粪(干重),相当于猪粪施用量为 5%和 10%,与土壤混合均匀。由于供试猪粪中 Pb、Ni、Cr 和 Cd 含量较低,故本文主要研究 Cu、Zn 在土壤中的有效系数。根据猪粪携带的重金属含量,计算等量重金属 Cu 或 Zn 的水溶性盐(W5、W10)。猪粪和等量重金属的水溶性盐处理(M5 和 W5)中添加重金属量均为 Cu 60.0 mg·盆⁻¹和 Zn 91.4 mg·盆⁻¹;M10 和 W10 处理中添加重金属量均为 Cu 120 mg·盆⁻¹和 Zn 182.8 mg·盆⁻¹。选用的水溶性盐种类为 CuSO₄·5H₂O 和 ZnSO₄·

7H₂O。配制好一定比例的重金属盐溶液后,根据猪粪中重金属的量吸取一定体积重金属盐溶液与土壤混合均匀。所有处理保持 70%的土壤田间持水量,老化培养 3 个月。为满足作物生长对养分需求,所有处理在种植作物前均按照比例添加一定的氮磷钾肥料(N:P₂O₅:K₂O=0.15:0.18:0.12)。本研究供试土壤中添加的 CO(NH₂)₂、KH₂PO₄ 和 K₂SO₄ 含量分别为 322、345 mg·kg⁻¹ 和 1.00 mg·kg⁻¹。

供试作物选择对重金属累积能力较高的叶类蔬菜。为研究猪粪中携带的重金属在土壤中有效性的长期效应,试验设置两季作物,第一季供试作物为空心菜,第二季供试作物为小白菜。种子均购自中国农业科学院蔬菜花卉研究所,分别为大叶空心菜和“中白 78”小白菜,种植时间选择适宜供试作物生长的季节,分别是 5 月和 10 月,两季作物种植前均进行相同施肥处理。每盆中均匀播入 10 粒空心菜或小白菜种子,出苗 1 周后间苗,每盆中留下 4 株长势均匀的空心菜或小白菜,继续种植 5 周后,将地上部分的空心菜或小白菜收获,称植物鲜重,洗净后置于信封 105 ℃杀青 30 min,80 ℃烘干称重,粉碎备用。

1.3 测定分析

猪粪中重金属的测定:准确称取研磨过筛后的猪粪样品 0.500 0 g 置于消煮管中,先加入 1 mL 水润湿后再加入 10 mL 盐酸,静置过夜,然后进行低温消解。当盐酸剩余 2~3 mL 时,再依次加入 3 mL 的硝酸、5 mL 的氢氟酸和 3 mL 的高氯酸,加盖后再中温消解 1 h。当白烟冒尽且消解物呈粘稠状时,取下冷却,加 1 mL(1+1)硝酸溶解残渣,定容至 25 mL,用火焰原子吸收法测定 Cu、Zn 含量,同时做空白试验。空心菜和小白菜样品用 HNO₃-H₂O₂ 混合酸微波消解,上清液经过滤、定容后,利用 ICP-MS(Agilent 7500 USA)测定 Cu、Zn 含量。样品分析过程中,采用国家一级标准物 GBW07403 和 GBW10015 作为质控样品进行分析质量控制。

1.4 猪粪中重金属有效系数的计算方法

猪粪中重金属的植物有效性可以用猪粪中重金属相对于重金属水溶性盐的植物有效系数(Phytoavailability Coefficient)来表述,系数的公式如下^[15]:

$$PC = (C_M - C_{CK}) / (C_W - C_{CK}) \times 100\%$$

式中:PC 为猪粪重金属有效系数,%;C_M 为添加猪粪处理(M)的植物地上部分重金属含量,mg·kg⁻¹;C_W 为添加等量重金属盐处理(W)的植物地上部分重金属含量,mg·kg⁻¹;C_{CK} 为对照处理(CK)的植物地上部分

重金属含量, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

1.5 数据统计

测定数据用 Excel 2013 和 SPSS 21 进行绘图和数据统计分析。处理间方差分析采用 Duncan 法在 0.05 水平下进行。

2 结果与分析

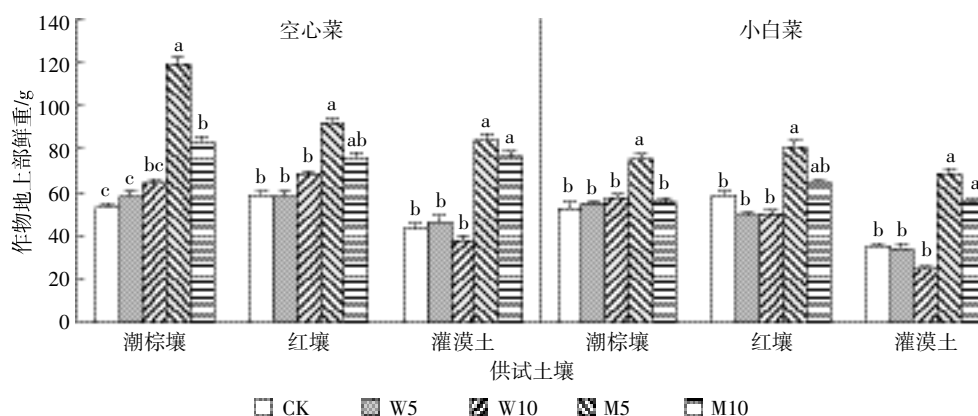
2.1 施用猪粪及等量重金属水溶性盐对作物生物量的影响

施用猪粪在一定程度上促进了空心菜及小白菜生物量的增加,而等量重金属水溶性盐则对空心菜及小白菜生物量无显著影响。从图 1 和图 2 可以看出,重金属水溶性盐 W5 和 W10 的处理,空心菜和小白

菜在三种土壤上的生物量与对照相比基本上无显著差异。而猪粪 M5 处理,除空心菜在红壤上的干重与对照无显著差异外,其他处理的生物量均显著高于对照;猪粪 M10 处理,空心菜和小白菜在三种土壤上的生物量与对照相比均有所增加,但与 M5 相比,生物量均有所下降。

2.2 施用猪粪及等量重金属水溶性盐对作物体内重金属含量的影响

从图 3 和图 4 可以看出,与对照相比,施用猪粪和等量重金属水溶性盐均增加了空心菜和小白菜地上部 Cu、Zn 含量,并随着猪粪和水溶性重金属盐施用量增加而提高。猪粪施用量为 $50 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ (M5) 时,在三种土壤上种植的空心菜和小白菜 Cu 含量均显著



不同小写字母表示相同作物相同土壤的不同处理之间地上部生物量差异显著 ($P < 0.05$)。图 2 同

Different lowercase letters indicate the significant differences ($P < 0.05$) in aboveground of crop among the different treatments of the same crop and experimental soils. The same as figure 2

图 1 猪粪及等量重金属水溶性盐各处理作物地上部鲜重

Figure 1 The fresh weight of crop shoots from different soils after applied with pig manure and water-soluble salts with the equivalent heavy metals

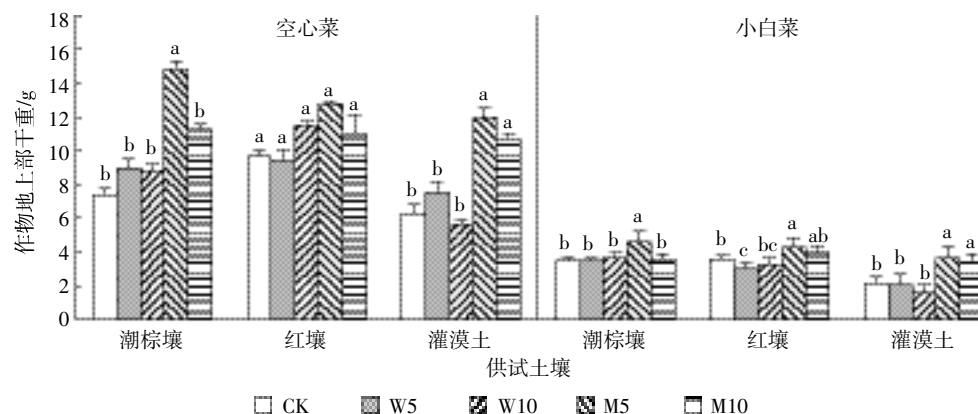


图 2 猪粪及等量重金属水溶性盐各处理作物地上部干重

Figure 2 The dry weights of crop shoots from different soils after applied with pig manure and water-soluble salts with the equivalent heavy metals

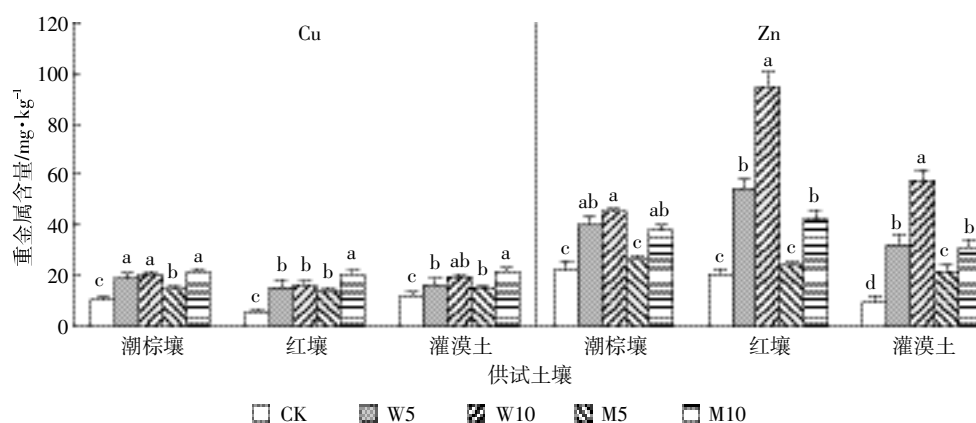
高于对照 ($P<0.05$)。灌漠土种植的空心菜和小白菜 Zn 含量显著高于对照 ($P<0.05$), 但潮棕壤、红壤种植的差异不显著。猪粪施用量为 $100 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ (M10) 时, 三种土壤种植的空心菜和小白菜 Cu、Zn 含量与对照相比均有显著增加 ($P<0.05$)。水溶性重金属盐处理 W5 和 W10, 空心菜和小白菜地上部 Cu、Zn 含量与对照相比均有显著提高 ($P<0.05$)。

施用猪粪的 M5 和 M10 处理, 第一季作物空心菜 Zn 含量与等量重金属水溶性盐处理相比均呈减少趋势, 除潮棕壤的 M10 处理外, 其他处理差异均达到显著水平 ($P<0.05$)。M5 处理的空心菜 Cu 含量与等量重金属水溶性盐处理相比均呈减少趋势, 而 M10 处理则呈增加趋势。施用猪粪的 M5 和 M10 处理, 第二季

作物小白菜 Zn 含量与等量重金属水溶性盐处理相比, 除潮棕壤的 M10 处理外, 和空心菜规律基本一致, 即显著低于等量重金属水溶性盐处理或无显著差异, 而 Cu 含量则显著高于等量重金属水溶性盐处理或无显著差异。

2.3 猪粪中重金属与等量水溶性重金属盐的植物有效性比较

图 5 为三种供试土壤上种植空心菜后猪粪中 Cu、Zn 相对于等量重金属水溶性盐的植物有效系数。当猪粪施用量为 $50 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ (M5) 时, 猪粪中 Cu 的植物有效系数均低于 100%, 表明该施用量下 Cu 的植物有效性均低于等量水溶性 Cu 盐。当猪粪施用量增加为 $100 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ (M10) 时, 猪粪中 Cu 的植物有效系数均



不同小写字母表示相同土壤的不同处理之间作物地上部重金属 Cu 或 Zn 含量差异显著 ($P<0.05$)。图 4 同
Different lowercase letters indicate the significant differences ($P<0.05$) in Cu or Zn contents of water spinach shoot among different treatments of the same experimental soils. The same as figure 4

图 3 猪粪及等量重金属水溶性盐各处理空心菜地上部 Cu、Zn 含量

Figure 3 Cu and Zn contents in water spinach shoot from different soils after applied with pig manure and water-soluble salts with the equivalent heavy metals

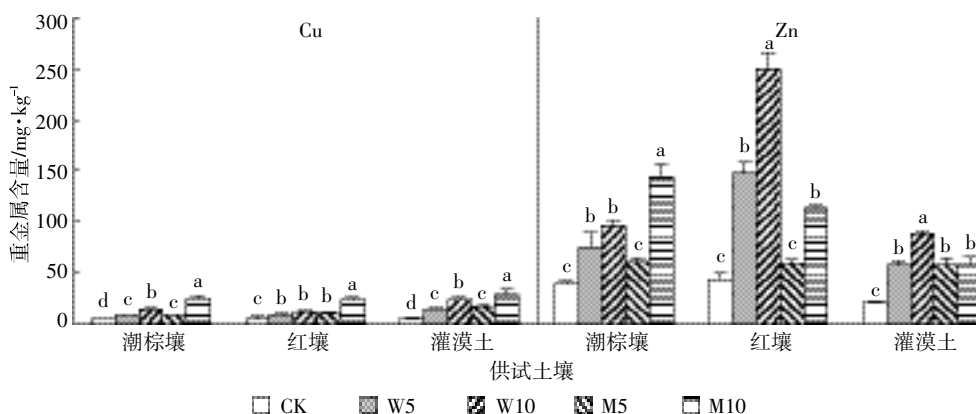


图 4 猪粪及等量重金属水溶性盐各处理小白菜地上部 Cu、Zn 含量

Figure 4 Cu and Zn contents in pakchoi shoot from different soils after applied with pig manure and water-soluble salts with the equivalent heavy metals

高于100%，表明猪粪中Cu的植物有效性均高于等量水溶性Cu盐。该结果表明随着猪粪施用量的增加，Cu在土壤中的植物有效性及潜在危害风险亦在增加。当猪粪施用量为50、100 g·kg⁻¹时，猪粪中Zn的植物有效系数均低于100%，表明猪粪中Zn的植物有效性均低于等量水溶性Zn盐，猪粪中Zn的施用风险小于等量的水溶性Zn盐。

图6为在三种供试土壤上种植小白菜后猪粪中Cu、Zn相对于等量重金属水溶性盐的植物有效系数。当猪粪施用量为50 g·kg⁻¹(M5)时，猪粪中Cu的植物有效系数高于或接近100%，表明猪粪中Cu的植物有效性高于或相当于等量的水溶性Cu盐。当猪粪施

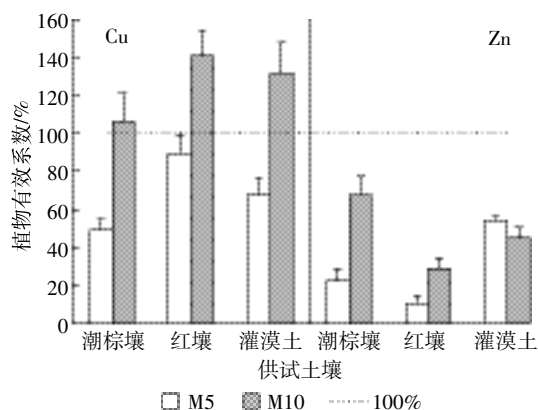


图5 不同土壤上猪粪Cu、Zn相当于等量重金属水溶性盐的植物有效系数(空心菜)

Figure 5 Phytoavailability coefficient of Cu and Zn from different soils after applied with pig manure and water-soluble salts with the equivalent heavy metals(water spinach)

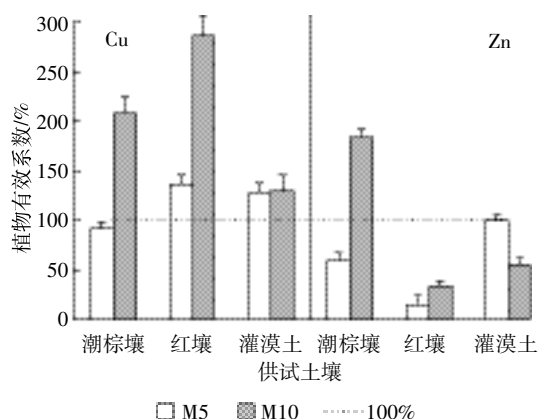


图6 不同土壤上猪粪Cu、Zn相当于等量重金属水溶性盐的植物有效系数(小白菜)

Figure 6 Phytoavailability coefficient of Cu and Zn from different soils after applied with pig manure and water-soluble salts with the equivalent heavy metals(pakchoi)

用量为100 g·kg⁻¹(M10)时，猪粪中Cu的植物有效系数均高于100%，且大于猪粪施用量为50 g·kg⁻¹时的有效系数，表明猪粪中Cu的植物有效性高于水溶性Cu盐，且随着猪粪施用量的增加，Cu在土壤中的潜在危害风险亦增加。当猪粪施用量为50、100 g·kg⁻¹时，除了第二季小白菜潮棕壤M10处理外，猪粪中Zn的植物有效系数均低于100%，表明猪粪中Zn的植物有效性均低于等量水溶性Zn盐，施用猪粪后作物累积Zn的风险小于等量水溶性Zn盐。以上研究结果显示，猪粪中Cu的植物有效系数要大于Zn，更容易被作物吸收利用。第二季小白菜猪粪中Cu和Zn的植物有效系数均高于第一季空心菜，说明随着猪粪施入土壤中时间的延长，与等量水溶性金属盐处理比较，猪粪中Cu和Zn的植物有效性逐渐增加。

研究结果还表明，三种供试土壤上猪粪中Cu、Zn的植物有效系数也存在明显差异。其中猪粪中Cu在红壤上植物有效系数为89.77%~286.65%、潮棕壤为48.95%~207.83%、灌漠土为67.81%~131.72%，猪粪中Cu在三种供试土壤中的平均植物有效系数排序为红壤>灌漠土>潮棕壤。猪粪中Zn在红壤上植物有效系数为10.10%~33.76%、潮棕壤为22.40%~183.29%、灌漠土为44.65%~99.94%，猪粪中Zn在三种供试土壤中的平均植物有效系数排序为潮棕壤>灌漠土>红壤。

3 讨论

畜禽粪便施用可以显著促进作物生长，然而其携带的重金属进入土壤后，增加了农产品中重金属的累积风险，给人类身体健康带来了隐患^[16]。本研究中，三种土壤中施用猪粪(50、100 g·kg⁻¹)后均能显著促进空心菜和小白菜生长，同时也增加了其地上部Cu和Zn含量。该结果与Zhou等^[17]研究结果相一致，即畜禽粪便中Cu、Zn含量的增加显著促进了青菜和萝卜地上部Cu、Zn的累积。本研究中，猪粪施用量为100 g·kg⁻¹时空心菜及小白菜生物量均低于50 g·kg⁻¹施用量，这可能与高量施肥下植物受到重金属盐毒害或土壤中盐基离子含量较高有关^[15]。此外，施用猪粪后空心菜及小白菜Zn含量总体上低于等量水溶性Zn盐的处理，而空心菜及小白菜Cu含量，则总体上高于对应的等量重金属水溶性盐处理，尤其是猪粪施用量达到100 g·kg⁻¹时，这可能是因为猪粪中丰富的有机质能明显提高Cu的有效性而对Zn的作用较小^[27]，从而导致空心菜及小白菜对Cu的吸收量相对较高。

当猪粪施用量为 $50 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $100 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ (M5、M10) 时, 三种土壤施用猪粪中 Cu 相当于 Cu 盐的植物有效系数在 49.0%~141% 和 91.4%~287% 之间。当猪粪施用量为 $50 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时, 猪粪中 Cu 对空心菜的有效系数在 49.0%~89.7% 之间, 猪粪中 Cu 的植物有效性低于等量水溶性 Cu 盐的有效性。胡美玲等^[18]研究发现, 添加适量的有机肥可以降低土壤中 Cu 的有效性, 有机肥 1% 的添加量对 Cu 的稳定化作用最显著。一方面有机肥中含有的大量可溶性有机配体与 Cu 离子结合形成复合物后其溶解能力增强^[18-19], 另一方面由于有机肥含有较难分解的有机物质及不易氧化的硫化物质, 其中有机质可以提供 -OH 和 -COOH 官能团, 增加了 Cu 的结合位点, 使 Cu 形成不易移动和溶解的稳定络合物^[20-21]。Sedberry Jr 等^[22]研究也发现, 水稻土壤中每增加 1% 的有机质, 水稻组织中 Cu 生物活性就降低 $1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。但值得注意的是, 当猪粪施用量增加到 $100 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ (M10) 时, 猪粪中 Cu 的植物有效系数均大于 100%, 说明随着猪粪施用量的增加, Cu 在土壤中的潜在危害风险也在增加。这可能是因为当大量施用猪粪时, 猪粪中存在的大量水溶性有机质使猪粪中 Cu 的生物有效性要高于水溶性 Cu 盐^[22]。曾希柏等^[23]研究表明, 添加不同量的 DOM 后在一定程度上降低了土壤中铁锰结合态 Cu 含量, 提高了土壤 Cu 的有效性。

当猪粪施用量为 $50 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $100 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ (M5、M10) 时, 三种土壤上猪粪中 Zn 相当于水溶性 Zn 盐的植物有效系数在 10.1%~67.9% 和 15.2%~99.9% 之间 (潮棕壤 M10 除外), 说明在猪粪中 Zn 的生物有效性要显著低于水溶性 Zn 盐。该结果与张云青等^[11]研究结果相似。这主要是由于猪粪中存在的对重金属有强烈吸附和螯合作用的大分子腐殖质, 有助于降低重金属的生物有效性。董同喜等^[12]亦发现, 在水稻土中添加猪粪后, Zn 的生物有效性均显著低于等量重金属盐。主要由于猪粪等粪便固体可以固定 0.6 mmol Zn , 使其移动性和生物活性大幅降低。此外, 本研究还发现, 猪粪中 Cu 和 Zn 在第二季小白菜上的植物有效系数均高于第一季种植的空心菜, 这可能是因为猪粪在土壤中的进一步腐解矿化, 提高了猪粪中 Cu、Zn 的植物有效性。同时, Cu 的植物有效系数均要高于相同处理下的 Zn, 这可能与 Cu、Zn 和有机物质络合能力的强弱有关。Cu 相对于 Zn 更容易与有机物质发生络合作用, 当有大量水溶性有机质存在时, 将会提高 Cu 的植物有效性^[24-26]。因此, 猪粪施用应优先关注 Cu。

此外, 猪粪中 Cu 或 Zn 的植物有效系数在三种供试土壤之间均有明显的差异。如在红壤中猪粪 Cu 的有效系数明显高于灌漠土和潮棕壤, 但在红壤中的 Zn 有效系数则明显低于灌漠土和潮棕壤。从表 1 中可以看出供试的三种土壤理化特性存在较大差异, 无论是土壤 pH 值、阳离子交换量、有机质, 还是元素含量。不同供试土壤间的理化特性及微生物差异可能影响着猪粪中重金属的矿化进程以及其与土壤固相的吸附量, 从而导致猪粪中重金属的植物有效系数在不同土壤间存在差异。张妍等^[27]和 Huang 等^[28]研究了猪粪处理中小白菜地上部 Cu、Zn 含量与土壤理化性质的关系, 发现施用猪粪的小白菜地上部 Cu、Zn 含量与 DOC、SOM 呈显著正相关, Cu 与 pH、Eh 呈显著负相关。同时, 汪金舫等^[29]研究发现, 有机质能明显提高土壤 Cu 的生物有效性, 而对 Zn 的作用较小。有机质对土壤 Cu 和 Zn 生物有效性影响的不同, 导致植物对土壤中 Cu 和 Zn 的富集系数和转运系数随猪粪施用量的变化产生差异^[27]。周歆等^[30]研究表明, Cu 和 Zn 的交换态量与土壤阳离子交换量之间均存在幂函数相关关系, $R_{Cu}^2=0.499$ 和 $R_{Zn}^2=0.341$ 。这些研究说明了土壤理化性质差异对施用猪粪后作物 Cu、Zn 含量及其生物有效性会产生一定影响, 但内在的相关机理还有待今后进一步深入研究。

4 结论

(1) 施用猪粪和等量重金属的水溶性盐明显增加了空心菜和小白菜地上部 Cu、Zn 的含量, 且随着猪粪和水溶性重金属盐施用量的增加, 空心菜和小白菜中 Cu 和 Zn 含量也增加。

(2) 猪粪施用量为 $50 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $100 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时, 空心菜和小白菜地上部 Zn 含量总体上低于对应的等量重金属水溶性盐处理, 猪粪 Zn 植物有效系数低于 100%; 猪粪施用量为 $100 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时, 空心菜和小白菜 Cu 含量均高于相对应的等量重金属水溶性盐处理, 猪粪 Cu 植物有效系数大于 100%。猪粪中 Cu 的植物有效系数明显高于 Zn, 猪粪施用应优先关注 Cu。

(3) 猪粪中 Cu、Zn 在第二季小白菜上的植物有效系数均高于第一季种植的空心菜, 表明随着猪粪施入土壤中时间的延长, 猪粪中 Cu 和 Zn 的植物有效性均有所提高。

参考文献:

[1] 叶必雄, 刘 圆, 虞江萍, 等. 施用不同畜禽粪便土壤剖面中重金属

- 分布特征[J]. 地理科学进展, 2012, 31(12):1708-1714.
- YE Bi-xiong, LIU Yuan, YU Jiang-ping, et al. Characteristics of the distribution of heavy metals in the profiles of the soils fertilized with different livestock manures[J]. *Process in Geography*, 2012, 31(12):1708-1714.
- [2] 何梦媛, 董同喜, 茹淑华, 等. 畜禽粪便有机肥中重金属在土壤剖面中积累迁移特征及生物有效性差异[J]. 环境科学, 2017, 38(4):1576-1586.
- HE Meng-yuan, DONG Tong-xi, RU Shu-hua, et al. Accumulation and migration characteristics in soil profiles and bioavailability of heavy metals from livestock manure[J]. *Environmental Science*, 2017, 38(4):1576-1586.
- [3] 林源, 马骥, 秦富. 中国畜禽粪便资源结构分布及发展展望[J]. 中国农学通报, 2012, 28(32):1-5.
- LIN Yuan, MA Ji, QIN Fu. The structure distribution and prospect of China manure resource[J]. *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 2012, 28(32):1-5.
- [4] 贾武霞, 文炯, 许望龙, 等. 我国部分城市畜禽粪便中重金属含量及形态分布[J]. 农业环境科学学报, 2016, 35(4):764-773.
- JIA Wu-xia, WEN Jiong, XU Wang-long, et al. Content and fractionation of heavy metals in livestock manures in some urban areas of China[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2016, 35(4):764-773.
- [5] Li J Y, Hou Y L, Hua Q X, et al. Variation of soil nutrient and heavy metal concentrations in greenhouse soils[J]. *Soils*, 2005, 37(6):626-629.
- [6] 刘荣乐, 李书田, 王秀斌, 等. 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, 2005, 24(2):392-397.
- LIU Rong-le, LI Shu-tian, WANG Xiu-bin, et al. Contents of heavy metal in commercial organic fertilizers and organic wastes[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2005, 24(2):392-397.
- [7] 张树清, 张夫道, 刘秀梅, 等. 规模化养殖畜禽粪主要有害成分测定分析研究[J]. 植物营养与肥料学报, 2005, 11(6):822-829.
- ZHANG Shu-qing, ZHANG Fu-dao, LIU Xiu-mei, et al. Determination and analysis on main harmful composition in excrement of scale live stock and poultry feedlots[J]. *Plant Nutrition and Fertilizer Science*, 2005, 11(6):822-829.
- [8] 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-sources Technol*, 1999, 70(1):23-31.
- [9] 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.
- [10] 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.
- [11] 张云青, 张涛, 李洋, 等. 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[J]. 农业环境科学学报, 2015, 34(1): 87-96.
- ZHANG Yun-qing, ZHANG Tao, LI Yang, et al. Bioavailability dynamics of heavy metals in livestock and poultry manure added to different farmland soils[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2015, 34(1):87-96.
- [12] 董同喜, 张涛, 李洋, 等. 畜禽粪便有机肥中重金属在水稻土中生物有效性动态变化[J]. 环境科学学报, 2016, 36(2):621-629.
- DONG Tong-xi, ZHANG Tao, LI Yang, et al. Bioavailability dynamics of heavy metals in manure and their effect on uptake of rice[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2016, 36(2):621-629.
- [13] 商和平, 李洋, 张涛, 等. 畜禽粪便有机肥中 Cu、Zn 在不同农田土壤中的形态归趋和有效性动态变化[J]. 环境科学, 2015, 36(1):314-324.
- SHANG He-ping, LI Yang, ZHANG Tao, et al. Form tendency and bio-availability dynamics of Cu and Zn in different farm soils after application of organic fertilizer of livestock and poultry manures[J]. *Environmental Science*, 2015, 36(1):314-324.
- [14] 徐兴华, 马义兵, 韦东普, 等. 污泥和水溶性重金属盐的植物有效性比较研究[J]. 中国土壤与肥料, 2008(6):51-54.
- XU Xing-hua, MA Yi-bing, WEI Dong-pu, et al. Phytoavailability of heavy metals in soils treated with sewage sludge and metal salts[J]. *Soil and Fertilizer Sciences in China*, 2008(6):51-54.
- [15] 贾武霞. 畜禽粪便施用对土壤中重金属累积及植物有效性影响研究[D]. 北京:中国农业科学院, 2015.
- JIA Wu-xia. Effects of livestock manure application on soil heavy metal accumulation and phytoavailability[D]. Beijing:Chinese Academy of Agricultural Sciences, 2015.
- [16] 刘洪涛, 郑国砥, 陈同斌, 等. 农田土壤中铜的主要输入途径及其污染风险控制[J]. 生态学报, 2008, 28(4):1774-1785.
- LIU Hong-tao, ZHENG Guo-di, CHEN Tong-bin, et al. Major input of copper to farm lands and control for its pollution risk[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2008, 28(4):1774-1785.
- [17] Zhou D M, Hao X Z, Wang Y J, et al. Copper and Zn uptake by radish and pakchoi as affected by application of livestock and poultry manures[J]. *Chemosphere*, 2005, 59(2):167-175.
- [18] 胡美玲, 关天霞, 何红波, 等. 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, 2012, 32(9):2189-2196.
- HU Mei-ling, GUAN Tian-xia, HE Hong-bo, et al. Forms and stabilization of Cu in mollisol and effect of manure applications[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2012, 32(9):2189-2196.
- [19] Madrid F, Lopez R, Cabrera F. Metal accumulation in soil after application of municipal solid waste compost under intensive farming conditions[J]. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 2007, 119(3):249-256.
- [20] Bhattacharyya P, Chakraborty A, Chakrabarti K, et al. Copper and zinc uptake by rice and accumulation in soil amended with municipal solid waste compost[J]. *Environmental geology*, 2006, 49(7):1064-1070.
- [21] Smith S R, Bencze K Z, Russ K A, et al. Investigation of the copper binding site and the role of histidine as a ligand in riboflavin binding protein[J]. *Inorganic chemistry*, 2008, 47(15):6867-6872.
- [22] Sedberry Jr J E, Bligh D P, Eun M Y. An evaluation of chemical methods for extracting copper from rice soils[J]. *Communications in Soil*

- Science & Plant Analysis*, 1988, 19(16):1841-1857.
- [23] 曾希柏, 杨佳波, 孙宝利, 等. 外源水溶性有机物及温度对红壤铜形态的影响[J]. 应用生态学报, 2010, 21(11):2959-2964.
- ZENG Xi-bai, YANG Jia-bo, SUN Bao-li, et al. Effects of exogenous dissolved organic matter and temperature on copper forms in red soil[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2010, 21(11):2959-2964.
- [24] Trapp S, Franco A, Mackay D. Activity-based concept for transport and partitioning of ionizing organics[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(16):6123-6129.
- [25] 童 非, 顾雪元. 重金属离子与典型离子型有机污染物的络合效应研究[J]. 中国环境科学, 2014, 34(7):1776-1784.
- TONG Fei, GU Xue-yuan. Study on complexation effect between heavy metal cations and typical ionic organic pollutants[J]. *China Environmental Science*, 2014, 34(7):1776-1784.
- [26] Antoniadis V, Alloway B J. The role of dissolved organic carbon in the mobility of Cd, Ni and Zn in sewage sludge-amended soils[J]. *Environmental Pollution*, 2002, 117(3):515-521.
- [27] 张 妍, 崔骁勇, 罗 维, 等. 小白菜对猪粪中高 Cu 和 Zn 的富集与转运[J]. 环境科学, 2011, 32(5):1482-1488.
- ZHANG Yan, CUI Xiao-yong, LUO Wei, et al. Bioconcentration and translocation of Cu and Zn by *Brassica sinensis* L. planted in high Cu and Zn contaminated pig manure-applied soils[J]. *Environmental Science*, 2011, 32(5):1482-1488.
- [28] Huang Z, Xu B, Zhang K, et al. Accumulation of heavy metals in the four years continual swine manure-applied greenhouse soils[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2007, 22(11):239-244.
- [29] 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[J]. 中国生态农业学报, 2006, 14(3):49-51.
- WANG Jin-fang, LIU Yue-juan, LI Ben-yin. Effects of returning crop straw into vertisol on the physical and chemical properties and availability of manganese, zinc, copper[J]. *Chinese Journal of Eco-Agriculture*, 2006, 14(3):49-51.
- [30] 周 歆, 周 航, 曾 敏, 等. 石灰石和海泡石组配对水稻糙米重金属积累的影响[J]. 土壤学报, 2014, 51(3):555-563.
- ZHOU Xin, ZHOU Hang, ZENG Min, et al. Effects of combined amendment (limestone+ sepiolite) on heavy metal accumulation in brown rice [J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2014, 51(3):555-563.