

长期施用畜禽养殖废弃物下潮土重金属的累积特征^①

颜培^{1,2}, 王擎运^{1,3}, 张佳宝^{1*}, 信秀丽¹, 张丛志¹, 邓西海¹

(1 土壤与农业可持续发展国家重点实验室(中国科学院南京土壤研究所), 南京 210008; 2 中国科学院大学, 北京 100049;

3 安徽农业大学资源与环境学院, 合肥 230036)

摘要: 通过田间试验研究了畜禽养殖废弃物长期施用(2001—2013年)对重金属(Cr、Cu、Zn、Pb、Cd、As)在潮土中累积、形态转化及迁移行为的影响。试验设置畜禽养殖废弃物(猪粪, OM)和化肥氮磷钾(NPK)两个处理, 每处理设置3个重复。结果显示, 畜禽养殖废弃物的长期施用造成Cu、Zn在OM处理土壤中的含量明显高于NPK处理, 并主要累积于耕层土壤(0~20 cm), 但总体含量(Cu: 38.71 mg/kg; Zn: 83.26 mg/kg)较低, 对农田生态安全的影响较小。形态分析结果显示, OM处理土壤中DTPA络合态、弱酸结合态和铁锰结合态Cu、Zn、As的含量均显著高于NPK处理, 但不同形态Cr、Pb、Cd在两种处理土壤中的差异相对较小。其中, Cr主要以非提取态的形式存在(Cr>95%)。外源性Cu易累积于非提取态(52%), 而Zn则以弱酸溶解态(40%)和铁锰结合态(60%)为主。畜禽养殖废弃物的农田施用不仅是土壤重金属的重要来源, 也是土壤重金属活性提高的重要原因, 并造成部分重金属在剖面土壤中发生明显迁移行为, 累积于更深层土壤中。

关键词: 土壤重金属; 畜禽养殖废弃物; 累积; 形态转化; 迁移

中图分类号: X53 文献标识码: A

黄淮海平原是我国最大粮食生产基地, 该区域主要以潮土为主^[1]。潮土质量的好坏将直接影响到我国粮食生产安全与国家稳定。在过去的近30年中通过大规模的集约化种植, 土壤维持了较高的生产力, 但农田生态环境也出现了较为明显的变化, 有持续恶化的趋势^[1]。相关研究表明该区域农田土壤普遍存在养分元素施用过量的现象, 土壤重金属也出现了不同程度的累积, 部分重金属(Cu、Zn、Cd等)的累积量甚至已经高达100%^[2-4]。土壤重金属累积与养分过剩相比对环境的影响更具有隐蔽性、持久性。

农田土壤重金属的来源主要有肥料施用、大气降尘和污水灌溉^[5-7]。由于黄淮海平原潮土区工业并不发达, 土壤重金属将更多来源于肥料的长期施用^[1]。在我们前期研究中发现, 潮土重金属尤其As和Cd的累积与磷肥的施用有关, 但累积量相对较少, 并不足以影响到农田环境, 危害到农产品安全^[3-4, 8]。土壤中经磷肥引入的重金属大多因作物生产而被移除。因此, 该区域农田土壤重金属累积将更容易受到畜禽养殖废弃物长期施用的影响。潮土是一种典型的碱性

土壤, 经累积的重金属易于发生羟基沉淀反应而被固定下来, 但先前的研究确实发现部分重金属有明显迁移迹象, 相关机制的研究亟待于进一步展开^[3, 9]。本研究在前期研究的基础上依托田间长期肥料定位试验, 以无机化肥的平衡施用为参照, 着重分析了畜禽养殖废弃物处理下的土壤重金属含量及其形态变化, 目的在于探索畜禽养殖废弃物的长期施用对农田土壤重金属累积、迁移转化行为的影响机制, 研究结果可为区域农田生态安全的合理评估、风险管控提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 试验地概况

长期肥料定位试验田位于河南省封丘县黄德镇(35°11'N, 114°25'E)。该区域年降雨量615 mm且分布不均匀, 主要集中于7、8两个月份; 年蒸发量1875.0 mm, 远大于降雨量; 年均气温13.9℃, 属于典型的温带季风气候。土壤以轻壤质潮土为主(砂砾: 76.3%; 粉粒: 11.24%; 黏粒: 12.50%)。

基金项目: 中国科学院战略性先导科技专项课题项目(XDB15030302)、国家自然科学基金面上项目(41471182)、中国科学院科技服务网络计划项目(KFJ-EW-ST5-055-4)和土壤与农业可持续发展国家重点实验室开放基金项目(Y20160014)资助。

* 通讯作者(jbzhang@issas.ac.cn)

作者简介: 颜培(1990—), 男, 江苏淮阴人, 硕士研究生, 主要从事土壤环境相关研究。E-mail: pyan@issas.ac.cn

试验设置于 2001 年, 设有畜禽养殖废弃物(猪粪, OM)和常规氮磷钾(NPK)两个施肥处理。试验地宽约 5 m, 长 25 m, 设有 3 个重复。为了使研究结果更符合实际生产, 肥料的施用与田间管理均由当地人直接完成。猪粪年平均用量约为 10 000 kg/hm²(鲜重), 氮磷钾的年施用量分别为 400、100 和 200 kg/hm²。肥料使用量、施用方式及农田管理模式在当地均具有

典型的代表性。初始土壤 pH 为 8.6, 有机质含量为 8.7 g/kg。

1.2 样品采集及测定方法

2013 年采集剖面土壤样品(0~20、20~30、30~40 cm)。每个小区采集 5 个样品, 室温风干过 2 mm 筛备用。土壤 pH、有机质、速效养分(N、P、K)等理化性质(表 1)测定参照《土壤农业化学分析方法》^[10]。

表 1 耕层土壤基本性质(0~20 cm)
Table 1 Basic soil properties at tillage layer (0-20 cm)

处理	pH	有机质(g/kg)	碱解氮(mg/kg)	有效磷(mg/kg)	速效钾(mg/kg)
OM	8.41	18.2	155.26	118.6	159.5
NPK	8.44	14.8	74.63	18.33	93.47

注: OM: 畜禽养殖废弃物处理; NPK: 氮磷钾平衡施肥处理。

土壤重金属全量的测定采用 HNO₃-HClO₄-HF 三酸消解法。无机肥料(N、P、K)中重金属的测定: 称取 5.00 g 肥料于 100 ml 高脚烧杯, 加盖在 100℃ 消煮 30 min, 敞口蒸干, 50 ml 稀盐酸(v/v, 20%)溶解残渣并定容至 200 ml。有机肥的测定采用 HNO₃-H₂O₂ 溶解, 密闭高温、高压消解法^[11]。

有效态重金属元素(DTPA-metal)的提取采用 DTPA (二乙三胺五乙酸)-CaCl₂-TEA(三乙醇胺)提取剂(pH = 7.3)浸提, 土液比为 1:2。形态分析采用 BCR 三步浸提法, 将土壤重金属分为: 弱酸

溶解态(EXCH-; 乙酸浸提); 铁锰结核态(FeMnOX-; 盐酸羟胺浸提); 有机结核态(OX-; 双氧水结合盐酸羟胺浸提); 非提取态(RESD; 非化学试剂所能浸提, 又称残留态)。详细分类标准与浸提方法参阅文献[12]。

土壤标准物质采用 GSS-1(GBW07401)、GSS-2(BW07402)和 GSS-3(GBW07403)。标样及空白均设置 3 个重复, 实验误差控制在 ±5% 以内。浸提液中重金属含量测定采用等离子体发射光谱仪(ICP-AES)或电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)。

表 2 肥料中重金属元素的平均含量(mg/kg)
Table 2 Heavy metal concentrations in pig manure and phosphate fertilizer

肥料	Cr	Cu	Zn	Pb	Cd	As
猪粪	63.2	947	987	3.21	0.25	0.60
磷肥	11.9	14.8	100	55.2	0.39	6.83

注: 重金属在干物质中的含量(新鲜废弃物中干物质 ≈ 30%); 氮肥及钾肥中重金属含量较低, 未检测到。

1.3 数据分析

数据分析和图形处理采用 Excel 2010、SPSS 17.0 和 Photoshop 7.0。采用 Duncan 法检验不同处理间的差异显著性。

2 结果与讨论

2.1 畜禽养殖废弃物的长期施用对土壤重金属累积的影响

经过长期不同施肥处理, 土壤重金属含量出现了较为明显的变化。表 3 结果显示磷肥的长期施用造成重金属(Cd、As)在 NPK 处理耕层(0~20 cm)土壤中的含量略高于历史土壤, 但累积量相对较少, 这与先前研究结果较为一致^[3-4, 8, 13]。土壤重金属累积更容易受到畜禽废弃物长期施用的影响。虽然 OM 处理

与 NPK 处理和历史土壤相比, Cr、Pb、Cd 的含量变化相对较小, 但 Cu、Zn 的累积量较大, 并主要累积于耕层(0~20 cm)土壤中。土壤中 As 的含量同样有了较大的变化, 与其余重金属元素不同的是, As 在 OM 处理耕层土壤中的含量明显低于 NPK 处理, 更多累积于深层(20~40 cm)土壤中。

通过对比可发现重金属在 OM 处理耕层土壤中的累积量(表 3)与其在畜禽粪便中的含量(表 2)趋势较为一致。Cu、Zn 是动物生长发育的必需微量元素, 在饲料中大量添加, 并最终通过农田施用累积于土壤中。经过 13 年畜禽养殖废弃物的农田施用, 土壤中 Cu、Zn 累积量已经高达 100%。由于 Cr、Pb、Cd、As 对动物生长发育有明显的抑制作用, 在饲料及畜禽粪便中的含量均较低, 几种金属元素在土壤中的累积均不明显。

表 3 不同施肥处理模式下土壤重金属含量(mg/kg)
Table 3 Heavy metal concentrations in soils under a long term fertilization

剖面深度 (cm)	Cr		Cu		Zn	
	OM	NPK	OM	NPK	OM	NPK
0~20	58.16 ± 3.21 aA	52.29 ± 1.26 bB	39.71 ± 4.31 aA	18.55 ± 1.55 aB	83.26 ± 4.00 aA	55.87 ± 3.98 aB
20~30	60.56 ± 0.90 aA	58.42 ± 1.93 aA	22.45 ± 0.19 bA	18.71 ± 0.15 aB	76.37 ± 8.39 aA	57.71 ± 2.35 aB
30~40	60.56 ± 2.81 aA	57.54 ± 2.44 aA	21.80 ± 0.62 bA	20.06 ± 3.88 aA	61.12 ± 2.96 bA	58.73 ± 7.91 aA
剖面深度 (cm)	Pb		Cd		As	
	OM	NPK	OM	NPK	OM	NPK
0~20	15.25 ± 4.49 aA	17.15 ± 3.62 aA	0.13 ± 0.01 aA	0.14 ± 0.01 aA	9.35 ± 1.14 aB	12.01 ± 1.18 aA
20~30	15.65 ± 4.09 aA	14.01 ± 4.08 aA	0.11 ± 0.03 aA	0.12 ± 0.04 aA	10.70 ± 1.24 aA	10.41 ± 1.17 aA
30~40	17.69 ± 3.58 aA	19.35 ± 2.31 aA	0.12 ± 0.01 aA	0.09 ± 0.03 aA	11.21 ± 1.36 aA	8.58 ± 1.20 aB

注 2001 年, 土壤(0~20 cm)中重金属含量分别为 Cu 18.71 mg/kg、Zn 53.64 mg/kg、Pb 16.21 mg/kg、Cd 0.12 mg/kg 和 As 10.32 mg/kg; 表中小写字母不同表示同一处理下不同土壤剖面深度间重金属含量差异显著($P < 0.05$); 大写字母不同表示不同处理相同剖面土壤中重金属含量差异显著($P < 0.05$), 下表同。

As 在 OM 处理耕层土壤中含有明显下降趋势, 显著低于 NPK 处理土壤, 与其在两种处理底层(30~40 cm)土壤中的含量变化规律相反, 这表明畜禽养殖废弃物的长期施用对 As 在剖面土壤中的迁移有明显的促进作用。虽然 Cu、Zn 等重金属在 OM 处理深层(20~30 cm)土壤中的含量同样高于 NPK 处理土壤, 有明显的迁移迹象, 但这种迁移能力与 As 相比要弱得多, 较少累积于底层土壤中。潮土是典型以碳酸盐为缓冲体系的碱性土壤, 土壤 pH 较高, 矿质元素阳离子易发生羟基沉淀反应, 从而限制了阳离子的迁移运动^[14]。

经过长期的畜禽养殖废弃物处理, 土壤重金属发生了不同程度的累积, 尤其 Cu、Zn 累积较为显著, 但目前土壤中的含量(表 3)依然低于国家农田质量

标准二级水平(Cu: 100 mg/kg; Zn: 300 mg/kg; Pb: 350 mg/kg; Cd: 0.6 mg/kg; As: 25 mg/kg), 对农田生态环境及食品安全的影响相对较小^[15]。由于土壤重金属 Cu、Zn 的累积速度较快, 两种重金属对农田生态环境的潜在影响值得进一步关注。

2.2 畜禽养殖废弃物的长期施用对土壤 DTPA-重金属的影响

经过长期不同施肥处理, 土壤中 DTPA-重金属含量也有较大变化(表 4)。其中, Cu、Zn、As 在 OM 处理土壤中的含量要显著高于 NPK 处理土壤, 这与 DTPA-Pb 在两种施肥处理土壤中含量的变化规律相反。DTPA 络合态 Cr、Cd 受到的影响相对较小, 在不同施肥处理土壤中的含量没有明显差异。

表 4 不同施肥处理模式下土壤 DTPA-重金属含量(mg/kg)
Table 4 DTPA-heavy metal concentrations in soils under a long term fertilization

剖面深度 (cm)	Cr		Cu		Zn	
	OM	NPK	OM	NPK	OM	NPK
0~20	0.02 ± 0.00 aA	0.02 ± 0.00 aA	8.45 ± 0.75 aA	1.45 ± 0.15 aB	11.44 ± 0.36 aA	3.05 ± 1.31 aB
20~30	0.02 ± 0.00 aA	0.02 ± 0.00 aA	3.05 ± 1.08 bA	1.46 ± 0.08 aB	9.32 ± 6.70 aA	3.73 ± 1.75 aA
30~40	0.03 ± 0.01 aA	0.02 ± 0.01 aA	1.88 ± 0.06 cA	1.47 ± 0.05 aB	10.56 ± 5.41 aA	3.40 ± 1.96 aB
剖面深度 (cm)	Pb		Cd		As	
	OM	NPK	OM	NPK	OM	NPK
0~20	1.30 ± 0.07 aB	1.64 ± 0.17 aA	0.04 ± 0.00 aA	0.04 ± 0.00 aA	0.29 ± 0.03 aA	0.07 ± 0.03 aB
20~30	0.99 ± 0.03 bB	1.28 ± 0.25 abA	0.02 ± 0.00 bA	0.02 ± 0.01 abA	0.21 ± 0.03 bA	0.03 ± 0.00 bB
30~40	1.00 ± 0.07 bA	1.16 ± 0.10 bA	0.01 ± 0.00 bA	0.01 ± 0.00 bA	0.05 ± 0.01 cA	0.02 ± 0.00 bB

土壤中 DTPA 络合态重金属的含量主要与其全量有关。Cu、Zn 在耕层土壤中的大量累积显著提高了 DTPA-Cu 和 Zn 的含量(表 4)。DTPA 络合态重金属主要以离子交换态和水溶态为主, 具有很强的活性和迁移能力^[16-17]。耕层土壤中 DTPA 络合态重金属含量的提高有利于重金属在剖面土壤中的迁移, 造成

部分重金属累积于更深层土壤中(表 3)。

土壤中 DTPA 络合态重金属含量同样受到了土壤性质变化的影响。例如, 在耕层土壤中, DTPA 络合态 Cu 在 OM 处理土壤中的含量要远远高于 NPK 处理。随着剖面深度的增加, 土壤中 Cu 的全量及 DTPA-Cu 的含量均不同程度地下降, 但这种下降的

趋势在 DTPA-Cu 含量的变化上表现得更为明显一些(表 4)。长期施用有机肥,可通过降低土壤 pH,提供低分子有机酸,及活性较强的阴性离子来活化土壤中的重金属^[8, 17]。As 在 OM 处理耕层土壤中的含量要明显低于 NPK(表 3),但 DTPA 络合态 As 在 OM 处理中的含量却显著高于后者(表 4),高达 4 倍之多,这主要与 OM 处理土壤中有效磷含量较高有关。水溶性磷酸盐含量的增加可通过竞争吸附作用提高 As 的活性,并间接促进其在土壤中的迁移运动,造成更多的 As 累积于深层土壤中^[3, 18]。DTPA 结合态 Pb 在 OM 处理土壤中的含量略低于 NPK 处理土壤,这一方面与畜禽养殖废弃物中 Pb 的含量较低有关,同样也受到了土壤性质,尤其有效磷含量变化的影响,磷酸盐可通过沉淀反应降低土壤中 Pb 的活性^[13, 19]。

畜禽养殖废弃物的长期施用对土壤中 DTPA 络合态 Cr 和 Cd 含量的影响相对较小,这主要与土壤重金属自身属性有关。Cr 和 Cd 在土壤环境中较为稳定,而 Cu、Zn、Pb、As 则易于受到土壤环境变化的影响,对生态环境具有一定的潜在风险。

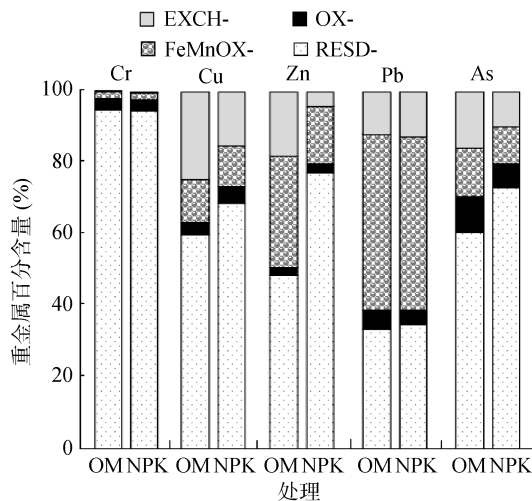
2.3 畜禽养殖废弃物的长期施用对土壤重金属形态转化的影响

为进一步弄清重金属在该类型土壤中的累积、迁移机制,系统分析了不同施肥处理下土壤重金属的形态变化规律。结果显示长期不同施肥处理对土壤重金属元素形态变化影响较大,且不同重金属间的变化规律也有明显的差异(表 5; 图 1)。Cr 以非提取态为主(>90%),处理间的差异不明显(图 1),结合 DTPA-Cr 的分析结果再次表明潮土中 Cr 具有很强的稳定性。

表 5 表层土壤(0~20 cm)重金属形态分析(mg/kg)
Table 5 Fraction concentrations of soil heavy metals at tillage layer (0~20 cm)

形态	Cr		Cu		Zn	
	OM	NPK	OM	NPK	OM	NPK
EXCH-	0.15 ± 0.02 dA	0.15 ± 0.05 dA	9.75 ± 3.34 bA	2.81 ± 0.89 bB	15.01 ± 0.32 cA	2.36 ± 1.11 cB
FeMnOX-	1.05 ± 0.01 cA	1.06 ± 0.17 cA	4.84 ± 1.29 cA	2.11 ± 1.19 bcB	25.93 ± 1.39 bA	9.02 ± 2.19 bB
OX-	1.82 ± 0.13 bA	1.71 ± 0.12 bA	1.28 ± 0.44 dA	0.88 ± 0.95 cA	1.82 ± 0.14 dA	1.29 ± 0.17 cB
RES-	55.15 ± 0.16 aA	49.37 ± 0.34 aB	23.84 ± 2.66 aA	12.76 ± 2.29 aB	40.50 ± 1.85 aA	43.20 ± 3.47 aA
形态	Pb		Cd		As	
	OM	NPK	OM	NPK	OM	NPK
EXCH-	1.82 ± 0.02 bB	2.16 ± 0.04 bA	—	—	1.48 ± 0.10 bA	1.19 ± 0.05 bB
FeMnOX-	7.53 ± 0.44 aA	8.31 ± 0.42 aA	—	—	1.26 ± 0.06 bA	1.15 ± 0.04 bB
OX-	0.79 ± 0.04 cA	0.74 ± 0.01 cA	—	—	0.95 ± 0.03 cA	0.80 ± 0.01 cB
RES-	5.11 ± 0.61 aA	5.94 ± 0.38 aA	—	—	8.99 ± 0.29 aB	11.68 ± 0.20 aA

注: EXCH-: 可交换态; FeMnOX-: 铁锰结合态; OX-: 有机结合态; RES-: 非提取态或残渣态。Cd 的含量较低未作形态分析。



(EXCH-: 弱酸溶解态; FeMnOX-: 铁锰氧化物结合态; OX-: 有机结合态; RES-: 非提取态或残留态)

图 1 土壤重金属形态分布

Fig. 1 Distribution of soil heavy metals in different fractions

Cu、Zn 在土壤中的累积较为明显,形态也发生了较大的变化。经过畜禽养殖废弃物的长期施用,两种重金属非提取态的百分含量与对照处理(NPK)相比均有了明显的降低。其中 Zn 的变化更为明显一些,非提取态 Zn 在 OM 处理的含量约为 50%,这要明显低于其在 NPK 处理土壤中的百分含量(78%)(图 1)。绝对含量分析结果(表 5)显示,OM 处理土壤非提取态 Cu 含量比 NPK 处理高了 11 mg/kg,占其累积总量的 50% 以上,而非提取态 Zn 在两种处理土壤中的含量则没有明显差异。外源性 Zn 主要累积于弱酸溶解态(12.65 mg/kg; 40%)和铁锰结合态(16.91 mg/kg; 60%)。畜禽养殖废弃物的长期施用同样提高了 OM 处理土壤中弱酸溶解态 Cu 的含量,这与不同处理下土壤 DTPA-Cu 的含量(表 4)变化趋势是一致的。结果同样显示,相同施肥处理土壤弱酸溶解态 Cu 略高于 DTPA-Cu 的含量(表 4)。DTPA 络合态重金属以水溶

态和离子交换态为主,而土壤弱酸溶解态重金属除了以上成分还包括碳酸盐结合态^[10, 12]。这表明虽然潮土中碳酸盐的含量很高,却很少与铜离子发生反应。在碱性土壤中,铜离子对土壤 pH 较为敏感,很容易发生羟基沉淀反应而失活^[17, 20]。当外源性 Zn 引入潮土后,可与碳酸盐、非晶体铁铝锰等氧化反应,而较少发生羟基沉淀的钝化行为。Zn 与 Cu 相比更易于受到不同施肥措施和土壤理化性质变化的影响,对农田生态环境的影响更具有危害性。

Pb 和 As 均为动物生长发育过程中的非必需微量元素,在饲料及养殖废弃物中的含量均较低(表 1)。养殖废弃物的长期施用并不会造成两种重金属在土壤中的明显累积,但通过改变土壤性质间接影响了重金属形态转化,且两种金属之间的变化规律明显不同(表 5)。弱酸溶解态 Pb 在 OM 处理土壤中的含量低于 NPK 处理,这与两种处理耕层土壤中 DTPA 络合态 Pb 含量变化是一致的。经过长期的畜禽养殖废弃物农田施用,OM 处理土壤中弱酸溶解态、可还原态及可氧化态 As 的含量均不同程度地高于其在 NPK 处理土壤中的含量,但土壤中非提取态 As 及其全量则出现了不同程度的下降。土壤性质的改变,速效养分,尤其有效磷含量的提高可通过沉淀反应抑制耕层土壤中 Pb 的活性,但会通过竞争吸附作用活化了土壤中的 As^[3, 13, 19]。

形态分析结果同样显示,铁锰结合态作为重金属的重要形态对土壤重金属的累积也有较为明显的影响。在碱性土壤中 Fe、Al、Mn 等金属氧化物的活性均较低,这在很大程度上制约了几种重金属对土壤环境的影响^[17, 21]。有机肥的长期施用可通过降低土壤 pH,及氧化还原电位提高几种金属氧化物的活性,间接影响其环境行为^[17, 21-22]。畜禽养殖废弃物是比较典型的有机肥源,并含有大量 Cu、Zn,畜禽养殖废弃物的长期施用不仅有助于土壤有机质的提高,也促进了铁锰结合态 Cu、Zn 的形成,在两种重金属的累积中起到一定积极作用(表 5)。值得注意的是养殖废弃物的长期施用虽然显著提高了土壤有机质的含量(表 1),但这种变化对土壤有机结合态重金属影响却相对较小(表 5)。土壤有机结合态重金属的百分含量总体较低(图 1)。有机结合态重金属是指重金属与土壤腐殖质相结合的部分,性质较为稳定,相关的复合机制及其对土壤环境的影响值得进一步深入研究^[12, 23-25]。

3 结论

经过长期(>13 年)畜禽养殖废弃物的农田施用,

Cu、Zn 与其余重金属(Cr、Pb、Cd、As)相比更易于累积于土壤中,这主要与重金属在畜禽养殖废弃物中的含量有关。2013 年,Cu、Zn 在 OM 处理耕层土壤中的含量分别为 39.71 和 83.26 mg/kg,其中 Cu 的累积量高达 100%,但总体含量依然较低,对农田生态环境的影响较小。

形态分析结果显示,外源性 Zn 和 Cu 相比主要累积于弱酸溶解态(Zn:40%;Cu:32%)和铁锰结合态(Zn:60%;Cu:12%),更易于影响农田生态环境的安全。畜禽养殖废弃物的长期施用通过改变土壤理化性质明显活化土壤中的 Cu、Zn 和 As,但对有效态 Zn 有一定的抑制作用。土壤中的 Cr 和 Cd 较为稳定,受到不同施肥措施相对较小的影响。其中,Cr 在土壤中主要以非提取态的形式存在(>95%)。

畜禽养殖废弃物的农田施用不仅是土壤重金属的重要来源,也是影响土壤重金属形态转化的关键因素,并造成部分重金属发生明显的迁移行为,累积于更深层土壤中,对农田生态环境安全的影响值得进一步深入研究。

参考文献:

- [1] 曹志洪,周健民. 中国土壤质量[M]. 北京: 科学出版社, 2008: 528-625
- [2] Zhao B Z, Zhang J B, Flury M, et al. Groundwater contamination with NO₃-N in a wheat-corn cropping system in the north China plain[J]. *Pedosphere*, 2007, 17(6): 721-731
- [3] Wang Q Y, Zhang J B, Xin X L, et al. The accumulation and transfer of arsenic and mercury in the soil under a long-term fertilization treatment[J]. *J. Soils Sediments*, 2015, 16(2): 427-437
- [4] Wang Q Y, Zhang J B, Zhao B Z, et al. The influence of long-term fertilization on cadmium (Cd) accumulation in soil and its uptake by crops[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2014, 21(17): 10377-10385
- [5] Mortvedt J J. Heavy metal contaminants in inorganic and organic fertilizers[J]. *Fertilizer Research*, 1996, 43(1-3): 55-61
- [6] Chen W P, Chang A C, Wu L S. Assessing long-term environmental risks of trace elements in phosphate fertilizers[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2007, 67(1): 48-58
- [7] Cheng S P. Heavy metal pollution in China: Origin, pattern and control[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2003, 10(3): 192-198
- [8] Li B Y, Zhou D M, Cang L, et al. Soil micronutrient availability to crops as affected by long-term inorganic and organic fertilizer applications[J]. *Soil & Tillage Research*, 2007, 96(1/2): 166-173

- [9] Wang Q Y, hang J B, Zhao B Z, et al. Influence of long-term fertilization on selenium accumulation in soil and uptake by crops[J]. *Pedosphere*, 2016, 26(1): 120–129
- [10] 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
- [11] Antakli S, Sarkis N, Al-Check A M. Determination of copper, iron, manganese, nickel and zinc in tea leaf consumed in syria by flame atomic absorption spectrometry after microwave digestion[J]. *Asian J. Chemistry*, 2011, 23(7): 3268–3272
- [12] Pueyo M, Rauret G, Luck D, et al. Certification of the extractable contents of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in a freshwater sediment following a collaboratively tested and optimised three-step sequential extraction procedure[J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2001, 3(2): 243–250
- [13] Dissanayake C B, Chandrajith R. Phosphate mineral fertilizers, trace metals and human health[J]. *Journal of the National Science Foundation of Sri Lanka*, 2009, 37(3): 153–165
- [14] Huang P, Zhang J B, Zhu A N, et al. Acid and aAlkali buffer capacity of typical fluvor-aquic soil in huang-huai-hai plain[J]. *Agricultural Science of China*, 2009, 8(11): 1378–1383
- [15] 国家环保总局. 土壤环境质量标准[S]. 北京: 国家标准出版社, 1995
- [16] 王擎运, 张佳宝, 赵炳梓, 等. 不同施肥方式对典型壤质潮土中微量元素积累及有效性的影响[J]. *土壤学报*, 2012, 49(6): 1104–1113
- [17] Wei X R, Hao M D, Shao M A, et al. Changes in soil properties and the availability of soil micronutrients after 18 years of cropping and fertilization[J]. *Soil and Tillage Research*, 2006, 91(1–2): 120–130
- [18] Tao Y Q, Zhang S Z, Jian W, et al. Effects of oxalate and phosphate on the release of arsenic from contaminated soils and arsenic accumulation in wheat[J]. *Chemosphere*, 2006, 65(8): 1281–1287
- [19] Grant C A, Monreal M A, Irvine R B, et al. Preceding crop and phosphorus fertilization affect cadmium and zinc concentration of flaxseed under conventional and reduced tillage[J]. *Plant and Soil*, 2010, 333(1–2): 337–350
- [20] Agbenin J O, Felix-henningsen P. Dynamics of copper fractions and solubility in a savanna soil under continuous cultivation[J]. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 2004, 68(2): 117–125
- [21] Zuo Y M, Zhang F S. Soil and crop management strategies to prevent iron deficiency in crops[J]. *Plant and Soil*, 2011, 339(1–2): 83–95
- [22] Leita L, De Nobili M, Mondini C, et al. Influence of inorganic and organic fertilization on soil microbial biomass, metabolic quotient and heavy metal bioavailability[J]. *Biology and Fertility of Soils*, 1999, 28(4): 371–376
- [23] Zhao B Z, Maeda M, Zhang J B, et al. Accumulation and chemical fractionation of heavy metals in andisols after a different, 6-year fertilization management[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2006, 13(2): 90–97
- [24] Davis J A. Adsorption of natural dissolved organic-matter at the oxide water interface[J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 1982, 46(11): 2381–2393
- [25] Gu B H, Schmitt J, Chen Z H, et al. Adsorption and desorption of natural organic-matter on iron-oxide-mechanisms and models[J]. *Environmental Science & Technology*, 1994, 28(1): 38–46

Impacts of Long-term Livestock Manure Application on Heavy Metal Accumulation in a Typical Fluvo-aquil Soil

YAN Pei^{1,2}, WANG Qingyun^{1,3}, ZHANG Jiabao^{1*}, XIN Xiuli¹, ZHANG Congzhi¹, DENG Xihai¹

(1 State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China; 2 University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3 College of Resources and Environment, Anhui Agricultural University, Hefei 230036, China)

Abstract: An experiment was conducted since 2001 to study the accumulation, fraction change and transfer of heavy metals in soils under long-term livestock manure application. The treatments of field experiment included OM (pig manure) and balance-fertilization of chemical fertilizers (NPK). The results showed that over 13 years (2001—2013) of livestock manure application, Cu and Zn in soils, especially in tillage layer (0–20 cm) significantly accumulated, But in 2013 heavy metal concentrations (Cu: 38.71 mg/kg; Zn: 83.26 mg/kg) were very low, loading little negative effects on eco-agricultural safety. Results of sequential extraction showed that Cu, Zn, As concentrations in DTPA-, acid soluble (EXCH-), reducible (FeMnOX-) and oxidizable (OX-) fractions under OM treatment were significantly higher than those in NPK treatment. However, Cr, Pb and Cd stabilized in soils, was less affected by different fertilizations. The dominant fraction of Cr in soil was residual fraction (RES_D-) (>95%). Most of Cu added by livestock manure was accumulated in RES_D- fraction (>50%), while added Zn was easily accumulated in EXCH- (40%) fraction and in FeMnOX- (60%) fraction. Long-term application of livestock manure is not only the major source of soil heavy metals, but also significantly affect their fractions through changing soil properties, which are also important reasons for more metals transferred to deeper soils.

Key words: Heavy metal; Livestock manure; Accumulation; Fraction change; Transfer