

# 冻融作用对猪粪模拟施肥条件下东北黑土中重金属铜锌活性的影响

徐聪珑, 贾丽, 张璐, 刘秋萌, 谢忠雷\*

(吉林大学环境与资源学院, 吉林 长春 130012)

**摘要:**随着规模化养殖场的发展和饲料添加剂中 Cu 和 Zn 的添加, 畜禽粪便中重金属 Cu 和 Zn 含量较高, 通过畜禽粪便施肥可能造成土壤重金属污染。畜禽粪便施肥和冻融作用均可能影响土壤中重金属的活性, 进而改变土壤重金属的环境效应。本文针对东北气候特点, 通过实验室模拟, 研究了猪粪施肥和冻融作用对黑土中重金属 Cu 和 Zn 活性(可交换态和碳酸盐结合态)的影响。结果表明: 同未施肥的对照比, 猪粪施肥初期, Cu 和 Zn 的可交换态含量均明显增加, 而 Cu 和 Zn 的碳酸盐结合态含量则略有下降; 同低施肥量比, 高施肥量下, Cu 和 Zn 的可交换态含量略有增加, 而 Cu 和 Zn 的碳酸盐结合态含量下降; 同施肥初期比(1周), 随施肥时间延长(1个月)土壤中可交换态 Cu 和 Zn 含量下降, 而碳酸盐结合态 Cu 和 Zn 含量增加; 高低不同施肥量相比, 高施肥量下可交换态 Cu 和 Zn 含量均高于低施肥量, 而碳酸盐结合态 Cu 和 Zn 含量则低于低施肥量; 随冻融温度下降, 土壤中可交换态 Cu 和 Zn 含量、碳酸盐结合态 Cu 和 Zn 含量均显著增加, 且在高施肥量下的含量均大于低施肥量。由此可见, 猪粪施肥和冻融作用对黑土中 Cu 和 Zn 活性均有不同程度的影响, 总的看是随施肥量的增加和施肥时间的延长, 黑土中 Cu 和 Zn 活性不同程度地下降, 但冻融作用可以使猪粪施肥的黑土中 Cu 和 Zn 的活性增加, 且随冻融温度下降 Cu 和 Zn 活性增加的幅度增大。

**关键词:**冻融作用; 猪粪; 黑土; 模拟施肥; 铜锌活性

中图分类号: X53

文献标志码: A

文章编号: 2095-6819(2015)03-0229-06

doi: 10.13254/j.jare.2014.0380

## Effect of Freezing and Thawing on Activity of Cu and Zn in Black Soil of Northeast China Under Simulated Fertilization Using Pig Manure

XU Cong-long, JIA Li, ZHANG Lu, LIU Qiu-meng, XIE Zhong-lei\*

(College of Environment and Resources, Jilin University, Changchun 130012, China)

**Abstract:** With the development of large-scale farms and the addition of Cu and Zn in feed additives, high Cu and Zn contents in feces of livestock and poultry occurred, and may cause soil pollution of the heavy metal especially Cu and Zn by livestock and poultry manure fertilization. Both fertilization of livestock and poultry manure and freeze-thaw action can alter the activity of heavy metals in soil, and furthermore change the environmental effect of heavy metals in soil. This paper aimed at the influence of freezing and thawing on the activities of Cu and Zn (exchangeable and carbonate) in black soil of Northeast China under pig manure fertilization according to the northeast climate characteristics through laboratory simulation. The results showed that the contents of exchangeable Cu and Zn significantly increased and that of carbonate Cu and Zn slightly decreased under pig manure fertilization initial stage comparing with the control without fertilizer. The contents of exchangeable Cu and Zn slightly increased and that of carbonate Cu and Zn decreased for the higher fertilization comparing with lower fertilization. The contents of exchangeable Cu and Zn decreased and that of carbonate Cu and Zn significantly increased with the extension of fertilization time (one month) compared with the early fertilization (one week). Moreover, the contents of exchangeable Cu and Zn under higher fertilization were all higher than that under lower fertilization, on the contrary, the contents of carbonate Cu and Zn under higher fertilization all were lower than that under lower fertilization. The contents of exchangeable and carbonate Cu and Zn all increased obviously with the freezing and thawing temperature decreased, and the contents of Cu and Zn for higher fertilization were higher than that for lower fertilization. In conclusion, the activities of Cu and Zn in black soil were disturbed by both pig manure with different fertilization amounts and fertilization culture time and freezing and thawing, there were a varying degree decreasing for the activities of Cu and Zn in black soil with the increase of

收稿日期: 2014-12-31

基金项目: 吉林省科技发展计划资助项目(201105012); 吉林省人才开发基金资助项目

作者简介: 徐聪珑(1989—), 男, 河北平泉人, 硕士研究生, 主要研究方向为环境污染与控制化学。E-mail: 674522946@qq.com

\* 通信作者: 谢忠雷 E-mail: xiezL@jlu.edu.cn

fertilization amount and fertilization culture time, nevertheless, the freezing and thawing action could increase the activities of Cu and Zn in black soil under pig manure fertilization, and the amplitude of increasing Cu and Zn activity increased with the freezing and thawing temperature decreasing.

**Keywords:** freezing and thawing; pig manure; black soil; simulating fertilization; activities of copper and zinc

猪粪因其富含氮磷钾等营养元素且易分解有利于形成腐殖质而成为对土壤具有改良作用的有机肥源<sup>[1-2]</sup>。但随着现代规模化养殖场的发展和高含量 Cu、Zn 等重金属添加剂饲料的大量使用, 过高含量重金属的畜禽粪便产生量也逐年增加<sup>[2-4]</sup>, 通过畜禽粪便的堆放或土地利用造成土壤重金属污染的风险也相应增加<sup>[5-8]</sup>。土壤重金属污染不但影响作物产量和品质, 还可通过食物链危害人体健康<sup>[9-10]</sup>。冻融过程作为我国东北地区的季节性气候现象, 不但影响畜禽粪便中重金属活性<sup>[11]</sup>, 也对土壤中重金属的迁移转化具有一定影响<sup>[12]</sup>。吉林省是我国的粮食主产区之一, 畜禽养殖业比较发达, 畜禽粪便施肥比较普遍<sup>[13]</sup>, 因此, 针对吉林省畜禽粪便施肥及冻融过程的季节性变化, 通过实验室模拟研究冻融作用对猪粪施肥条件下东北黑土中重金属铜锌活性的影响, 为正确评价东北气候条件下畜禽粪便施肥后土壤重金属的潜在环境效应提供理论依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 猪粪和土壤样品的采集及制备

于 2011 年 4 月底在吉林省长春市吉林农业大学奶牛场 (43°36'00"~43°36'24"N, 125°33'20"~125°33'40"E) 采集猪粪和土壤样品 (土壤为猪粪底土, 由于猪粪中 Cu、Zn 含量较高, 经过猪粪长时间堆放后的粪底土 Cu、Zn 含量也很高<sup>[5]</sup>)。样品采集后于实验室自然风干, 剔除杂质, 分别研磨过 2 mm 和 0.25 mm 筛于塑料密封袋中保存备用。猪粪有机质含量 413.9 g·kg<sup>-1</sup>、pH 值为 7.54, 东北黑土有机质含量 47.8 g·kg<sup>-1</sup>、pH 值为 7.51。

### 1.2 模拟猪粪施肥和冻融处理

将分别风干并过 2 mm 筛的土壤和猪粪样品装于无孔塑料盆中模拟施肥过程, 每盆装土 2 kg, 猪粪施用量分别为 0% (不添加猪粪作为对照, 标记为 CK)、1% 和 3%。将土壤和猪粪反复充分混合均匀后装盆, 每个处理 3 个重复, 培养温度为 25 °C, 培养过程通过称重法保持土壤含水量为田间持水量的 60%~70%, 进行 1 周和 1 个月的模拟猪粪施肥培养试验。然后再取模拟猪粪施肥 1 个月的土壤样品 (猪粪添加

量分别为 0% 即 CK、1% 和 3%) 在不同冻结温度 (0、-10、-20 °C) 进行冻融处理, 冻融周期为 7 d, 即在 0、-10、-20 °C 冷冻 7 d, 然后在冰箱中 5~10 °C 解冻 7 d。冻融后的样品于实验室自然风干, 剔除杂质, 分别研磨过 2 mm 和 0.25 mm 筛于塑料密封袋中保存。猪粪、原土和添加猪粪后的土壤 Cu、Zn 含量见表 1, 经不同温度冻融后的猪粪、原土和模拟猪粪施肥土壤的 pH 值见表 2。

表 1 模拟施肥用猪粪和土壤中重金属 Cu 和 Zn 含量 (mg·kg<sup>-1</sup>)

Table 1 Contents of Cu and Zn in pig manure and soil used as simulated fertilization (mg·kg<sup>-1</sup>)

样品	Cu	Zn
猪粪	100.9	429.2
原土	23.42	134.5
1%猪粪 + 原土	24.63	137.2
3%猪粪 + 原土	26.42	142.6

表 2 模拟猪粪施肥处理和不同温度冻融处理土壤的 pH 值

Table 2 Value of pH in soils treated by simulated fertilization with pig manure under freezing and thawing temperature

样品	冻融温度 / °C			
	未冻融	0	-10	-20
猪粪	7.54	7.50	7.46	7.29
原土	7.51	7.34	7.35	7.24
1%猪粪 + 原土	7.63	7.61	7.54	7.40
3%猪粪 + 原土	7.73	7.67	7.48	7.46

### 1.3 土壤和猪粪中 Cu、Zn 全量和活性态含量的测定

土壤和猪粪中重金属全量采用浓硝酸-高氯酸消化法: 精确称取过 0.25 mm 筛的土壤样品 0.500 g 于 50 mL 小烧杯中, 加入 5.0 mL 浓硝酸, 静置过夜, 于电热板上慢慢加热至样品分解完全, 再加 2.0 mL 高氯酸, 高温加热至白烟冒尽, 稍冷后用 0.5% 的硝酸溶液分若干次洗入 50 mL 容量瓶中, 定容, 过滤, 上清液保存于塑料瓶中, 原子吸收光谱法测定 Cu、Zn 含量。

采用 Tessier 等<sup>[14]</sup>提出的对土壤中重金属可交换态和碳酸盐结合态的提取方法, 并参照畜禽粪便中 Zn 的活性判断方法<sup>[11]</sup>, 将土壤中 Cu、Zn 可交换态和碳酸盐结合态作为模拟施肥土壤中 Cu、Zn 的活性

态,土壤中Cu、Zn的活性态含量即为Cu、Zn的可交换态和碳酸盐结合态之和,其余形态为非活性态。提取后的溶液保存于塑料瓶中,用原子吸收光谱法测定Cu、Zn含量。

#### 1.4 数据处理方法

不同施肥及冻融处理土壤中重金属含量均为3个重复处理样品测定结果的平均值;采用*t*检验确定不同施肥处理及不同温度冻融处理的两组数据(2个样本平均数)之间的差异显著性关系,采用Microsoft Office Excel 2007进行*t*检验的数据统计计算。

## 2 结果与分析

### 2.1 猪粪施肥对土壤Cu和Zn活性的影响

表3是模拟猪粪施肥土壤中Cu、Zn的可交换态和碳酸盐结合态含量及活性态含量在总量中所占比例。由表3可见,同未施肥的对照比,猪粪施肥初期(1周),Cu和Zn的可交换态含量均显著增加,而Cu和Zn的碳酸盐结合态含量则略有下降;同低施肥量比,高施肥量下,Cu和Zn的可交换态含量显著增加,而Cu和Zn的碳酸盐结合态含量变化不显著;同施肥初期(1周)比,随施肥时间延长(1个月),土壤中可交换态Cu和Zn含量显著下降,而碳酸盐结合态Cu和Zn含量呈增加趋势;同低施肥量比,在高施肥量下可交换态Cu和Zn含量显著高于低施肥量,而碳酸盐结合态Cu和Zn含量变化不显著。由表3可见,模拟猪粪施肥后,土壤中Cu、Zn活性态比例随施肥量增加而增加,非活性态所占比例相应下降,但随施肥时间

延长,土壤中Cu、Zn活性态比例下降,且Zn的活性态比例下降幅度更大。由此说明,猪粪施肥可以增加土壤重金属Cu和Zn的活性,且随施肥量的增加活性也相应增加,但随施肥时间延长,土壤Cu和Zn的活性降低。张学政等<sup>[7]</sup>研究发现猪粪经过堆肥处理对Cu和Zn的活性影响有差异,对Cu稳定化具有明显作用,但是对猪粪中Zn则有活化作用,这说明猪粪堆肥和施肥处理对重金属的活性影响是有差异的。徐秋桐等<sup>[8]</sup>研究表明,猪粪施肥后茶园土壤中积累的Cu主要向有机质结合态和交换态转化,而Zn主要向交换态、有机质结合态和氧化铁结合态转化,这可能是猪粪施肥对土壤中Cu和Zn活性影响有差异的原因之一。

### 2.2 冻融对猪粪施肥条件下土壤Cu和Zn活性的影响

表4为模拟猪粪施肥土壤经不同温度冻融作用后Cu和Zn的可交换态和碳酸盐结合态含量及活性态含量在总量中所占比例。由表4可见,随冻融温度的下降,土壤中可交换态Cu和碳酸盐结合态Cu含量均显著增加,且在高施肥量条件下均显著高于低施肥量。同时,土壤中Cu的活性态比例亦随冻融温度下降和施肥量增加而增加,与Cu相似,随冻融温度的下降,土壤中可交换态Zn和碳酸盐结合态Zn含量均显著增加,且在高施肥量条件下一般都显著高于低施肥量,同时,土壤中Zn的活性态比例亦随冻融温度下降和施肥量增加而总体增加。根据活性态Cu、Zn在总量中所占比例,随冻融温度下降,Zn的活性增加比例明显高于Cu。由此可见,随冻融温度下降,猪粪

表3 模拟猪粪施肥土壤中Cu、Zn的可交换态和碳酸盐结合态含量及活性态含量在总量中所占比例

Table 3 Contents of exchangeable and carbonate Cu, Zn and percentage of active form accounting for total content in soils treated by simulated fertilization using pig manure

项目	猪粪添加量	Cu		Zn	
		施肥1周	施肥1个月	施肥1周	施肥1个月
可交换态 /mg·kg <sup>-1</sup>	CK	0.44	0.36Cb	2.64	2.57Cn
	1%	0.95Ad	0.76AdCa	4.28Ad	3.04AbCd
	3%	1.08AdBa	0.94AdBbCa	4.42AdBn	3.31AcBaCc
碳酸盐结合态 /mg·kg <sup>-1</sup>	CK	0.67	0.55Ca	6.67	6.60Cn
	1%	0.66An	0.70AbCn	6.18Aa	6.94AnCa
	3%	0.58AaBa	0.68AaBnCa	6.09AaBn	6.55AnBnCa
活性态含量占总量比例 /%	CK	4.74	3.89	9.31	6.78
	1%	6.75	5.54	10.46	7.25
	3%	6.99	6.81	10.51	7.81

注:大写字母A、B和C分别代表*t*检验确定的2组不同处理Cu、Zn的可交换态或碳酸盐结合态含量之间的差异显著性关系;A代表猪粪添加量1%和3%处理分别与CK之间的差异显著性关系,B代表猪粪添加量为3%处理与1%处理之间的差异显著性关系,C代表施肥1个月与施肥1周之间的差异显著性关系;小写字母a、b、c和d分别代表显著性水平0.5、0.1、0.05和0.01,小写字母n代表不显著。

表 4 模拟猪粪施肥土壤经不同温度冻融作用后 Cu 和 Zn 的可交换态和碳酸盐结合态含量及活性态含量在总量中所占比例

Table 4 Contents of exchangeable and carbonate Cu, Zn and percentage of active form accounting for total content in soils treated by simulated fertilization using pig manure under freezing and thawing temperature

项目	猪粪添加量	0 °C	-10 °C	-20 °C
Cu 可交换态 /mg·kg <sup>-1</sup>	CK	0.39Cn	0.41CaDn	0.43CnEn
	1%	0.94AdCe	1.17AdCcDa	1.51AdCdEa
	3%	1.15AdBbCa	1.46AdBaCcDa	1.81AdBaCdEa
Cu 碳酸盐结合态 /mg·kg <sup>-1</sup>	CK	0.56Cn	0.56CnDn	0.69CaEa
	1%	0.83AdCa	1.24AdCdDd	1.64AaCaEn
	3%	1.17AdBcCd	1.69AdBdCdDd	2.03AdBnCdEb
Cu 活性态含量占总量比例 /%	CK	4.05	4.16	4.80
	1%	7.44	10.10	13.18
	3%	9.77	13.29	16.18
Zn 可交换态 /mg·kg <sup>-1</sup>	CK	2.12Cc	2.18CcDn	2.35CaEa
	1%	4.38AdCd	5.3AdCdDe	6.05AdCdEd
	3%	4.59AdBnCc	6.66AdBcCdDd	7.58AdBdCdEd
Zn 碳酸盐结合态 /mg·kg <sup>-1</sup>	CK	6.44Cn	6.67CnDa	6.87CaEa
	1%	20.67AdCd	21.57AdCdDa	22.72AdCdEa
	3%	21.64AdBaCd	22.93AdBaCdDa	25.71AdBdCdEc
Zn 活性态含量占总量比例 /%	CK	6.37	6.58	6.36
	1%	18.43	19.83	20.43
	3%	19.29	21.86	24.50

注:大写字母 A、B、C、D 和 E 分别代表 *t* 检验确定的 2 组不同处理 Cu、Zn 的可交换态或碳酸盐结合态含量之间的差异显著性关系; A 代表猪粪添加量 1% 和 3% 处理分别与 CK 之间的差异显著性关系, B 代表猪粪添加量 3% 处理与 1% 处理之间的差异显著性关系, C 代表不同冻融温度处理分别与未冻融处理之间的差异显著性关系, D 代表 -10 °C 冻融处理与 0 °C 冻融处理的差异显著性关系, E 代表 -20 °C 冻融处理与 -10 °C 冻融处理之间的差异显著性关系;小写字母 a、b、c 和 d 分别代表显著性水平 0.5、0.1、0.05 和 0.01,小写字母 n 代表不显著。

施肥后的土壤中可交换态 Cu 和 Zn 含量、碳酸盐结合态 Cu 和 Zn 含量均显著增加, 土壤中的 Cu 和 Zn 被活化, 且在高施肥量下 Cu 和 Zn 的活性大于低施肥量。郭平等<sup>[12]</sup>研究结果表明, 冻融作用降低了土壤对 Pb 和 Cd 的固持能力, 增加了土壤中 Pb 和 Cd 的生态风险;李悦铭等<sup>[15]</sup>也发现在外源可溶性有机质条件下冻融作用使土壤中 Pb 的溶出释放量增加;党秀丽<sup>[16]</sup>的研究结果也表明冻融过程具有促进土壤中结合牢固态镉向不稳定的离子态镉转化的作用, 冻融过程有利于镉的释放。

### 3 讨论

虽然规模化养殖场猪粪中 Cu、Zn 含量较高, 但主要以活性较低的形态存在<sup>[11]</sup>, 猪粪施肥不但能增加土壤有机质含量, 也能增加土壤重金属含量<sup>[17]</sup>, 猪粪施肥后可在物理化学与微生物作用下完成一个复杂的动态好氧发酵过程, 有机物分解, 逐步形成腐殖质类物质, 芳构化程度不断增强<sup>[18]</sup>, 这些物质能够与重金属元素发生螯合反应, 使土壤中的活性重金属被有

效地结合和固定<sup>[19]</sup>。猪粪施肥腐解后, 与猪粪中大分子有机物结合的 Cu、Zn 被释放, 并可重新与土壤组分结合或与猪粪的腐解产物结合;同时, 猪粪腐解可使土壤理化性状如 pH 值和有机质组成结构发生变化<sup>[17,20]</sup>, 因此, 猪粪施肥后土壤中 Cu 和 Zn 含量和形态也相应发生改变。猪粪施肥量增加, 猪粪的腐解矿化作用使土壤可交换态和碳酸盐结合态 Cu、Zn 含量相应增加, 而随施肥时间延长猪粪的腐解作用产生的腐殖质与 Cu、Zn 发生螯合作用又对 Cu、Zn 有固定作用而使非活性态 Cu、Zn 含量有所增加。

冻融作用可通过改变土壤的颗粒物结构、生物活性和矿化作用以及土壤理化性质而影响重金属的活性<sup>[21]</sup>。土壤被冻结时土壤颗粒孔隙中冰晶的膨胀可以打破颗粒之间的联结而释放出易于分解矿化的物质<sup>[22]</sup>, 随冻融温度下降和猪粪施肥量的增加这种作用可能更强烈;冻融作用可以杀死土壤中的一些微生物而刺激残余微生物的活动, 增加土壤有机质中的有效养分<sup>[23]</sup>, 导致土壤中由猪粪腐解产生的腐殖物质的矿化作用增强<sup>[24]</sup>。因此, 经过冻融作用后, 畜禽粪便施肥

的土壤中难以分解矿化的有机质可转变为易分解矿化的有机质,在微生物的作用下有机质进一步分解矿化,使有机结合态 Zn 和 Cu 释放而变为游离态 Zn 和 Cu,而增加了土壤中 Zn 和 Cu 的活性;同时,有机质的分解和矿化可以产生如疏水性酸和亲水性酸等可溶性有机质,使畜禽粪便施肥后的土壤 pH 值经冻融作用后有不同程度的下降(表 2),进一步使残渣态 Zn 和 Cu 溶解而增加了畜禽粪便中 Zn 和 Cu 的活性。根据表 3 和表 4 非活性态在总量中所占比例,施肥和冻融条件下 Zn 的活性均大于 Cu,这可能主要与 Cu 比 Zn 更易于与有机质结合形成有机结合态的 Cu 有关<sup>[25]</sup>。

#### 4 结论

本文通过实验室模拟,研究了猪粪土壤施肥和模拟冻融作用对东北黑土中重金属 Cu、Zn 活性的影响,初步得到如下结论:

猪粪施肥可以增加土壤重金属 Cu 和 Zn 的活性,且随施肥量的增加活性也相应增加,但同施肥初期(1 周)比,施肥 1 个月,土壤 Cu 和 Zn 的活性降低。冻融作用可以使猪粪施肥的黑土中 Cu 和 Zn 的活性增加,随冻融温度下降,黑土中可交换态 Cu 和 Zn 含量、碳酸盐结合态 Cu 和 Zn 含量均显著增加,且在高施肥量下的 Cu、Zn 活性态含量均大于低施肥量。

虽然冻融作用使模拟猪粪施肥黑土中 Cu、Zn 活性态含量增加,但活性态中的大部分是以碳酸盐结合态存在的,而碳酸盐结合态 Cu、Zn 只有在土壤酸化时才可能溶出,产生环境效应。因此,猪粪施肥的东北黑土经冻融作用后对 Cu、Zn 环境效应的影响只是一种潜在的,而东北黑土一旦酸化则可能增加猪粪施肥土壤中重金属的环境污染风险。同时,有必要进一步研究冻融作用对模拟猪粪施肥的东北黑土中重金属活性的影响机制。

#### 参考文献:

[1] 孙向平,李国学,肖爱平,等.施用猪粪堆肥对玉米产量及土壤理化性质的影响分析[J].中国麻业科学,2013,35(5):258-264.  
SUN Xiang-ping, LI Guo-xue, XIAO Ai-ping, et al. Impact of pig manure compost on maize yield and soil properties[J]. *Plant Fiber Sciences in China*, 2013, 35(5): 258-264. (in Chinese)

[2] 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. (in Chinese)

[3] Cang L, Wang Y J, Zhou D M, et al. Heavy metals pollution by poultry and livestock feeds and manures under intensive farming in Jiangsu Province[J]. *China J Environ Sci*, 2004, 16(3): 371-374.

[4] Xiong Xiong, Li Yanxia, Li Wei, 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.

[5] 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[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2011, 30(11): 2279-2284. (in Chinese)

[6] 朱亦君,郑袁明,贺纪正,等.猪粪中铜对东北黑土的污染风险评价[J].应用生态学报,2008,19(12):2751-2756.  
ZHU Yi-jun, ZHENG Yuan-ming, HE Ji-zheng, et al. Risk assessment of pig manure Cu-contamination of black soil in northeast China[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2008, 19(12): 2751-2756. (in Chinese)

[7] 张学政,张丰松,李艳霞,等.堆肥对猪粪中 Cu、Zn 在土壤中形态分布的影响[J].农业环境科学学报,2009,28(9):1975-1979.  
ZHANG Xue-zheng, ZHANG Feng-song, LI Yan-xia, et al. The effects of manure composting distributing of Cu and Zn speciation in soils[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2009, 28(9): 1975-1979. (in Chinese)

[8] 徐秋桐,鲍陈燕,张莉,等.施用富铜锌猪粪对低丘茶园土壤及茶叶重金属积累的影响[J].水土保持学报,2014,28(5):204-214.  
XU Qiu-tong, BAO Chen-yan, ZHANG Li, et al. Effects of copper and zinc-rich pig manure application on accumulation of heavy metals in soil and tea plant of hilly tea garden[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2014, 28(5): 204-214. (in Chinese)

[9] 陈怀满.土壤-植物系统中的重金属污染[M].北京:科学出版社,1996.  
CHEN Huai-man. Heavy metal pollution in soil-plant system[M]. Beijing: Science Press, 1996. (in Chinese)

[10] 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 manure, soils and vegetables[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2010, 29(5): 942-947. (in Chinese)

[11] 刘秋萌,徐楠楠,谢忠雷,等.不同类型畜禽粪便 Zn 的形态分布及冻融作用对畜禽粪便 Zn 活性的影响[J].农业环境科学学报,2013,32(8):1664-1669.  
LIU Qiu-meng, XU Nan-nan, XIE Zhong-lei, et al. Form distribution of Zn in livestock and poultry and influence of freezing and thawing on activity of Zn in livestock and poultry manure[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2013, 32(8): 1664-1669. (in Chinese)

[12] 郭平,宋杨,谢忠雷,等.冻融作用对黑土和棕壤中 Pb、Cd 吸附/解吸特征的影响[J].吉林大学学报(地球科学版),2012,42(1):226-232.

- GUO Ping, SONG Yang, XIE Zhong-lei, et al. Effect of freeze-thawing cycles on adsorption-desorption of lead and cadmium in black soil and brown soil[J]. *Journal of Jilin University (Science Edition)*, 2012, 42(1): 226-232. (in Chinese)
- [13] 那 伟, 赵新颖, 高星爱, 等. 吉林省畜禽粪便污染及资源化利用研究[J]. *安徽农业科学*, 2014, 42(36): 13012-13014, 13030.  
NA Wei, ZHAO Xin-ying, GAO Xing-ai, et al. The pollution and utilization of poultry and animal feces as natural resources in Jilin[J]. *Journal of Anhui Agri Sci*, 2014, 42(36): 13012-13014, 13030. (in Chinese)
- [14] Tessier A, Campbell P G C, Blsson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals[J]. *Analytical Chemistry*, 1979, 51, 844-850.
- [15] 李悦铭, 康春莉, 张迎新, 等. 溶解性有机质对冻融作用下污染土壤中重金属 Pb 的溶出释放规律[J]. *吉林大学学报(地球科学版)*, 2013, 43(3): 945-953.  
LI Yue-ming, KANG Chun-li, ZHANG Ying-xin, et al. Dissolved organic matter effect on Pb leaching and release in the Pb contaminated soil dealt with freeze-thaw action[J]. *Journal of Jilin University (Earth Science Edition)*, 2013, 43(3): 945-953. (in Chinese)
- [16] 党秀丽. 冻融过程对镉在土壤中赋存形态及迁移转化影响的研究[D]. 沈阳: 沈阳农业大学博士学位论文, 2008.  
DANG Xiu-li. Effect of freeze-thawing cycles on cadmium transformation and transference in soil[D]. Shenyang: Shenyang Agricultural University, 2008. (in Chinese)
- [17] 吴东涛. 畜禽养殖废弃物农田应用的重金属污染风险及污染修复[D]. 临安: 浙江农林大学硕士学位论文, 2012.  
WU Dong-tao. Risk of soil heavy metal pollution by farm manure application and phytoremediation of heavy metal polluted soil[D]. Linan: Zhejiang Agricultural and Forestry University, 2012. (in Chinese)
- [18] 屠巧萍. 生物质炭添加对猪粪堆肥腐殖化的影响及机理研究[D]. 杭州: 浙江大学硕士专业学位论文, 2014.  
TU Qiao-ping. Effects of biochar on humification of pig manure composting[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2014. (in Chinese)
- [19] Garcia-Mina J M. Stability solubility and maximum metal binding capacity in metal-humic complexes involving humic substances extracted from peat and organic compost[J]. *Org Geochem*, 2006, 37(12): 1960-1972.
- [20] 张永春. 长期不同施肥对土壤酸化作用的影响研究[D]. 南京: 南京农业大学博士学位论文, 2012.  
ZHANG Yong-chun. Research of long term fertilization on soil acidification[D]. Nanjing: Nanjing Agricultural University, 2012. (in Chinese)
- [21] 王 洋, 刘景双, 王国平, 等. 冻融作用与土壤理化效应的关系研究[J]. *地理与地理信息科学*, 2007, 23(2): 91-96.  
WANG Yang, LIU Jing-shuang, WANG Guo-ping, et al. Study on the effects of freezing and thawing action to soil physical and chemical characteristics[J]. *Geography and Geo-Information Science*, 2007, 23(2): 91-96. (in Chinese)
- [22] Lehrs G A, Sojka R E, Carter D L, et al. Freezing effects on aggregate stability affected by texture, mineralogy, and organic matter[J]. *Soil Science Society of America Proceedings*, 1991, 55: 1401-1406.
- [23] Biederbeck V O, Campbell C A. Influence on simulated fall and spring conditions on the soil system, N: Effect on soil micro-flora[J]. *Soil Science Society of America Proceedings*, 1971, 35: 474-479.
- [24] Clein J S, Schimel J P. Microbial activity of tundra and taiga soils at sub-zero temperatures[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 1995, 27: 1231-1234.
- [25] 曹会聪, 王金达, 张学林. 东北地区污染黑土中重金属与有机质的关联作用[J]. *环境科学研究*, 2007, 20(1): 36-41.  
CAO Hui-cong, WANG Jin-da, ZHANG Xue-lin. Study on the association between heavy metals and organic matter in polluted black soil in northeast China[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2007, 20(1): 36-41. (in Chinese)