

不同畜禽粪肥与化肥配施下黑土中 Zn 含量及形态变化特征

杨子仪, 吴景贵*, 冯娜娜, 陈 闯

(吉林农业大学资源与环境学院, 长春 130118)

摘要:通过培养实验并采用改进的 BCR 连续提取法研究了不同畜禽粪肥与化肥配施作用下黑土中 Zn 含量及形态在 3 年内动态变化特征。研究结果显示:不同畜禽粪肥与化肥配施增加了土壤中 Zn 总量和土壤各形态 Zn 含量,其中猪粪与化肥配施处理 Zn 总量为单施化肥处理的 1.69 倍,各形态 Zn 含量平均增幅达 238.9%;不同畜禽粪肥与化肥配施还导致了 Zn 由生物有效性低的可氧化态和残渣态向生物有效性高的酸可提取态和可还原态转化,转化程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、单施化肥。在对影响 Zn 形态转化因素进行相关分析时发现:不论施肥与否,土壤中酸可提取态和可还原态 Zn 均与 pH 值、有机质含量呈显著负相关关系,而可氧化态和残渣态 Zn 与 pH 值、有机质含量呈显著正相关关系。此外,不同畜禽粪肥与化肥配施使得土壤中残渣态 Zn 与 pH 值间正相关性增强,而对各形态 Zn 与有机质含量间相关性影响不大。本研究条件下,畜禽粪肥与化肥配施造成了 Zn 在土壤中积累,提高了 Zn 的生物有效性,因而增加了土壤 Zn 污染风险;而不同粪肥间以猪粪与化肥配施对 Zn 污染影响最为显著,牛粪与化肥配施则与单施化肥差别不大。

关键词: 畜禽粪肥; Zn; 形态变化; 黑土

中图分类号: X713 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2014)09-1728-08 doi:10.11654/jaes.2014.09.009

Effects of Different Livestock Manures Combined with Chemical Fertilizers on Contents and Fractions of Zn in Black Soil

YANG Zi-yi, WU Jing-gui*, FENG Na-na, CHEN Chuang

(College of Resources and Environment Sciences, Jilin Agricultural University, Changchun 130118, China)

Abstract: Applying livestock manures has resulted in accumulation of heavy metals in soils. Impacts of heavy metals on the eco-environment are greatly dependent on their forms. Here a 3-year incubation experiment was conducted to study the effects of different livestock manures combined with chemical fertilizers on the dynamics of contents and forms of Zn in black soil. Modified BCR sequential extraction procedure was used to fractionate Zn forms. Combined applications of manures and chemical fertilizers increased the contents of total Zn and Zn fractions. Total Zn in the pig manure plus chemical fertilizer treatment was 1.69 times as much as that in the chemical fertilizers only, and each fraction of soil Zn was increased by an average of 238.9%. The combined application also led to a transformation of Zn from low bioavailability fractions (Organic matter fraction and Residual fraction) to high bioavailability fractions (Weak acid soluble and Reducible fractions). The degree of Zn transformation was in order of pig manures > chicken manure > cow manure/fertilizers only. No matter fertilization or not, soil pH and organic matter contents were significantly negatively correlated with weak acid soluble and reducible fractions, but positively with organic and residual fractions of Zn. Combined applications enhanced the positive correlation between residual fraction and pH, but had no effects on the correlation between Zn fractions and organic matter contents. Therefore, the combined application of manures and chemical fertilizer caused accumulation of Zn and improved the bioavailability of Zn, thus increasing the risk of soil pollution, with pig manure having the greatest impact on Zn pollution.

Keywords: livestock manure; Zn; transformation; black soil

收稿日期: 2014-03-04

基金项目: 国家科技支撑计划项目(2013BAC09B01, 2012BAD14B05); 吉林省科技厅重点科技成果转化项目(2013-0303-035NY)

作者简介: 杨子仪(1989—), 女, 吉林省吉林市人, 硕士研究生, 主要从事农业废弃物处理与资源化研究方向。E-mail: 846195289@qq.com

* 通信作者: 吴景贵 E-mail: wujingguiok@163.com

畜禽粪便因含有丰富的有机质及营养元素,常被作为有机肥应用于现代农业生产中^[1-2]。然而,随着我国畜禽养殖业的飞速发展,畜禽粪便中重金属元素大量存在,将这类畜禽粪便用于农业生产,将会给土壤带来重金属污染隐患。已有研究发现^[3-4],以牛粪、鸡粪和猪粪等为原料的有机肥已成为土壤重金属污染的主要来源。在众多重金属元素中,Zn是东北三省规模化养殖场的饲料中广泛存在的重金属成分之一^[5],且其含量均存在着不同程度的超标现象。将这些畜禽粪便长期施用于土壤,将会使土壤中全Zn以及有效Zn含量增加^[6],造成土壤Zn污染,进而对作物产生危害。一般植物含Zn量为10~100 mg·kg⁻¹,而部分植物当含Zn量超过50 mg·kg⁻¹时,就会发生Zn中毒现象^[7]。由此可见,土壤Zn污染问题已成为限制畜禽粪便农用的重要因素之一,研究畜禽粪便农用后土壤中Zn变化已迫在眉睫。

土壤中Zn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^[8]。通过对Zn形态的研究,不仅能将Zn的活性进行分级,还能揭示土壤中Zn的存在状态、生物有效性、毒性及可能产生的环境效应,从而预测Zn的长期变化和环境影响^[9]。由此可见,研究Zn在土壤中的形态变化对于了解Zn的变化形式、迁移规律和对生物的毒害作用具有十分重要的意义。

目前关于畜禽粪便农用后土壤中Zn变化特征的研究有以下几方面的不足:①研究多为单施畜禽粪肥对土壤Zn的影响,对于畜禽粪肥与化肥配施对Zn影响的研究较少;②研究主要针对土壤Zn总量的变化,对Zn形态变化的研究仍需加强;③目前关于Zn形态变化的研究多关注的是单一年份形态变化,对于各形态Zn在土壤中长期的动态变化研究较少,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^[10-11]等不足。针对以上不足,通过培养实验对不同畜禽粪肥与化肥配施下黑土中Zn含量、形态在3年内的动态变化进行了研究。本研究只在实验初期进行施肥,实验期间不种植任何作物,目的是减少其他因素干扰,单纯了解畜禽粪肥与化肥配施对土壤中Zn含量及形态的影响情况,以便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保护之间的可持续发展提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 供试土壤及畜禽粪便来源

供试土壤为黑土,取自吉林农业大学试验田;供试

畜禽粪肥为猪粪、鸡粪、牛粪,均取自吉林农业大学动物科学学院养殖场(三种畜禽粪均在自然状态下进行了高度腐熟处理);供试化肥选用尿素、磷酸二铵、氯化钾。供试土壤及畜禽粪的主要理化性质见表1。

表1 土壤及三种畜禽粪的主要理化性质

Table 1 Main physical-chemical characteristics of soil and three animal manures

供试材料	pH	有机质/ g·kg ⁻¹	全氮/ g·kg ⁻¹	全磷/ g·kg ⁻¹	全钾/ g·kg ⁻¹	全锌/ mg·kg ⁻¹
土壤	6.76	20.97	1.19	0.97	2.89	69.53
牛粪	7.27	392.34	15.92	3.90	9.32	132.75
猪粪	7.63	308.91	21.10	7.93	10.22	496.91
鸡粪	8.03	270.11	21.37	8.19	15.03	227.00

1.2 实验设计

本研究采用培养实验于吉林农业大学培养场进行,实验始于2010年5月,共设5个处理,分别为空白对照(CK)、单施化肥(HF)、猪粪+化肥(ZF)、牛粪+化肥(NF)、鸡粪+化肥(JF),每个处理设置3个重复。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%,每桶外施养分别为N 8.28 g、P₂O₅ 3.71 g、K₂O 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)。将土壤、畜禽粪肥和化肥充分混合,然后装盆(盆底部均有出水孔),只在装盆时施入畜禽粪肥及化肥,之后3年内不做任何处理。施肥后,每隔5~7 d利用称重法补水,使土壤含水量保持在田间持水量的65%。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,研磨过2 mm和0.149 mm尼龙筛,分别用于pH和重金属分析(总量分析及形态分析)。

1.3 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。实验所用HF、HNO₃、HClO₄等均为优级纯。

1.4 分析方法与质量控制

1.4.1 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》^[12]。

1.4.2 全量重金属测定

全Zn的测定采用氢氟酸-硝酸-高氯酸(HF-HNO₃-HClO₄)消煮、火焰原子吸收光谱法。

1.4.3 重金属形态分级方法

重金属Zn形态分级提取采用国际上通用的改进

的 BCR 连续提取法。该方法为目前国际上研究土壤重金属形态最权威的方法之一,在国内外已经受到高度重视^[13]。它将重金属元素分成四种形态逐级提取,具体提取过程如表 2 所示^[14]。

1.4.4 质量控制

关于分析测试中的质量控制,所有处理在分析过程中均带有平行样、试剂空白及质控样。本实验质控样选用 GBW07425(GSS-11),Zn 的回收率为 95.06%。

1.5 统计分析

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

2 结果与分析

2.1 不同畜禽粪肥与化肥配施后土壤中 Zn 总量动态变化情况

表 3 为不同畜禽粪肥与化肥配施后土壤中 Zn 总量的动态变化情况。3 年内所有处理 Zn 含量均表现出一致的规律,即 ZF>JF>NF>CK、HF。

就不同处理而言,ZF 处理土壤中 Zn 含量显著高于其他处理,与单施化肥相比增幅达到 68.9%~69.8%;其次是 JF 处理,增幅为 28.5%~30.1%;再次是 NF 处理,增幅为 5.8%~7.2%。就不同年份而言,所有处理 3 年间 Zn 含量均略减。这主要是由于部分可溶性 Zn 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 Zn 总量基本保持不变。

综上所述,不同畜禽粪肥与化肥配施均增加了土

壤中 Zn 的含量,且以 ZF 处理增加效果最为显著。

2.2 不同畜禽粪肥与化肥配施后土壤中各形态 Zn 含量变化情况

图 1 为不同畜禽粪肥与化肥配施后土壤中各形态 Zn 含量动态变化情况。土壤中的 Zn 主要以残渣态(37.95%~68.39%)存在,其次是可还原态(17.55%~39.61%),再次是可氧化态(2.76%~12.90%)和酸可提取态(2.76%~18.71%)。

就不同处理而言,不同畜禽粪肥与化肥配施均使土壤中各形态 Zn 含量增加。ZF 处理增加效果最为显著,与单施化肥相比其对各形态 Zn 的增加幅度依次为:酸可提取态 352.8%~1 005.7%;可还原态 133.3%~229.5%;可氧化态 49.4%~130.7%;残渣态 4.1%~5.8%。其次是 JF 处理,增幅分别为:酸可提取态 61.5%~248.9%;可还原态 28.1%~89.3%;可氧化态 20.3%~32.9%;残渣态 3.1%~4.8%。NF 处理与单施化肥处理相比差异性不大,基本一致。就不同形态而言,三种畜禽粪肥与化肥配施对土壤中酸可提取态 Zn 增加效果最为明显,其次是可还原态 Zn,再次是可氧化态 Zn,残渣态 Zn 增加效果最不明显,基本保持不变。

综上所述,不同畜禽粪肥与化肥配施导致了土壤中各形态 Zn 含量增加,其中以 ZF 与化肥配施增加效果最为显著。

2.3 不同畜禽粪肥与化肥配施后土壤中各形态 Zn 变化趋势

关于重金属的形态分析一般认为: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

表 2 改进 BCR 连续提取法提取工艺流程

Table 2 Modified BCR sequential extraction procedure

重金属形态	具体提取方法
酸可提取态	1 g 土样,加 40 mL 0.11 mol·L ⁻¹ HAc,室温下振荡 16 h(250 r·min ⁻¹)离心(4000 r·min ⁻¹)20 min
可还原态	残余物中加 40 mL 0.5 mol·L ⁻¹ NH ₂ OH·HCl,室温下振荡 16 h(250 r·min ⁻¹)离心(4000 r·min ⁻¹)20 min
可氧化态	残余物中加 10 mL H ₂ O ₂ ,室温下加盖间歇性振荡 1 h,水浴 85 °C 1 h,去盖加热至近干,再加 10 mL H ₂ O ₂ ,重复上述过程,冷却后加 50 mL 1 mol·L ⁻¹ NH ₄ OAc,室温下振荡 16 h(250 r·min ⁻¹)离心(4000 r·min ⁻¹)20 min
残渣态	残渣转移于 50 mL 聚四氟乙烯烧杯,加入 10 mL HNO ₃ 、10 mL HF 和 3 mL HClO ₄ ,电热板上低温加热 1 h,再中温加热 1 h 后开盖除硅。当白烟基本冒尽且坩埚内容物呈粘稠状时,稍冷,加入 1 mL HNO ₃ :H ₂ O=1:1(V:V)的溶液溶解残渣。待消解液冷却后,移至 25 mL 容量瓶中,待测

表 3 不同处理对土壤中 Zn 总量的影响(mg·kg⁻¹)

Table 3 Effects of different treatments on total contents of Zn in soil(mg·kg⁻¹)

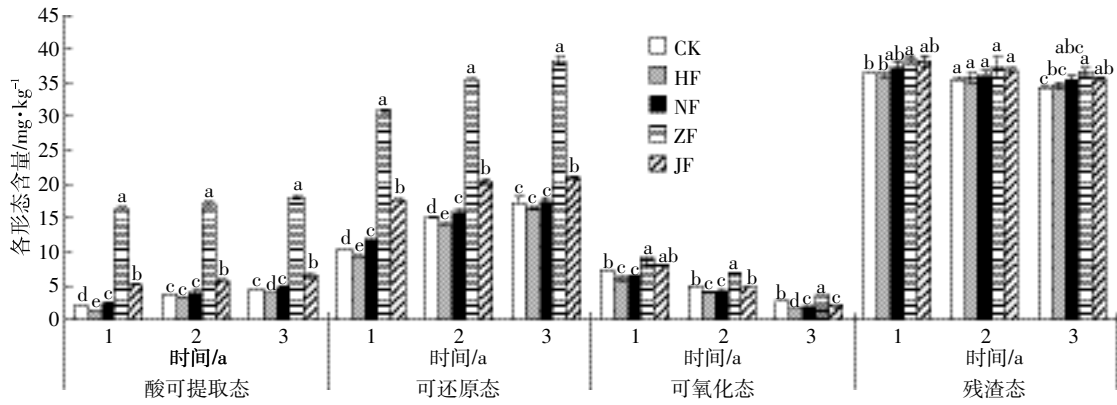
年份	CK	HF	NF	ZF	JF
第 1 年	69.13±0.43cd	66.78±0.31d	71.58±1.21c	113.08±1.17a	86.92±1.20b
第 2 年	68.67±1.38cd	66.35±1.87d	70.77±0.46c	112.04±1.69a	86.79±2.03b
第 3 年	68.58±1.28c	66.23±1.74c	70.06±0.07c	111.87±3.54a	85.14±1.05b

注:同行不同字母表示同一年份、不同处理间存在显著性差异(P<0.05)。

态为稳定态,生物有效性低^[15-16]。图2显示不同畜禽粪肥与化肥配施后土壤中各形态Zn的变化趋势,3年内所有处理均呈现出:酸可提取态、可还原态Zn增加,可氧化态Zn大幅降低,残渣态Zn略降的现象。分述如下:

(1)所有处理酸可提取态Zn均呈递增趋势。不同处理间比较而言,ZF处理较单施化肥增幅最大,3年

增幅分别为14.5%、11.8%、11.7%;其次是JF处理,3年增幅分别为4.7%、2.7%、2.8%;NF处理增加幅度不明显,基本与HF处理相同。由此可见,ZF与化肥配施对土壤中酸可提取态Zn的增加效果最明显,而NF与化肥配施与单施化肥无太大差别。就年份变化而言,ZF、JF处理在第1年出现最高增幅,NF、HF处理在第2年出现最高增幅。ZF处理依旧表现出高于



不同字母表示同一年份、同一形态、不同处理间存在显著性差异(P<0.05)

图1 不同处理对土壤中各形态Zn含量的影响

Figure 1 Effects of different treatments on contents of different Zn fractions in soil

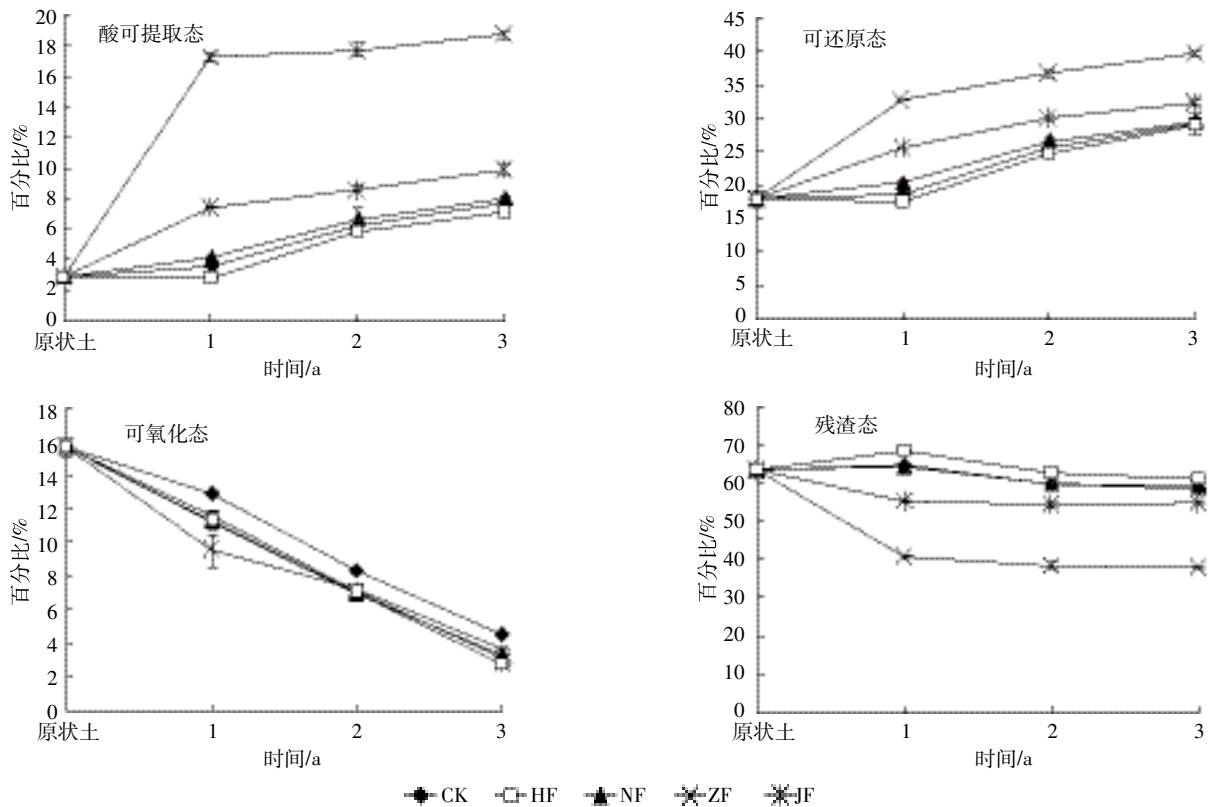


图2 不同处理对土壤中各形态Zn变化趋势的影响

Figure 2 Change trends of different Zn fractions under different treatments

其他处理的增加趋势,第1年增幅达到了14.4%;JF处理次之,第1年增幅为4.6%;NF处理与HF处理增加幅度基本相同,最大增幅出现在第2年,在2.6%左右。

(2)所有处理可还原态Zn均呈递增趋势。不同处理间比较而言,ZF处理较单施化肥增幅最大,3年增幅分别为15.1%、12.0%、10.6%;JF处理次之,3年增幅分别为8.1%、5.4%、3.2%;NF处理增加幅度依旧不明显,与HF处理基本相同。由此可见,ZF与化肥配施处理对土壤中可还原态Zn的增加效果也是最明显的,NF处理仍然与单施化肥处理没有太大差别。就年份变化而言,ZF、JF处理依然在第1年出现最高增幅,NF、HF处理在第2年出现最高增幅。其中,ZF处理第1年增幅达到14.6%,高于其他处理;JF处理次之,第1年增幅为7.7%;NF、HF处理基本相同,第2年最高增幅为2.5%。

(3)所有处理可氧化态Zn均呈递减趋势。不同处理间比较,施肥处理可氧化态Zn含量均低于CK。也就是说,不论单施化肥还是畜禽粪肥与化肥配施均将导致土壤中可氧化态Zn含量下降。且施肥各处理间变化无明显差别,与HF处理相比,三种畜禽粪肥与化肥配施处理3年内增幅在-1.8%~1.0%之间。由此可见,不同畜禽粪肥与化肥配施对土壤中可氧化态Zn的降低程度与单施化肥相差不大。而就年份变化而言,所有处理年份间降低趋势也均相近,第1年为-4.1%~-6.1%,第2年为-2.3%~-4.5%,第3年为-3.5%~-4.0%。

(4)所有处理残渣态Zn除ZF、JF处理外,其他处理均基本保持不变。其中,ZF和JF处理残渣态Zn在3年内均出现降低趋势,与HF处理相比,ZF处理3

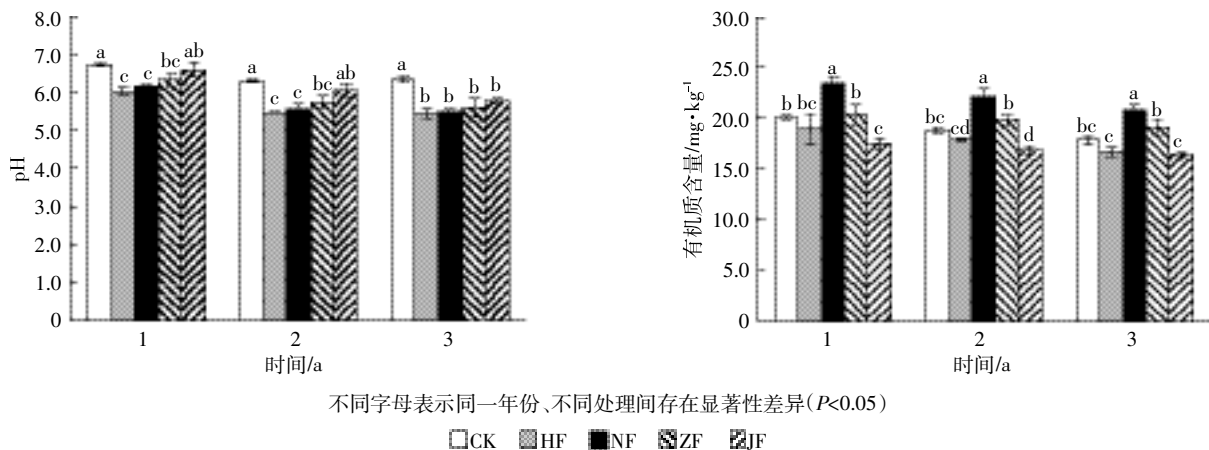
年内降幅分别为27.7%、24.0%、23.3%;JF处理降幅分别为13.1%、8.2%、6.4%;NF处理与HF处理无明显差别。这说明ZF、JF与化肥配施能降低土壤中残渣态Zn所占比例,而NF与化肥配施则对残渣态Zn含量影响不大。就不同年份而言,ZF、JF处理均在第1年出现最大降幅,分别为22.9%和8.2%。

综上所述,不同畜禽粪肥与化肥配施导致了土壤中Zn由生物有效性低的残渣态和可氧化态向生物有效性高的酸可提取态和可还原态转化。不同处理间比较,猪粪与化肥配施处理转化程度最大,牛粪与化肥配施处理基本与单施化肥处理无异。可以说,与单施化肥相比,畜禽粪肥与化肥配施提高了土壤中Zn的活性,使其更易被植物吸收利用。

2.4 不同畜禽粪肥与化肥配施后影响Zn形态变化相关因素分析

目前许多研究表明^[17-18],土壤中Zn的形态变化主要与土壤pH值以及有机质含量有关。Lock等^[19]认为,pH值是影响土壤Zn形态变化的最大因素,pH值通过影响重金属化合物在土壤中的溶解度及土壤胶体的电荷来影响Zn的形态分布。而孙花等^[20]研究指出:土壤有机质的含量和组成是影响土壤Zn形态分布的最主要因素,一般情况下,土壤有机质通过参与Zn在土壤中的络合和螯合作用来影响Zn的迁移转化过程。

本文根据以上结论对不同畜禽粪肥与化肥配施后3年内pH值和有机质含量变化情况进行了分析,结果如图3所示。不同畜禽粪肥与化肥配施导致了土壤pH值的降低,与单施化肥相比,畜禽粪肥与化肥配施对土壤酸化程度较低。也就是说,畜禽粪肥与化肥配施可有效降低单施化肥带来的土壤酸化。在施肥



不同字母表示同一年份、不同处理间存在显著性差异($P < 0.05$)

□CK ■HF ■NF ■ZF ■JF

图3 不同处理对土壤pH和有机质含量的影响

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

后的3年内,pH值逐年递减,说明施肥后土壤的酸化程度会随着时间而变化而加剧。由图3还可知,不同畜禽粪肥与化肥配施导致了土壤有机质的变化,与单施化肥相比,ZF、JF与化肥配施增加了土壤有机质的含量;而NF与化肥配施则降低了土壤有机质的含量,且施肥后的3年内,有机质含量连年降低。

针对以上结果,本文对pH值和有机质含量与各形态Zn之间的相关性进行了分析,结果如表3、表4所示。由表3可知,所有处理的酸可提取态和可还原态Zn均与pH值呈显著负相关关系,这与王静等^[21]的研究结果一致。除JF处理的可氧化态Zn与pH间呈极显著正相关关系外,其他处理可氧化态Zn与pH间均无相关性。同时,三种畜禽粪肥与化肥配施处理的残渣态Zn与pH间呈显著正相关关系,而单施化肥处理则不呈现相关性。也就是说,畜禽粪肥与化肥配施增强了土壤中残渣态Zn与pH值间的正相关关系,使得残渣态Zn更易随着pH值的降低而减少。

由表4可知,所有处理的酸可提取态Zn和可还原态Zn均与有机质含量呈显著负相关关系,而可氧化态Zn和残渣态Zn则均与有机质含量呈显著正相关关系。也就是说,不论施肥与否,土壤中Zn的形态与土壤有机质间相关性均十分显著。由此可见,土壤有机质含量对Zn形态的影响较土壤pH值要大。

3 讨论

本文通过培养实验研究了不同畜禽粪肥与化肥配施对土壤Zn总量及各形态含量3年内动态变化的

表3 pH与不同形态Zn的相关分析

Table 3 Correlationship between pH and different Zn fractions in soil

	CK	HF	NF	ZF	JF
酸可提取态	-0.951 2*	-0.981 6*	-0.980 1*	-0.951 1*	-0.993 6**
可还原态	-0.960 7*	-0.966 8*	-0.988 4*	-0.989 5*	-0.989 1*
可氧化态	0.895 2	0.886 6	0.938 3	0.916 1	0.993 2**
残渣态	0.891 6	0.855 3	0.990 5**	0.995 3**	0.994 4**

注:*、**分别表示 $P<0.05$ 和 $P<0.01$ 的差异显著性水平。下同。

表4 有机质与不同形态Zn的相关分析

Table 4 Correlationship between organic matter and different Zn fractions in soil

	CK	HF	NF	ZF	JF
酸可提取态	-0.994 9**	-0.973 9*	-0.989 7*	-0.998 5**	-0.995 1**
可还原态	-0.991 1**	-0.986 8*	-0.981 9*	-0.975 0*	-0.986 9*
可氧化态	0.998 9**	0.998 2**	0.999 9**	0.999 9**	0.994 8**
残渣态	0.998 5**	0.992 4**	0.989 4*	0.963 2*	0.995 8**

影响。由以上研究结果可知,不同畜禽粪肥与化肥配施不仅增加了土壤中Zn的总量及各形态含量,还促进了土壤中Zn由生物有效性低的形态向生物有效性高的形态转化。

已有研究表明^[22],施用畜禽粪便作为有机肥可导致表层土壤中Zn出现富集现象,与本实验结果一致。不同畜禽粪肥与化肥配施对土壤中Zn总量影响主要是由于:土壤中Zn的总量是由土壤中Zn的输入和输出决定的^[23],就本文而言,输入的Zn含量直接决定土壤中Zn总量。也就是说,土壤中Zn的总量与施入的畜禽粪便Zn含量有着密切的关系,而畜禽粪便本身的Zn含量均明显高于土壤,造成了土壤中Zn总量的增加。关于不同畜禽粪肥与化肥配施使得土壤中各形态Zn含量增加的原因,钟晓兰等^[9]解释为土壤中各形态的Zn含量与Zn总量间呈显著正相关关系。也就是说,本文中各处理Zn总量的增加直接导致了各形态Zn含量的增加。

影响Zn在土壤中形态转化最主要的两个因素是土壤pH值和有机质含量,本文就各形态Zn与pH值和有机质含量间相关性进行了分析。不同畜禽粪肥与化肥配施后的3年内,土壤pH值和有机质含量均逐年降低。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 CO_2 ,在腐殖化过程中会产生有机酸,导致土壤pH的降低^[24]。有机质含量下降主要是因为:实验本身是一次性施肥,再无追肥,且pH的下降导致土壤中有机质分解,最终导致有机质含量的下降。一般情况下,酸性土壤中Zn的有效性高,在中性和碱性土壤中可成为Zn络离子,也可沉淀为氢氧化物等,溶解度降低,有效性差。随着pH值的降低,Zn在土壤固相上的吸附量和吸收能力减弱,从而导致酸可提取态、可还原态Zn增加^[19],Zn有效性增强。高文文等^[25]的研究亦指出,随着土壤有机质含量的减少,土壤交换态(酸可提取态)Zn和铁锰氧化物结合态(可还原态)Zn含量逐渐增加,有机质结合态(可氧化态)Zn含量明显减少,残渣态Zn含量变化不明显,与本文结果完全一致。此外,重金属总量的增加也会导致重金属有效性的增加^[9],也就是说土壤中Zn总量的增加也促使了土壤中Zn有效性的增加。

综上所述,本文中Zn形态的转变是多种因素共同作用下的必然结果。

根据上述研究结果不难看出,畜禽粪肥与化肥配施无疑增加了土壤Zn污染的风险,因而在使用畜禽粪便作为有机物料施入土壤前,应充分考虑土壤本身

Zn 的污染程度及施用的畜禽粪便中重金属含量是否超标。若土壤或植物中缺少 Zn 元素,则可以考虑使用猪粪或鸡粪与化肥配施作为有机物料;若土壤或植物本身不缺少 Zn 元素,则宜选择牛粪与化肥配施作为有机物料。总而言之,选择畜禽粪便作为有机物料应因地制宜,只有在充分考虑地域特点后对有机肥料种类进行选择,才能在有效利用畜禽粪便的同时,减少重金属污染的危害。

4 结论

(1)本实验条件下,不同畜禽粪肥与化肥配施增加了土壤中 Zn 的总量,其中以猪粪与化肥配施处理增幅最大,达到 69%左右。

(2)不同畜禽粪肥与化肥配施增加了土壤中各形态 Zn 含量,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>单施化肥。

(3)不同畜禽粪肥与化肥配施导致了土壤中 Zn 由生物有效性低的可氧化态和残渣态向生物有效性高的酸可提取态和可还原态转化,转化程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>单施化肥。

(4)不论施肥与否,土壤中酸可提取态和可还原态 Zn 均与 pH 值、有机质含量呈显著负相关关系,可氧化态和残渣态 Zn 则与 pH 值、有机质含量呈显著正相关关系。不同畜禽粪肥与化肥配施使得土壤中残渣态 Zn 与 pH 值间正相关性增加,而对各形态 Zn 与有机质含量间相关性没有太大影响。

参考文献:

- [1] 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 Science*, 2004, 16(3):371-374.
- [2] 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]. *Bioresource Technology*, 1999, 70(1):23-31.
- [3] 吴二社,张松林,刘焕萍,等.农村畜禽养殖与土壤重金属污染[J].中国农学通报,2011,7(3):285-288.
WU Er-she, ZHANG Song-lin, LIU Huan-ping, et al. Livestock and poultry breed aquatics rural areas and soil heavy metal pollutions[J]. *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 2011, 7(3):285-288.
- [4] Petersen S O, Sommer S G, et al. Recycling of livestock manure in a whole-farm perspective[J]. *Livestock Science*, 2007, 112:180-191.
- [5] 胡海平,王代懿,张丰松,等.东北三省不同规模养殖场畜禽饲料和粪便中锌含量特征[J].环境科学研究,2013,26(6):689-694.
HU Hai-ping, WANG Dai-yi, ZHANG Feng-song, et al. Contents of Zn in animal feeds and manures from farms of different scales in the North-east of China[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2013, 26(6):689-694.
- [6] 茹淑华,张国印,苏德纯,等.禽粪有机肥对土壤锌积累特征及其生物有效性的影响[J].华北农学报,2011,26(2):186-191.
RU Shu-hua, ZHANG Guo-yin, SU De-chun, et al. Effects of poultry manures on the soil Zn content and Zn availability[J]. *Acta Agriculture Boreali-Simica*, 2011, 26(2):186-191.
- [7] 黄昌勇,李保国,潘根兴,等.土壤学[M].北京:中国农业出版社,2000.
HUANG Chang-yong, LI Bao-guo, PAN Gen-xing, et al. Soil science[M]. Beijing: China Agriculture Press, 2000.
- [8] Tessier A, Campbell P G C, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals[J]. *Analytical Chemistry*, 1979, 51(7):844-851.
- [9] 钟晓兰,周生路,黄明丽,等.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,2009,18(4):1266-1273.
ZHONG Xiao-lan, ZHOU Sheng-lu, HUANG Ming-li, et al. The factors that affect heavy metals in soil and its speciation characteristics[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2009, 18(4):1266-1273.
- [10] 徐明岗,武海雯,刘景,等.长期不同施肥下我国3种典型土壤重金属的积累特征[J].农业环境科学学报,2010,29(12):2319-2324.
XU Ming-gang, WU Hai-wen, LIU Jing, et al. Evolution of heavy metal contents of three soils under long-term fertilizations[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2010, 29(12):2319-2324.
- [11] 任顺荣,邵玉翠,高宝岩,等.长期定位施肥对土壤重金属含量的影响[J].水土保持学报,2005,9(4):96-99.
REN Shun-rong, SHAO Yu-cui, GAO Bao-yan, et al. Effect of long-term located fertilization on heavy-metal content of soil[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2005, 9(4):96-99.
- [12] 鲁如坤.土壤农业化学分析方法[M].北京:中国农业科技出版社,1999.
LU Ru-kun. Chemical analysis method of soil[M]. China Agriculture Science and Technique Press, 1999.
- [13] Rauret G, Lopez-Sanchez J F, Sahuquillo A, et al. 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*, 1999, 1:57-61.
- [14] 张朝阳,彭平安,宋建中,等.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,2012,21(11):1881-1884.
ZHANG Chao-yang, PENG Ping-an, SONG Jian-zhong, et al. Utilization of modified BCR procedure for the chemical speciation of heavy metals in Chinese soil reference material[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2012, 21(11):1881-1884.
- [15] Maiz I, Esnaola M V, Millin E. Evaluation of heavy metal availability in contaminated soils by a short sequential extraction procedure[J]. *Science of the Total Environment*, 1997, 206(23):107-115.
- [16] Bacon J R, Davidson C M. Is there a future for sequential chemical extraction?[J]. *Analyst*, 2008, 133(1):25-46.
- [17] Ma Y B, Uren N C. The fate and transformation of zinc added to soils[J]. *Australian Journal of Soil Research*, 1997, 35(4):727-738.
- [18] 林蕾,陈世宝.土壤中锌的形态转化、影响因素及有效性研究进

- 展[J]. 农业环境科学学报, 2012, 31(2):221-229.
- LIN Lei, CHEN Shi-bao. Transformation and influence factors of speciation of zinc in soils and its effect on zinc bioavailability: A review[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2012, 31(2):221-229.
- [19] Lock K, Janssen C R. Influence of ageing on zinc bioavailability in soils[J]. *Environmental Pollution*, 2003, 126(3):371-374.
- [20] 孙 花, 谭长银, 黄道友, 等. 土壤有机质对土壤重金属积累、有效性及形态的影响[J]. 湖南师范大学自然科学学报, 2011, 34(4):82-87.
- SUN Hua, TAN Chang-yin, HUANG Dao-you, et al. Effects of soil organic matter on the accumulation, availability and chemical speciation of heavy metal[J]. *Journal of Natural Science of Hunan Normal University*, 2011, 34(4):82-87.
- [21] 王 静, 张杨珠. 土壤中重金属的形态区分法与环境风险[J]. 湖南农业科学, 2010(1):46-48, 53.
- WANG Jing, ZHANG Yang-zhu. Progress of differentiating methods for heavy metals forms in soil and risk assessment methods for environment[J]. *Hunan Agriculture Science*, 2010(1):46-48, 53.
- [22] 王改玲, 李立科, 郝明德, 等. 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, 2010, 24(3):60-70.
- WANG Gai-ling, LI Li-ke, HAO Ming-de, et al. Effects of long-term fertilization on heavy-metal contents of soil and environmental quality evaluation[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2010, 24(3):60-70.
- [23] 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, China[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2011, 30(11):2279-2284.
- [24] 王意锟, 张焕朝, 郝秀珍, 等. 有机物料在重金属污染农田修复中的应用研究[J]. 土壤通报, 2010, 41(5):1275-1280.
- WANG Yi-kun, ZHANG Huan-chao, HAO Xiu-zhen, et al. Research on the application of organic materials in the heavy metal contaminated soil[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2010, 41(5):1275-1280.
- [25] 高文文, 刘景双, 王 洋, 等. 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, 2010, 189(1):147-151.
- GAO Wen-wen, LIU Jing-shuang, WANG Yang, et al. Effect of organic matter on fractional transformation of Zn in black soils under freeze-thaw cycle[J]. *Chinese Journal of Eco-Agriculture*, 2010, 189(1):147-151.