

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.

## 我国部分城市畜禽粪便中重金属含量及形态分布

贾武霞<sup>1</sup>, 文 炯<sup>2</sup>, 许望龙<sup>2</sup>, 段 然<sup>1</sup>, 曾希柏<sup>1</sup>, 白玲玉<sup>1\*</sup>

(1. 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; 2. 湖南岳阳市农业科学研究所, 湖南 岳阳 414000)

**摘 要:**通过对部分城市集约化养殖场的畜禽粪便取样调查, 分析了其中重金属含量状况及其形态分布。结果表明, 畜禽粪便中重金属 Cu、Zn、Cd、As、Ni、Cr、Pb 和 Hg 含量分布差异较大, 其平均值分别为 377.5、1 610.4、0.72、7.79、9.77、22.51、6.31 mg·kg<sup>-1</sup> 和 0.06 mg·kg<sup>-1</sup>。不同类型畜禽粪便比较, 猪粪中 Cu、Zn、Cd、As 含量显著高于鸡粪、鸭粪和牛粪, 而鸡粪中 Cr 含量则高于猪粪和牛粪。参照国家农用污泥污染物控制标准, 猪粪中 Cu、Zn 的超标率分别达 59.84% 和 95.08%, As 超标率为 3.28%, 而 Cd、Ni、Cr、Pb 和 Hg 的含量则均低于控制标准。根据畜禽粪便安全使用准则中在蔬菜地使用限量标准, 猪粪中 Zn、Cu、As 超标率分别为 78.69%、74.59% 和 9.84%, 鸡粪、鸭粪中 Zn、Cu、As 含量也存在超标现象。对乳猪粪、育肥猪粪和种猪粪的重金属含量和形态分析发现: 乳猪粪中 Cu 和 Zn 含量高于育肥猪粪, 而种猪粪则较低; 育肥猪粪中 As 含量高于乳猪粪和种猪粪; 种猪粪的 Cd 含量高于乳猪粪和育肥猪粪。猪粪中 Cu、As 水溶态含量分别占总量的 30.47% 和 12.19%, EDTA 提取态 Cu、Zn 含量分别占总量的 35.96% 和 48.93%, 猪粪中 Cu、Zn、As 较高的活性会在一定程度上增加其向环境中流失的风险。

**关键词:** 畜禽粪便; 重金属; 含量; 形态

中图分类号: X171.5 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2016)04-0764-10 doi:10.11654/jaes.2016.04.022

### Content and fractionation of heavy metals in livestock manures in some urban areas of China

JIA Wu-xia<sup>1</sup>, WEN Jiong<sup>2</sup>, XU Wang-long<sup>2</sup>, DUAN Ran<sup>1</sup>, ZENG Xi-bai<sup>1</sup>, BAI Ling-yu<sup>1\*</sup>

(1. Institute of Agricultural Environment and Sustainable Development, Chinese Academy of Agricultural Science, Key Laboratory of Agricultural Environment, Ministry of Agriculture of China, Beijing 100081, China; 2. Yueyang Institute of Agricultural Sciences, Yueyang 414000, China)

**Abstract:** Samples of livestock manures were taken from intensive farms in some urban areas of China to study content and fractionation of heavy metals. Results indicated that Cu, Zn, Cd, As, Ni, Cr, Pb and Hg content in these livestock manure samples varied greatly, with averages of 377.5, 1 610.4, 0.72, 7.79, 9.77, 22.51, 6.31 mg·kg<sup>-1</sup> and 0.06 mg·kg<sup>-1</sup>, respectively. The content of Cu, Zn, Cd and As was significantly higher in pig manure than in poultry manure and in cow and sheep dung, while Cr content in poultry manure was the highest among all samples. There were 59.84% and 95.08% of pig manure samples in which Cu and Zn content exceeded the National Control Standards of Contaminants in Agricultural Sludge, respectively. Based on the Standards of Guidelines for the Safe Use of Animal Manure in Vegetable Field, Cd, Ni, Cr, Pb and Hg in the pig manure samples were all safe, while for As there was only 3.28% of samples exceeding the limit. However, for Zn, Cu and As, 78.69%, 74.59% and 9.84% of pig manure samples exceeded the limits, respectively. Copper or Zn content decreased in order of nursery pig manure>growing-finishing pig manure>sow manure. The content of As in growing-finishing pig manure was higher than that in nursery pig manure and sow manure, while Cd content was higher in sow manure than in growing-finishing pig manure and nursery manure. In addition, water soluble Cu and As content accounted for 30.47% and 12.19% of the total, respectively, while EDTA-

收稿日期: 2015-12-11

基金项目: “十二五”国家科技支撑计划课题(2012BAD15B01)

作者简介: 贾武霞(1990—), 女, 山东烟台人, 硕士研究生, 从事重金属污染控制研究。E-mail: jiawuxia0520@163.com

\* 通信作者: 白玲玉 E-mail: bailingyu@caas.cn

extractable Zn and Cu were 35.96% and 48.93% of the total, respectively. The high mobility of Cu, Zn and As in pig manure might increase their risk of releasing into the environment.

**Keywords:** livestock manure; heavy metal; content; fractionation

随着我国集约化养殖业的迅速发展,畜禽粪便产生量也在逐年增加,林源等<sup>[1]</sup>研究表明,2009年中国畜禽粪便产生总量约为22.57亿t,估算到2020年全国畜禽粪便产生量约为29.06亿t。并且,随着集约化养殖业的发展,铜、锌、镉、砷等重金属微量元素被广泛添加到动物饲料中,而畜禽对微量元素的利用率低,大量重金属随粪便排出,如铜和锌在粪便中排泄量占95%以上<sup>[2]</sup>,畜禽对饲料中无机镉的吸收率仅为1%~3%,对有机镉的吸收率也仅为10%~25%<sup>[3]</sup>。据统计,我国每年使用的微量元素添加剂约15~18万t,其中约10万t未被动物利用,随畜禽粪便进入环境中<sup>[4-5]</sup>。如2005年刘荣乐等<sup>[6]</sup>和张树清等<sup>[7]</sup>对我国畜禽粪便中的重金属含量调查结果均表明畜禽粪便中,尤其是猪粪中重金属存在较为严重的残留和超标现象。

随着国家对生态环境的日益重视,集约化养殖场畜禽粪便重金属残留的问题,以及对水体、土壤带来的环境风险越来越受到关注,成为了一个迫切需要解决的环境问题<sup>[8-13]</sup>。因此,加强对我国集约化养殖畜禽粪便重金属残留现状及发展趋势的研究,明确现阶段规模化养殖产生的畜禽粪便中重金属的种类及含量,对畜禽粪便的资源化利用、降低环境风险均具有重要意义。北京、山东和湖南是我国南北方集约化养殖的重点地区,其2013年出栏生猪11 014.4万头,出栏牛610.4万头,出栏羊3 695.7万头,出栏家禽233 540.1万羽,年产粪便总量18 185.34万t,猪和牛尿液总排泄量为9 461.12万t<sup>[14]</sup>。为此,本文以该3个地区的规模化养殖场作为研究重点,分析我国畜禽粪便重金属残留现状、特点及发展趋势,为制定合理的畜禽粪便农用标准和正确评价畜禽粪便农田施用的环境风险提供科学依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 畜禽粪便样品采集

在北京市、山东省寿光市、湖南省岳阳市分别选取有代表性的104个规模化养殖场,共采集样品172个,其中北京市采集样品72个、寿光市33个、岳阳市67个,172个样品中猪粪样品共122个、鸡粪13个、鸭粪20个、牛粪17个。在北京市和岳阳市采集猪粪

时,按育肥猪粪、种猪粪及乳猪粪分别采样,采集时采用多点混合取样,每个样品约500g,取样后混合均匀,平摊在牛皮纸或塑料盘上,自然风干,用不锈钢粉碎机磨碎,过20目尼龙筛。

### 1.2 测定方法

(1)畜禽粪便中砷、汞的测定:精确称取畜禽粪便样品0.5000g于50mL小烧杯中,加入10mL(1+1)王水,盖上表面皿,静置过夜,次日于电热板上150~200℃消化至样品完全溶解,移开表面皿继续加热赶酸,待酸赶至近干时,取下冷却,加入3mL盐酸,过滤至50mL容量瓶中,多次冲洗烧杯,加水稀释至刻度。原子荧光光谱法分别测定砷和汞,同时做空白试验。

(2)畜禽粪便中铜、锌、铅、铬、镍、镉的测定:精确称取畜禽粪便样品0.2500g于聚四氟乙烯管中,用水润湿后加入10mL盐酸,静置过夜,次日低温消解,当酸剩余2~3mL时,取下稍冷,加入硝酸3mL、氢氟酸5mL和高氯酸3mL,加盖后中温消解1h。开盖,赶酸。当白烟冒尽且内容物呈粘稠状时,取下冷却,加1mL(1+1)硝酸溶解残渣,定容至25mL,火焰原子吸收法测定铜、锌、铅、铬、镍,石墨炉原子吸收法测定镉,同时做空白试验。

(3)畜禽粪便中水溶态铜、锌、铅、铬、镍、镉、砷测定:称取畜禽粪便样品2g于50mL离心管中,加10mL水,振荡2h,振荡后8000r·min<sup>-1</sup>离心10min,取出静置,用移液枪取出上清液,过滤至塑料瓶中,离心后残渣保存备用。取25mL过滤后的液体,加入8mL硝酸和1mL高氯酸,消解至液体剩余0.5mL,用2%硝酸溶解转移至容量瓶中。火焰原子吸收法测定铜、锌、铅、铬、镍,石墨炉原子吸收法测定镉,原子荧光光谱仪测砷,同时做空白试验。

(4)畜禽粪便中EDTA提取态铜、锌、铅、铬、镍、镉测定:在水溶态浸提过后的残渣中,加入0.05mg·kg<sup>-1</sup>的EDTA溶液10mL,振荡2h,振荡后8000r·min<sup>-1</sup>离心10min,取出静置,用移液枪取出上清液,过滤至塑料瓶中,取25mL过滤后的液体,加入8mL硝酸和1mL高氯酸,消解至液体剩余0.5mL,用2%硝酸溶解转移至容量瓶中,原子吸收分光光度计测定铜、锌、铅、铬、镍,石墨炉原子吸收法测定镉,同时做

空白试验。

### 1.3 分析质量控制

所用试剂均为分析纯,水为超纯水,通过设置10%平行样和加标回收方法进行分析质量控制。各元素加标回收率分别为:Cu 95.5%~101.5%,Zn 96.5%~103.5%,As 95.6%~105%,Pb 93.6%~104.3%,Cr 96.6%~106%,Ni 96.5%~103.7%,Cd 92.8%~108.5%,Hg 93.3%~106.2%。

### 1.4 评价标准

本文参照我国《农用污泥中污染物控制标准》(GB 4284—1984)、《畜禽粪便安全使用准则》(NY-T 1334—2007)和德国腐熟堆肥中重金属限量标准<sup>[15]</sup>对畜禽粪便重金属含量进行评价。

## 2 结果与讨论

### 2.1 畜禽粪便中重金属含量状况分析

#### 2.1.1 畜禽粪便中重金属频数分布

图1为我国部分城市畜禽粪便重金属含量的频数分布图。从图中可以看出,畜禽粪便中不同种类重金属含量分布差异较大。其中Cu的含量范围为14.1~1 655.9 mg·kg<sup>-1</sup>,大于500 mg·kg<sup>-1</sup>的样本占32.56%,大于250 mg·kg<sup>-1</sup>的样本占43.02%;Zn的含量范围为79.5~11 603.5 mg·kg<sup>-1</sup>,大于1000 mg·kg<sup>-1</sup>的占27.33%,大于500 mg·kg<sup>-1</sup>的样本占70.93%;Cd的含量范围为0.04~2.75 mg·kg<sup>-1</sup>,13.95%的样本大于1.5 mg·kg<sup>-1</sup>;As的含量范围为0.42~88.97 mg·kg<sup>-1</sup>,2.33%的样本大于75 mg·kg<sup>-1</sup>。

从图1还可以看出,畜禽粪便中Zn、Cu、As、Cd和Cr的变异系数较大。由于Cu、Zn、As等微量元素是集约化养殖场饲料中常用的微量元素添加剂,所以畜禽粪便中重金属变异较大的原因可能是饲料添加剂的添加量不同导致的。有研究表明,畜禽粪便中重金属来源于动物饲料中的微量元素添加剂,许多养殖场盲目地追求畜禽的增长速度、增强动物抗病能力和调控动物生理代谢,超量添加铜、锌等微量元素添加剂,造成重金属的大量排放。如Cang等<sup>[16]</sup>研究表明,大多数的饲料含有大量超标重金属,其中Cu含量高达1 726.3 mg·kg<sup>-1</sup>。本次调查取样分析的畜禽粪便中Cu和Zn超标率较高,As有少量样本超标,按照《农用污泥中污染物控制标准》:Cu有43.02%的样本超标,此外,200~250 mg·kg<sup>-1</sup>的样本量占全部的6.98%,接近标准限量值(250 mg·kg<sup>-1</sup>),具有潜在的超标风险;70.93%的样本Zn超标,250~500 mg·kg<sup>-1</sup>的

样本占17.44%,接近标准限量值(500 mg·kg<sup>-1</sup>),具有潜在的超标风险;As有少量样品超标,超标率为2.33%,但样本大部分分布在远低于标准限制的范围内;Cd、Pb、Hg、Ni和Cr均未超标。

#### 2.1.2 不同种类畜禽粪便中重金属含量

不同类型畜禽粪便中重金属含量如表1所示。从表1中可以看出,不同类型畜禽粪便的重金属含量差异较大,变异系数在20.02%~229.66%之间。猪粪中Cu的含量变化范围为14.1~1 655.9 mg·kg<sup>-1</sup>,在鸡粪、鸭粪、牛粪中的含量变化范围分别是18.8~128.1、26.1~835.3、21.5~72.8 mg·kg<sup>-1</sup>;Zn在猪粪中含量变化范围为412.2~11 603.5 mg·kg<sup>-1</sup>,在鸡粪、鸭粪、牛粪中的含量变化范围分别是79.5~790.9、158.1~7 317.6、82.3~323.1 mg·kg<sup>-1</sup>。由平均值可以看出,猪粪中的Cu含量(506.3 mg·kg<sup>-1</sup>)分别是鸡粪(61.7 mg·kg<sup>-1</sup>)、鸭粪(80.6 mg·kg<sup>-1</sup>)、牛粪(44.02 mg·kg<sup>-1</sup>)的8.21、6.28、11.50倍,Zn含量(2 088.8 mg·kg<sup>-1</sup>)分别是鸡粪(429.7 mg·kg<sup>-1</sup>)、鸭粪(682.1 mg·kg<sup>-1</sup>)、牛粪(172.4 mg·kg<sup>-1</sup>)的4.68、3.06、12.12倍,Cd、Cu和Zn均是猪粪中含量最高,其次是鸭粪、鸡粪和牛粪,Pb和Cr在鸡粪、鸭粪中含量最高,这与许多学者的研究结果一致。刘荣乐等<sup>[9]</sup>在全国14个省共采集184个有机废弃物样品,对畜禽粪便中重金属含量进行分析,结果表明,猪粪中Zn、Cu、Cd和As的平均含量高于其他有机废弃物,而鸡粪中Cr的含量高于其他畜禽粪便,与本研究的結果一致<sup>[6,17-18]</sup>。姚丽贤等<sup>[18]</sup>调查了广东省养殖场畜禽粪便的主要物质组成发现,猪粪中重金属含量明显高于鸡粪,鸡粪和猪粪中重金属含量为Zn>Cu>As,且超标重金属以Cu、Zn和As为主,其中Zn超标最为普遍。单英杰等<sup>[19]</sup>的研究也表明,不同畜禽粪便来源虽有较大差异,但变化趋势大体一致,均是Cu和Zn含量最高,且规模化养殖场的含量明显高于农户家庭养殖,无论哪种方式,Cu和Zn含量最高的均是猪粪,其次是鸡粪、鸭粪和牛粪。由于畜禽粪便中含有较高量的重金属,长期施用会导致土壤中重金属的累积<sup>[20]</sup>。Nicholson等<sup>[21]</sup>研究认为畜禽粪便已成为土壤中Cu、Zn等重金属的主要来源,其中Cu、Zn在土壤中累积的年贡献率分别为40%和17%。叶必雄等<sup>[22]</sup>的研究也发现,长期施用不同畜禽粪便导致了农用区的土壤中重金属增加,但含量差异较大,Cu、Zn、As和Cd的含量为猪粪农用区>鸡粪农用区>牛粪农用区。

#### 2.1.3 不同城市间畜禽粪便中重金属含量

表2所示为不同城市间不同畜禽粪便中重金属

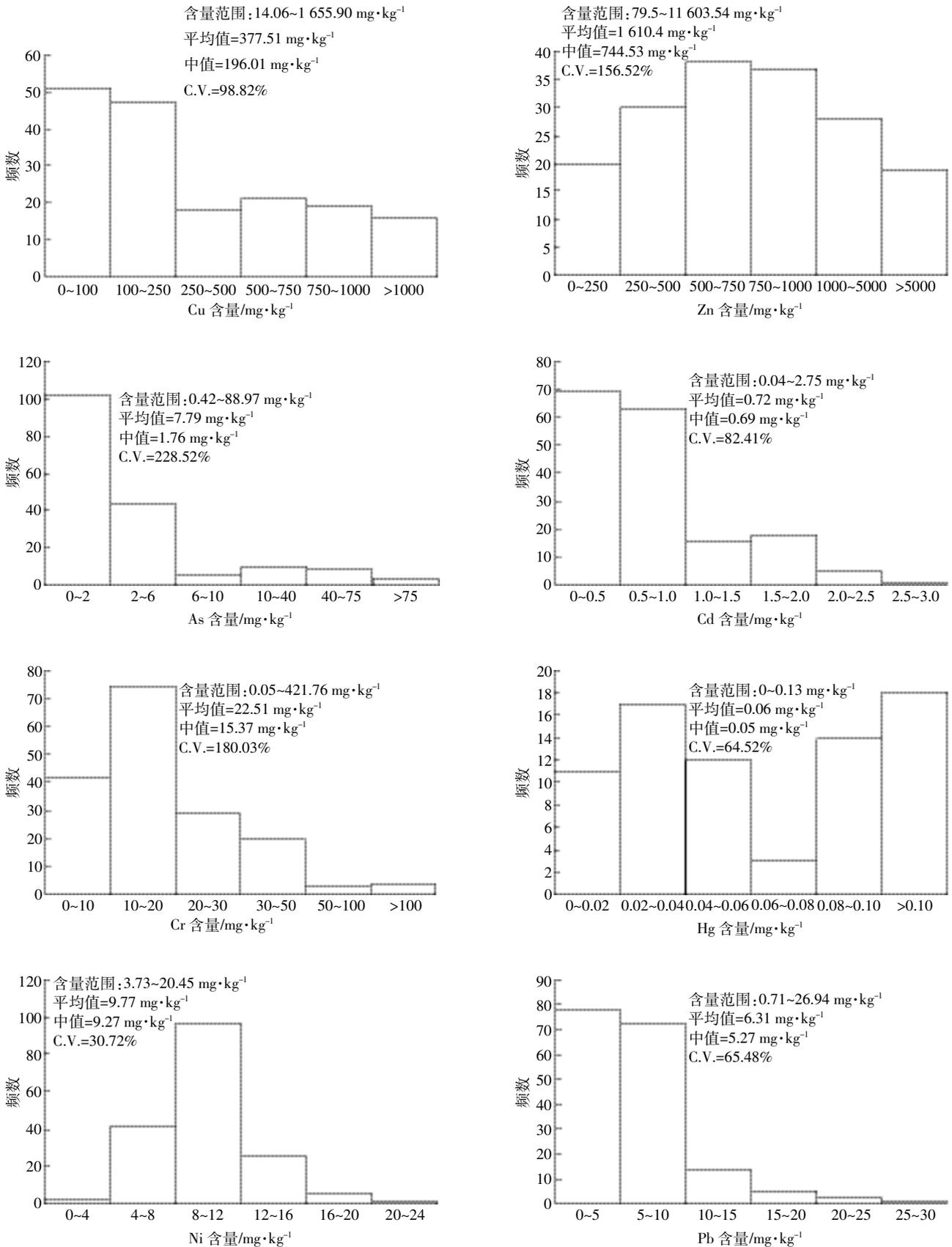


图1 畜禽粪便中重金属含量频数分布

Figure 1 Frequent distribution of heavy metal content in manures

表1 不同种类畜禽粪便中重金属含量( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}\text{DW}$ )Table 1 Statistics of heavy metal content in different types of livestock manures( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}\text{DW}$ )

元素	肥料种类	含量变化范围	中值	平均值	标准差	变异系数/%
Cu	猪粪( $n=122$ )	14.06~1 655.90	391.83	506.3	365.96	72.28
	鸡粪( $n=13$ )	18.80~128.10	52.70	61.68	31.67	51.34
	鸭粪( $n=20$ )	26.12~835.30	41.24	80.61	177.79	220.80
	牛粪( $n=17$ )	21.53~72.80	38.30	44.02	17.78	40.38
Zn	猪粪( $n=122$ )	412.20~11 603.54	884.41	2 088.78	2 788.50	133.50
	鸡粪( $n=13$ )	79.50~790.90	385.10	429.67	198.16	46.12
	鸭粪( $n=20$ )	158.10~7 317.61	316.17	682.10	1 566.52	229.66
	牛粪( $n=17$ )	82.30~323.10	168.70	172.38	76.54	44.40
Cd	猪粪( $n=122$ )	0.06~2.75	0.73	0.83	0.62	75.05
	鸡粪( $n=13$ )	0.04~1.48	0.19	0.35	0.40	116.20
	鸭粪( $n=20$ )	0.04~1.13	0.63	0.55	0.29	52.58
	牛粪( $n=17$ )	0.10~1.67	0.16	0.37	0.43	115.54
As	猪粪( $n=122$ )	0.54~88.97	1.81	9.11	19.65	215.69
	鸡粪( $n=13$ )	0.57~66.99	1.82	11.25	21.70	192.79
	鸭粪( $n=20$ )	0.62~18.10	1.69	2.89	4.09	141.84
	牛粪( $n=17$ )	0.42~5.95	1.01	1.48	1.34	90.75
Pb	猪粪( $n=122$ )	0.71~16.02	4.83	5.57	3.09	55.44
	鸡粪( $n=13$ )	0.92~26.94	5.88	8.78	7.45	84.89
	鸭粪( $n=20$ )	4.00~14.27	6.43	7.23	2.80	38.72
	牛粪( $n=17$ )	2.11~23.61	5.91	8.60	6.59	76.61
Cr	猪粪( $n=122$ )	0.20~116.20	15.37	18.12	14.97	82.62
	鸡粪( $n=13$ )	0.60~42.75	14.77	18.48	14.93	80.80
	鸭粪( $n=20$ )	4.49~421.76	30.42	63.61	105.05	165.15
	牛粪( $n=17$ )	0.05~29.04	4.30	8.75	10.37	118.55
Ni	猪粪( $n=122$ )	4.03~20.45	9.27	9.84	2.96	30.10
	鸡粪( $n=13$ )	7.44~15.08	11.18	10.81	2.16	20.02
	鸭粪( $n=20$ )	5.82~15.08	8.75	9.45	2.70	28.56
	牛粪( $n=17$ )	3.73~19.15	7.87	8.84	3.98	45.00
Hg	猪粪( $n=46$ )	ND~0.13	0.05	0.06	0.04	62.48
	鸡粪( $n=13$ )	ND~0.12	0.03	0.05	0.04	83.22
	鸭粪( $n=20$ )	0.04~0.11	0.06	0.07	0.03	44.95
	牛粪( $n=13$ )	ND~0.11	0.09	0.07	0.04	52.44

含量的平均值。从表中可以看出,南北方不同城市的集约化养殖场的畜禽粪便中重金属含量状况趋势是一致的,猪粪中的 Cu、Zn、As、Cd 含量均高于鸡粪、鸭粪和牛粪。但不同城市间同种类畜禽粪便中重金属含量存在差异。岳阳市猪粪中 Zn、Cd 含量平均值高于北京和寿光猪粪中的含量,Zn 平均含量高达  $2\ 341.1\ \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,是北京市的 1.22 倍,寿光市的 2.11 倍;Cd 含量平均值是北京的 4.8 倍。北京市猪粪中 Cu、As 含量平均值高于岳阳和寿光市,Cu 平均含量为  $601.47\ \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,分别是岳阳、寿光市的 1.29、1.86 倍;As 平均含量为  $15.26\ \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,分别是岳阳、寿光市的 3.18、

1.55 倍,这种差异可能与南北方集约化养殖场使用的饲料中微量元素添加剂的种类及含量不同有关。

#### 2.1.4 畜禽粪便中重金属超标情况及变化趋势分析

我国部分城市畜禽粪便重金属含量超标情况如表 3 所示。按照《农用污泥中污染物控制标准》,Zn、Cu、As、Cd、Pb、Cr、Hg、Ni 的最高允许值分别为 500、250、75、5、300、600、5、100  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,猪粪中 Zn、Cu 超标严重,超标率分别为 95.08%、59.84%,As 超标率为 3.28%,Cd、Pb、Cr、Hg 和 Ni 等均未超标。鸡粪中 Zn 超标率为 30.77%,鸭粪中 Zn、Cu 超标率分别为 10%、5%,其余 6 个元素均未超标,牛粪中 8 个元素均未超

表2 不同城市间畜禽粪便中重金属含量( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}\text{DW}$ )Table 2 Content of heavy metals in manures from different cities of China( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}\text{DW}$ )

畜禽粪便	采样地点	Cu	Zn	As	Cd	Cr	Ni	Pb
猪粪	岳阳( $n=67$ )	465.63±326.55	2 341.10±3 042.74	4.80±13.67	1.20±0.53	20.93±15.36	10.01±2.78	5.30±2.92
	寿光( $n=9$ )	322.64±186.56	1 108.45±951.65	9.81±12.44	1.03±0.46	29.38±12.58	12.02±4.85	7.43±2.54
	北京( $n=46$ )	601.47±423.17	1 913.05±2 617.20	15.26±25.89	0.25±0.19	11.81±12.26	9.15±2.56	5.62±3.35
鸡粪	北京( $n=13$ )	61.68±31.67	429.67±198.16	11.25±21.70	0.35±0.40	18.48±14.93	10.34±2.51	8.78±7.45
鸭粪	寿光( $n=20$ )	80.61±177.99	682.10±1 566.52	2.89±4.09	0.55±0.29	63.61±105.05	9.76±2.63	7.23±2.80
牛粪	寿光( $n=4$ )	31.00±7.83	160.93±50.33	2.73±2.22	0.72±0.20	20.48±7.13	11.51±6.36	18.49±5.52
	北京( $n=13$ )	48.03±18.22	175.90±84.39	1.09±0.69	0.26±0.43	5.14±8.41	8.02±2.81	5.56±2.77

表3 我国部分城市畜禽粪便重金属超标情况

Table 3 Overlimit percentages of heavy metals in livestock manures from some urban areas of China

标准	畜禽粪便	重金属超标率/%							
		Cu	Zn	As	Cd	Pb	Cr	Hg	Ni
污泥污染物控制标准	猪粪( $n=122$ )	59.84	95.08	3.28	0	0	0	0	0
	鸡粪( $n=13$ )	0	30.77	0	0	0	0	0	0
	鸭粪( $n=20$ )	5	10	0	0	0	0	0	0
	牛粪( $n=17$ )	0	0	0	0	0	0	0	0
畜禽粪便安全使用准则(旱田作物)	猪粪( $n=122$ )	41.8	17.21	7.38	—	—	—	—	—
	鸡粪( $n=13$ )	0	0	15.38	—	—	—	—	—
	鸭粪( $n=20$ )	5	5	0	—	—	—	—	—
	牛粪( $n=17$ )	0	0	0	—	—	—	—	—
畜禽粪便安全使用准则(蔬菜)	猪粪( $n=122$ )	74.59	78.69	9.84	—	—	—	—	—
	鸡粪( $n=13$ )	0	15.38	15.38	—	—	—	—	—
	鸭粪( $n=20$ )	5	5	0	—	—	—	—	—
	牛粪( $n=17$ )	0	0	0	—	—	—	—	—
德国腐熟堆肥标准 <sup>[5]</sup>	猪粪( $n=122$ )	96.72	100	—	18.85	0	0.82	0	0
	鸡粪( $n=13$ )	15.38	46.15	—	0	0	0	0	0
	鸭粪( $n=20$ )	5	25	—	0	0	15	0	0
	牛粪( $n=17$ )	0	0	—	5.88	0	0	0	0

注:“—”表示相关标准未对该重金属做限量规定。

标。单英杰等<sup>[19]</sup>对155个畜禽粪样分析发现,Cu和Zn超标明显,超标率分别为53.55%和43.87%,As超标率为0.65%,Cd、Cr、Hg、Ni、Pb含量均未超标,与本研究结果相近。根据我国畜禽粪便安全使用准则(旱田作物)的限量标准,Zn、Cu、As分别为2700、600、50  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,则猪粪中Zn、Cu、As超标率分别为17.21%、41.8%和7.38%。根据畜禽粪便安全使用准则中在蔬菜地使用限量标准,Zn、Cu、As分别为700、170、30  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,则猪粪中Zn、Cu、As超标率分别为78.69%、74.59%和9.84%,鸡粪和鸭粪中Zn、Cu、As含量也存在超标现象。鉴于目前我国畜禽粪便主要是在蔬菜地上大量施用,如不严加控制,畜禽粪便的施用将存在较大环境和生态风险。如按照德国腐熟堆肥中部分重

金属限量标准<sup>[15]</sup>,Cd、Cr、Cu、Pb、Zn、Ni和Hg的最高限量分别为1.5、100、100、150、400、50、1  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,本研究在3个地区采集的122个猪粪样品中Zn含量全部超过了400  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的限值,超标率100%,Cu超标率也达到了96.72%,还有18.85%样品Cd含量超标。鸡粪中Zn、Cu超标率分别为46.15%、15.38%,鸭粪中Zn、Cu和Cr超标率分别为25%、5%和15%。牛粪中有5.88%的样品Cd含量超标。172个样品中,除了未做限量规定的重金属元素As、Pb、Hg和Ni均未超标。刘荣乐等<sup>[6]</sup>调查的184个有机废弃物样品中,猪粪中Zn、Cu、Cr和Cd的超标率分别为59.6%、69%、10.3%和51.7%,Cu和Zn超标严重,且Cu超标率最高。对比刘荣乐等<sup>[6,19,23]</sup>的研究(表4),可以看出,近十

年来, 畜禽粪便中残留 Cd 浓度有较大幅度的下降, 这可能与近年来畜禽饲料中添加 Cd 减少有关。但值得关注的是, 畜禽粪便中, 尤其是猪粪中 Cu、Zn 含量一直维持在高浓度水平, As 的浓度也有所增加, 这一现状如果得不到有效的控制, 将会造成严重的环境和生态风险。

## 2.2 不同猪群粪便中重金属含量状况分析

由于生猪不同生长阶段饲喂的饲料不同, 粪便中

的重金属含量也可能存在差异。为此我们对采集的猪粪样品中种猪粪 38 个, 育肥猪粪 39 个, 乳猪粪 35 个进行统计分析, 不同猪群粪便中重金属含量状况见表 5。统计结果表明, 不同猪群粪便中重金属含量存在差异, Cu 和 Zn 的平均含量大小为乳猪粪>育肥猪粪>种猪粪, 乳猪粪中 Cr 平均含量也高于种猪粪和育肥猪粪, As 和 Pb 的平均含量则为育肥猪粪>乳猪粪>种猪粪。不同猪群粪便中重金属含量差异可能与饲料

表 4 2005—2014 年猪粪中重金属含量状况对比( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}\text{DW}$ )

Table 4 Heavy metal content in pig manure during 2005—2014( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}\text{DW}$ )

项目	Zn	Cu	As	Cd	参考文献
范围值	40.5~2 286.8	10.2~1 742.1	0.07~18.9	0.44~42.7	刘荣乐等 <sup>[6]</sup> (2005)
平均值	656.2	452.2	5.02	4.6	
范围值	112.17~10 056.68	96.58~1 788.04	2.45~76.43	0.02~4.87	单英杰等 <sup>[19]</sup> (2012)
平均值	1 771.39	1 044.13	0.53	16.83	
范围值	151.1~14 679.8	46.1~1 310.6	0.5~373.8	0.6~1.5	潘寻等 <sup>[23]</sup> (2013)
平均值	1908	472.8	36.5	0.9	
范围值	412.20~11 603.54	14.06~1 655.90	0.54~88.97	0.06~2.75	本研究
平均值	2 088.78	506.30	9.11	0.83	

表 5 不同猪群粪便中重金属含量( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}\text{DW}$ )

Table 5 Heavy metal content in manures of different swine types( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}\text{DW}$ )

元素	猪粪种类	含量变化范围	中值	平均值	标准差	变异系数/%
Cu	育肥猪粪( $n=39$ )	125.36~1 493.40	629.30	591.78	362.44	61.25
	乳猪粪( $n=35$ )	73.60~1 655.90	799.20	756.60	322.91	42.68
	种猪粪( $n=38$ )	75.40~787.74	152.75	216.42	171.29	79.15
Zn	育肥猪粪( $n=39$ )	412.20~2 174.70	773.10	872.64	329.78	37.79
	乳猪粪( $n=35$ )	420.90~11 603.54	5 270.10	5 065.24	3 805.10	75.12
	种猪粪( $n=38$ )	439.20~1 519.50	876.38	855.29	225.37	26.35
Cd	育肥猪粪( $n=39$ )	0.06~1.08	0.69	0.53	0.31	59.14
	乳猪粪( $n=35$ )	0.08~2.75	0.73	0.82	0.63	77.13
	种猪粪( $n=38$ )	0.09~2.48	1.33	1.12	0.74	66.34
As	育肥猪粪( $n=39$ )	0.57~88.97	1.77	17.13	29.65	173.07
	乳猪粪( $n=35$ )	0.54~25.32	1.72	4.36	5.55	127.33
	种猪粪( $n=38$ )	0.54~69.37	1.74	3.85	10.98	285.38
Pb	育肥猪粪( $n=39$ )	0.71~15.41	4.54	5.91	3.57	60.51
	乳猪粪( $n=35$ )	1.46~14.46	4.78	5.34	2.74	51.26
	种猪粪( $n=38$ )	1.59~16.02	4.08	4.98	2.91	58.31
Cr	育肥猪粪( $n=39$ )	0.20~116.20	14.04	15.99	18.58	116.16
	乳猪粪( $n=35$ )	1.98~63.37	18.08	22.85	15.39	67.37
	种猪粪( $n=38$ )	0.89~29.82	12.96	13.35	6.76	50.65
Ni	育肥猪粪( $n=39$ )	4.03~17.82	9.16	9.21	3.05	33.06
	乳猪粪( $n=35$ )	5.42~19.37	9.26	10.23	2.81	27.43
	种猪粪( $n=38$ )	6.82~16.70	9.32	9.64	2.23	23.10
Hg	育肥猪粪( $n=19$ )	0.01~0.12	0.07	0.06	0.04	67.60
	乳猪粪( $n=12$ )	0.02~0.13	0.07	0.07	0.03	50.19
	种猪粪( $n=14$ )	0.02~0.10	0.04	0.06	0.03	57.99

中添加微量元素添加剂的含量和种类有关。姚丽贤等<sup>[24]</sup>对动物饲料中砷、铜和锌调查分析发现,对照我国饲料添加剂安全使用规范,猪料中 Cu、Zn 超标较为普遍,大猪料和乳猪料中 Cu 的超标率分别为60%和40%,故 Cu 超标以大猪料最为普遍,其次是乳猪料,33.3%的乳猪料 Zn 含量超过 2250 mg·kg<sup>-1</sup>。本研究中乳猪粪便中的 Cu 含量高于种猪和育肥猪,有可能是乳猪对饲料中 Cu 的利用率低的原因。潘寻等<sup>[23]</sup>对山东省 21 个规模化养殖场的 126 个猪粪样品及 18 个配合饲料样品中的重金属进行检测,发现乳猪猪粪中的 Cu、Zn、Cd 含量最高,可能与快速生长期的日粮添加高量 Cu、Zn 有关,而 Cr 和 As 在种猪粪和育肥猪粪中含量最高。王飞等<sup>[25]</sup>对华北地区养殖场饲料中重金属含量进行测定及相关性分析也证实了商品有机肥中重金属污染主要来源于高 Cu、Zn 等重金属元素饲料添加剂的使用和磷肥的添加,因此,严格控制饲料添加剂的使用量才能控制畜禽粪便中重金属的含量。

### 2.3 猪粪中重金属形态分布

重金属的活动性、迁移路径、生物有效性及毒性很大程度上取决于重金属在介质中的存在形式及其比例。因此猪粪中重金属的形态在很大程度上决定了这些元素的环境化学行为。

图 2 为猪粪中重金属的水溶态和 EDTA 提取态占总量的百分比。由图 2 可以看出,猪粪中水溶态 Ni、Cu、Pb、As、Zn、Cr 和 Cd 平均值分别占总量的 45.86%、30.47%、12.3%、12.19%、2.84%、2.67%和 0.58%, EDTA 提取态 Zn、Cu、Ni、Pb、As、Cd 和 Cr 平均值分别占总量的 48.93%、35.96%、35.77%、9.69%、12.13%、3.18%和 1.79%。除 Cd 外,其他元素水溶态和 EDTA 提取态占总量的百分比与 Bolan 等<sup>[26]</sup>和 Miller 等<sup>[27]</sup>报道的结果基本一致。Bolan 等<sup>[26]</sup>研究表明,猪粪中水溶态 Ni、Cu、Pb、Zn、Cr 和 Cd 分别占总量的 26.26%、31.03%、9.40%、1.95%、9.32%和 28.0%。Miller 等<sup>[27]</sup>报道冷冻干燥猪粪中水溶态 Cu 占总量的 11%, EDTA 提取态 Cu 占总量的 66%。国内对猪粪中重金属形态分布研究主要是用改进的 Tessier 连续提取进行分级,董占荣等<sup>[28]</sup>对猪粪中重金属形态分析结果也表明猪粪中 Zn、Cu 和 As 均具有较高的生物有效性。图 3 为岳阳市乳猪粪、种猪粪和育肥猪粪中重金属水溶态和 EDTA 提取态占总量的百分数分布图,从图 3 中可以看出 3 种猪粪中重金属形态分布趋势基本一致。

猪粪中重金属 EDTA 提取态,尤其是水溶态重金属所占比例越大,说明重金属在环境中的活性越高,流

失到水体中的风险越大。由以上数据可以看出,猪粪中 Ni、Cu、As、Pb 水溶态的比例均大于 10%,这部分重金属极易随雨水的淋洗冲刷进入水体,造成水体污染。猪粪中重金属 Cu、Zn 和 Ni 的水溶态和 EDTA 提取态之和占总量的比率相对较大,分别为 66.37%、51.73%和 82.53%,说明猪粪中的 Cu、Zn 和 Ni 具有较高的生物有效性和淋溶率;由于猪粪中 Ni 的总量较低,其环境风险相对较小,但猪粪中 Cu、Zn 的含量大部分超过农用污泥标准 250 mg·kg<sup>-1</sup> 和 500 mg·kg<sup>-1</sup>,因此,猪粪施入土壤中,Cu、Zn 的植物有效性也会相对较高,容易被植物吸收,引起较大的环境和生态风险。

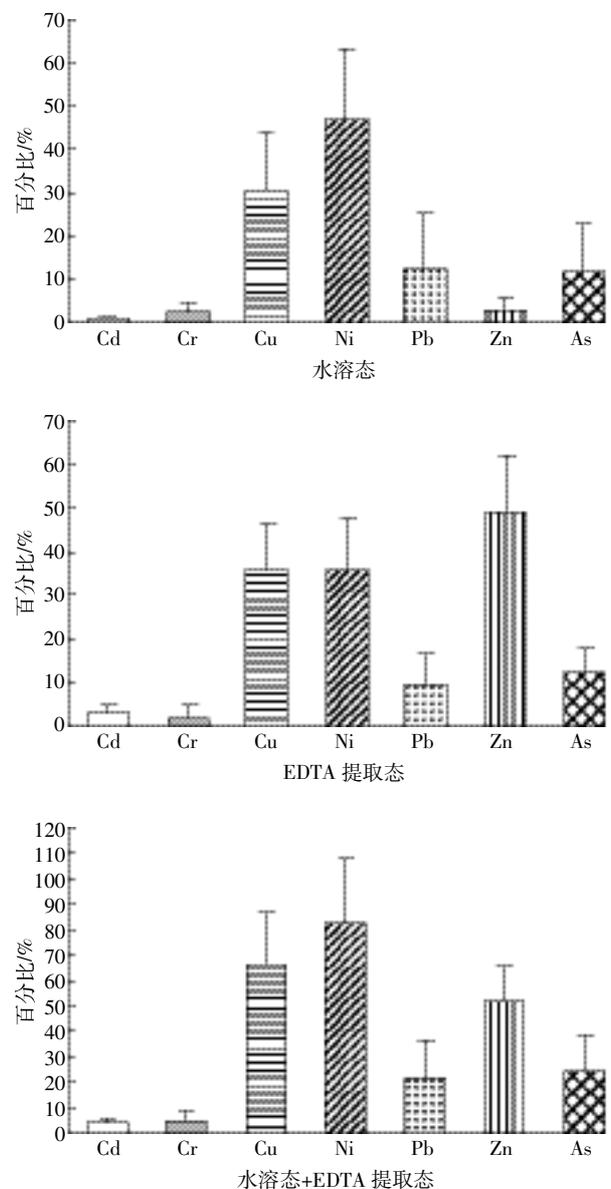


图 2 猪粪中重金属水溶态和 EDTA 提取态百分比

Figure 2 Percentages of water soluble and EDTA-extractable heavy metals in pig manure

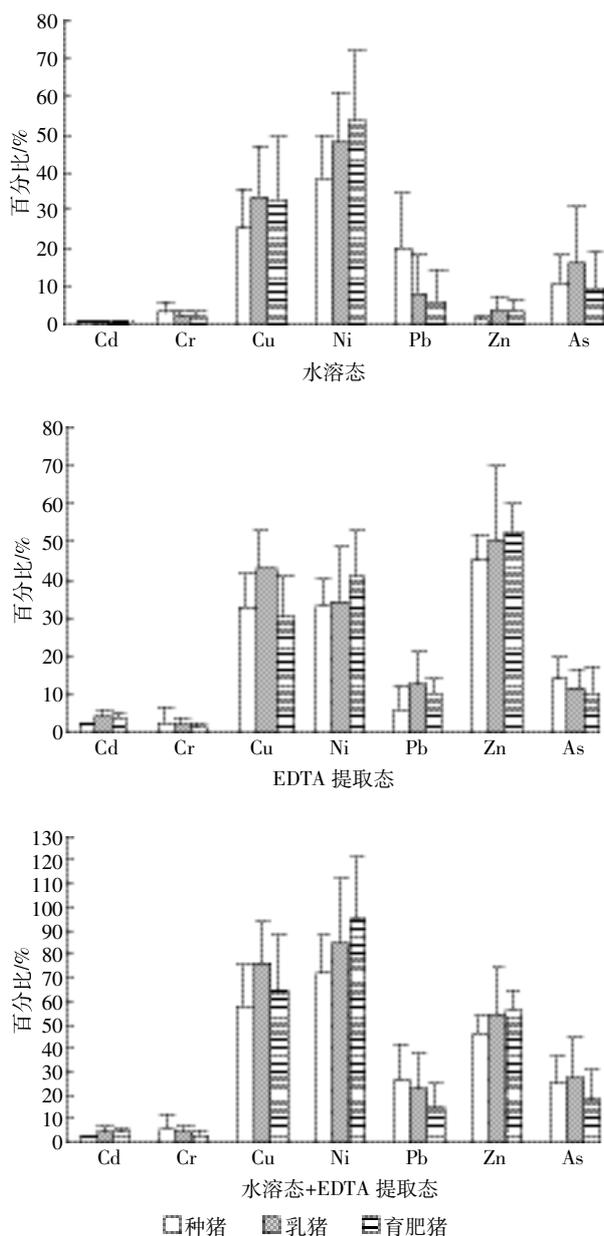


图3 不同猪群粪便中重金属水溶态和 EDTA 提取态百分比  
Figure 3 Percentages of water soluble and EDTA-extractable heavy metals in different pig manures

### 3 结论

(1)在北京市、寿光市和岳阳市采集的畜禽粪便中存在 Cu、Zn、As 和 Cd 累积现象,猪粪中平均含量最高,其次是鸡粪、鸭粪和牛粪,而鸭粪中的 Cr 含量要高于猪粪、鸡粪和牛粪。不同猪群粪便中重金属含量以乳猪粪的 Cu、Zn 含量最高,其次是育肥猪粪和种猪粪,而育肥猪粪中的 As 含量相对较高。不同区域猪粪中重金属累积趋势一致,但在含量上存在区域差异。

(2)参照我国畜禽粪便旱田作物和蔬菜安全使用准则相关控制标准,猪粪中 Cu、Zn 存在严重的超标现象,部分猪粪 As 超标。鸡粪中也存在 As 和 Zn 含量超标现象。

(3)对比近十年的研究,虽然畜禽粪便中残留 Cd 浓度有比较大幅度的下降,但猪粪中 Cu、Zn 含量一直维持在高浓度水平并有增加的趋势,As 的浓度也有所增加。形态分析表明猪粪中 Cu、As 水溶态,Cu、Zn 的 EDTA 提取态占总量的百分比均较高,在环境中的移动性大。因此,如果畜禽粪便中重金属含量严重超标这一现状得不到有效控制,将会产生较大的生态及环境风险。

致谢:本文中北京地区畜禽粪便样品采样得到了中国农业大学资源与环境学院陈清教授及贾伟博士等的大力协助,寿光地区畜禽粪便样品采样得到了山东省农业科学院土壤肥料研究所宋效宗博士的大力协助,在此一并表示衷心的感谢。

#### 参考文献:

- [1] 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.
- [2] 闫秋良,刘福柱.通过营养调控缓解畜禽生产对环境的污染[J].家畜生态,2002,23(3):68-70.  
YAN Qiu-liang, LIU Fu-zhu. Reduction environmental pollution of animal production by adjustment of nutrition[J]. *Ecology of Domestic Animal*, 2002, 23(3):68-70.
- [3] 刘全东,蒋代华,高利娟,等.畜禽粪便有机肥源重金属在土壤-蔬菜系统中累积、迁移规律的研究进展[J].土壤通报,2014,45(1):252-256.  
LIU Quan-dong, JIANG Dai-hua, GAO Li-juan, et al. Research progress on heavy metal accumulation and migration of livestock dung organic fertilizer in soil-vegetable system[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2014, 45(1):252-256.
- [4] 朱凤连,马友华,周静,等.我国畜禽粪便污染和利用现状分析[J].安徽农学通报,2008,14(13):48-50.  
ZHU Feng-lian, MA You-hua, ZHOU Jing, et al. Analysis on present situation of pollution and utilization of animal excrement in China[J]. *Anhui Agricultural Science*, 2008, 14(13):48-50.
- [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] Eneji A E, Honna T, Yamamoto S. Manuring effect on rice grain yield and extractable trace elements in soils[J]. *Journal of Plant Nutrition*, 2001, 24(7): 967-977.
- [9] 刘 赫, 李双异, 汪景宽. 长期施用有机肥对棕壤中主要重金属积累的影响[J]. 生态环境学报, 2009, 18(6): 2177-2182.  
LIU He, LI Shuang-yi, WANG Jing-kuan. Effects of long-term application of organic manure on accumulation of main heavy metals in brown earth[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2009, 18(6): 2177-2182.
- [10] 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.
- [11] 程海翔, 贾秀英, 朱维琴, 等. 杭州地区猪粪重金属含量及形态分布的初步研究[J]. 杭州师范大学学报: 自然科学版, 2008, 7(4): 294-297.  
CHENG Hai-xiang, JIA Xiu-ying, ZHU Wei-qin, et al. The research on content and speciation of heavy metals in pig manure in Hangzhou [J]. *Journal of Hangzhou Normal University: Natural Science Edition*, 2008, 7(4): 294-297.
- [12] 黄治平, 徐 斌, 张克强, 等. 连续四年施用规模化猪场猪粪温室土壤重金属积累研究[J]. 农业工程学报, 2008, 23(11): 239-244.  
HUANG Zhi-ping, XU Bin, ZHANG Ke-qiang, 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*, 2008, 23(11): 239-244.
- [13] 姜 萍, 金盛杨, 郝秀珍, 等. 重金属在猪饲料-粪便-土壤-蔬菜中的分布特征研究[J]. 农业环境科学学报, 2010, 29(5): 942-947.  
JIANG Ping, JIN Sheng-yang, HAO Xiu-zhen, et al. Distribution characteristics of heavy metals in feeds, pig manures, soils and vegetables [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2010, 29(5): 942-947.
- [14] 国家统计局农村社会经济调查司. 中国农村统计年鉴-2014[M]. 北京: 中国统计出版社, 2014: 174-181.  
National Bureau of Statistics. Department of Rural Surveys. 2014 China rural statistical yearbook[M]. Beijing: China Statistics Press, 2014: 174-181.
- [15] Verdonck O, Szmids R A K. Compost specifications[J]. *Acta Horticulture*, 1998, 469: 169-177.
- [16] 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 (China)*, 2003, 16(3): 371-374.
- [17] 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.
- [18] 姚丽贤, 李国良, 党 志. 集约化养殖畜禽粪中主要化学物质调查[J]. 应用生态学报, 2006, 17(10): 1989-1992.  
YAO Li-xian, LI Guo-liang, DANG Zhi. Major chemical components of poultry and livestock manures under intensive breeding[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2006, 17(10): 1989-1992.
- [19] 单英杰, 章明奎. 不同来源畜禽粪的养分和污染物组成[J]. 中国生态农业学报, 2012, 20(1): 80-86.  
SHAN Ying-jie, ZHANG Ming-kui. Contents of nutrient elements and pollutants in different sources of animal manures[J]. *Chinese Journal of Eco-Agriculture*, 2012, 20(1): 80-86.
- [20] 王 美, 李书田. 肥料重金属含量状况及施肥对土壤和作物重金属富集的影响[J]. 植物营养与肥料学报, 2014, 20(2): 466-480.  
WANG Mei, LI Shu-tian. Heavy metals in fertilizers and effect of the fertilization on heavy metal accumulation in soils and crops[J]. *Journal of Plant Nutrition and Fertilizer*, 2014, 20(2): 466-480.
- [21] 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.
- [22] 叶必雄, 刘 圆, 虞江萍, 等. 畜禽粪便农用区土壤-小麦系统中重金属污染及迁移[J]. 地理研究, 2013, 32(4): 645-652.  
YE Bi-xiong, LIU Yuan, YU Jiang-ping, et al. Heavy metal pollution and migration in soil-wheat system of different livestock manures agricultural areas[J]. *Geographical Research*, 2013, 32(4): 645-652.
- [23] 潘 寻, 韩 哲, 贾伟伟. 山东省规模化猪场猪粪及配合饲料中重金属含量研究[J]. 农业环境科学学报, 2013, 32(1): 160-165.  
PAN Xun, HAN Zhe, BEN Wei-wei. Heavy metal contents in pig manure and pig feeds from intensive pig farms in Shandong Province, China[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2013, 32(1): 160-165.
- [24] 姚丽贤, 黄连喜, 蒋宗勇, 等. 动物饲料中砷、铜和锌调查及分析[J]. 环境科学, 2013, 34(2): 732-739.  
YAO Li-xian, HUANG Lian-xi, JIANG Zong-yong, et al. Investigation of As, Cu and Zn species and concentrations in animal feeds[J]. *Environmental Science*, 2013, 34(2): 732-739.
- [25] 王 飞, 赵立欣, 沈玉君, 等. 华北地区畜禽粪便有机肥中重金属含量及溯源分析[J]. 农业工程学报, 2013, 29(19): 202-208.  
WANG Fei, ZHAO Li-xin, SHEN Yu-jun, et al. Analysis of heavy metal contents and source tracing in organic fertilizer from livestock manure in North China[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2013, 29(19): 202-208.
- [26] 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.
- [27] Miller W P, Martens D C, Zelazny L W, et al. Forms of solid phase copper in copper-enriched swine manure[J]. *Journal of Environmental Quality*, 1986, 15(1): 69-72.
- [28] 董占荣, 陈一定, 林咸永, 等. 杭州市郊规模化养殖场猪粪的重金属含量及其形态[J]. 浙江农业学报, 2008, 20(1): 35-39.  
DONG Zhan-rong, CHEN Yi-ding, LIN Xian-yong, et al. Investigation on the contents and fractionation of heavy metals in swine manures from intensive livestock farms in the suburb of Hangzhou[J]. *Acta Agriculturae Zhejiangensis*, 2008, 20(1): 35-39.