

## 《生态学报》稿件录用通知单

尊敬的 徐岩 先生/女士：您好！

您投本刊的稿件“基于地球化学模型的有机肥连续施用对菜田重金属行为的影响与模拟”，

稿件编号(stxb202101080087),

DOI号: 10.5846/stxb202101080087 (引用可用此号),

已经《生态学报》编辑委员会审定通过，决定可于本刊发表，特此通知，借此感谢您对本刊的厚爱，欢迎继续投稿，共同办好《生态学报》。

此致

敬礼

我们的网址是<http://www.ecologica.cn>.

全部作者姓名: 徐岩,李静,方文

单位: 中国科学院地理科学与资源研究所,南京大学环境学院



E-mail: [shengtaixuebao@rcees.ac.cn](mailto:shengtaixuebao@rcees.ac.cn)

电话: 010-62941099

2021-06-30

DOI: 10.5846/stxb202101080087

徐岩, 李静, 方文. 基于地球化学模型的有机肥连续施用对菜田重金属行为的影响与模拟. 生态学报, 2022, 42(4): - .

Xu Y, Li J, Fang W. Effect and simulation of continuous application of organic fertilizer on heavy metal behavior in vegetable field soil based on geochemical model. Acta Ecologica Sinica, 2022, 42(4): - .

# 基于地球化学模型的有机肥连续施用对菜田重金属行为的影响与模拟

徐岩<sup>1, 2</sup>, 李静<sup>1, \*</sup>, 方文<sup>3</sup>

1 中国科学院地理科学与资源研究所, 生态系统网络观测与模拟重点实验室, 北京 100101

2 中国科学院大学, 北京 100049

3 南京大学环境学院, 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 南京 210023

**摘要:**2017年起,农业部连续多年出台化肥减量增效行动工作方案,要求适当增加有机肥投入,发展循环农业。但连续施用的有机肥进入土壤后,会对土壤pH、有机质和重金属含量等产生影响,改变土壤重金属行为。科学评估有机肥料施用的影响至关重要。仅通过总含量评估重金属污染风险被认为是片面的,不同化学提取剂提取的重金属含量不能完全代表实际污染状况。地球化学模型具有良好的适用性,比传统的提取方法能够更全面地解释重金属的行为。在集约化农业种植区黄淮海平原,多次施用不同比例的粪源有机肥于旱地菜田,并引入地球化学模型,结合pH依赖性浸出试验,明确连续施肥对菜田土壤重金属行为的主要影响机制。研究发现,有机肥中的铜锌含量远高于土壤中的含量,施用后,它们在土壤中的淋溶浓度随着施用比例增加而显著增加,最多可超过十倍以上,并且活性大大增加,与施肥后溶解性有机物(DOM, Dissolved Organic Matter)含量的升高呈正相关。不同处理条件下的土壤重金属浸出趋势相似:在中性pH下浸出浓度最低,然后逐渐向强酸和强碱增加,呈现出V型变化。地球化学模型LeachXS展示出较好的模拟结果,其模拟值与实测浓度具有良好的相关性(71.02%)。模拟结果显示,有机肥的施用不会明显改变重金属在土壤固相表面的主要吸附过程,但可以通过提高液相中溶解性有机物和重金属含量,增加重金属在土壤中的浸出,从而提升重金属的活性。有机物、铁铝(氢)氧化物、粘土矿物等决定了几乎所有重金属的浸出特性,其中土壤有机物(SOM, Soil Organic Matter)(包括溶解性有机物和颗粒有机物(POM, Particulate Organic Matter))对重金属的吸附和络合作用大于其他物质,是影响重金属在土壤固液相间行为的最主要因素,随着有机肥添加比例提高,POM络合态重金属含量明显升高,并高于其他固相态,尤其是Cu、Zn、Cr,而DOM络合态重金属含量的升高直接导致了它们的活性增强。对于Ni、Pb,铁铝(氢)氧化物络合态与POM络合态含量接近或更高,但与施肥比例关系不明显。高DOM高铜锌含量的猪粪有机肥施用后会明显增加重金属在土壤和作物中的累积,连续施用和过量施用可能造成的土壤污染风险极高。在选择连续施用畜禽粪便有机肥时,必须减低其重金属含量并关注可能带来的污染,真正实现有机循环农业健康、可持续发展。

**关键词:**有机肥连续施用;土壤重金属;地球化学模型;pH依赖性浸出;污染风险

## Effect and simulation of continuous application of organic fertilizer on heavy metal behavior in vegetable field soil based on geochemical model

XU Yan<sup>1, 2</sup>, LI Jing<sup>1, \*</sup>, FANG Wen<sup>3</sup>

1 Key Laboratory of Ecosystem Network Observation and Modeling, Institute of Geographical Sciences and Natural Resources Research, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100101, China

2 University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100049, China

3 State Key Laboratory of Pollution and Resource Reuse, School of the Environment, Nanjing University, Nanjing, Jiangsu, 210023, China

**基金项目:**中国科学院战略性先导科技专项 A 类(XDA26050202 & XDA23050101),国家重点研发计划(2017YFD0801404),中国科学院青年创新促进会(2017073)

**收稿日期:**2021-01-08; **网络出版日期:**2021-00-00

\* 通讯作者 Corresponding author. E-mail: jingli@igsrr.ac.cn

**Abstract:** Since 2017, the Ministry of Agriculture and Rural Affairs of China has introduced the action plan of chemical fertilizer reduction and efficiency improvement, which required an appropriate increase in organic fertilizer input and the development of circular agriculture. However, the continuous application of organic fertilizers into the soil will affect the soil pH, organic matter and heavy metal content, and change the soil heavy metal behavior. It is essential for scientific evaluation of the impact of organic fertilizer application. It is considered to be unilateral to evaluate the pollution risk only by the total content. The heavy metal content extracted by different chemical extractants cannot completely represent the actual pollution situation. The geochemical model has good applicability and can explain the behavior of heavy metals more comprehensively than the traditional extraction. In the Huang-Huai-Hai Plain, an intensive agricultural planting area, different proportions of manure-source organic fertilizer were continuously applied to dryland vegetable fields. A geochemical model was introduced, combined with a pH-dependent leaching test, to determine the main influence mechanism of continuous fertilization on soil heavy metal behavior. It found that the content of Cu and Zn in organic fertilizer was much higher than that in soil. After application, their leaching concentration in the soil increased significantly as the proportion of application increased, up to more than ten times, and the activity greatly increased, which was positively correlated with the increase in dissolved organic matter (DOM) content after fertilization. The soil under different treatments showed similar leaching trends. The leaching concentration of heavy metals appeared at a minimum at neutral pH, and gradually increased toward the strong acid and alkali (V-shaped). The geochemical model (LeachXS) showed good simulation results, and its estimated value had a good correlation (71.02%) with the measured concentration. The simulation results showed that the application of organic fertilizer would not significantly change the main adsorption process of heavy metals on the solid surface of the soil, but it could increase the leaching of heavy metals in the soil liquid phase by increasing the DOM and heavy metal content, thereby increasing the activity of heavy metals. Soil organic matter (SOM), Fe-Al (hydr) oxides, clay, etc. determined almost all the leaching of heavy metals. Among them, SOM, including DOM and Particulate Organic Matter (POM), had greater adsorption and complexation of heavy metals than other substances, and was the most important factor affecting the behavior of heavy metals in soil between solid and liquid phases. With the increase in the proportion of organic fertilizer, the content of heavy metals (especially Cu, Zn, and Cr) of POM-bound increased significantly and was higher than other solid states. The increased content of the DOM-bound heavy metal directly led to their enhanced activity. For Ni and Pb, the content of Fe-Al (hydr) oxides-bound was close to or higher than that of POM-bound, but the relationship with the fertilization ratio was not obvious. The application of pig manure with high DOM and high Cu and Zn content would significantly increase the accumulation of heavy metals in the soil and crops, and continuous application might cause extremely high pollution risks. When choosing continuous application of organic fertilizer from livestock and poultry manure, it is necessary to reduce its heavy metal content, and pay attention to possible pollution, to truly realize the healthy and sustainable development of organic recycling agriculture.

**Key Words:** continuous application of organic fertilizer; soil heavy metals; geochemical model; pH-dependent leaching; pollution risk

集约化农业高度发展,如何减少农田尤其是菜田污染成为科学界关注的焦点。据统计,我国农用地土壤中超过 51% 以上的重金属来源于包括猪粪在内的畜禽粪便,有机肥对菜田重金属的贡献超过 80%<sup>[1-2]</sup>。改善土壤 pH 与增加土壤有机质含量,是有机肥改变土壤重金属行为的两个主要因素<sup>[3]</sup>。目前不同研究者利用盆栽模拟实验,田间控制实验等开展了一系列的研究工作。薛毅等<sup>[4]</sup>进行定位监测后发现有机肥的连续施用可以提高酸性土壤的 pH,降低土壤重金属有效性,从而减少作物重金属含量。张云青等<sup>[5]</sup>进行盆栽实验后发现施用猪粪后重金属生物有效性,由于有机物的存在,显著低于等量重金属无机盐或与之相当。但也有研究认为有机肥中有机物与重金属形成的络合物,增强重金属生物有效性,而且随着连续施用,重金属总量会不断累积<sup>[6-7]</sup>。潘霞等<sup>[8]</sup>在长期施用畜禽有机肥对典型蔬果地土壤剖面进行调查发现猪粪污染风险最大,导致重

金属在土壤剖面呈现表聚现象。不同研究的差异体现了有机肥进入土壤后的复杂反应过程。2017年起,农业部连续多年出台化肥减量增效行动工作方案,要求适当增加有机肥投入,发展循环农业<sup>[9]</sup>。在此背景下,识别有机肥料施用,尤其是连续施用条件下,对于菜田土壤和作物重金属含量的影响尤为重要。

重金属总含量是衡量土壤污染的基本指标,但无法全面体现重金属的毒性,还要考虑重金属离子在土壤中的存在形式<sup>[10]</sup>。重金属可利用含量是较为合理的评价指标,目前的重金属化学提取方法,主要有单一提取( $\text{CaCl}_2$ 溶液, $\text{CH}_3\text{COOH}$ 溶液,EDTA溶液等),分级提取(Tessie法、BCR法等),但提取过程往往很繁琐,不同的浸提剂存在差异,学界一直未有统一的评价标准<sup>[11-13]</sup>。pH依赖性实验通过改变溶液pH,从而了解污染物可溶性成分的释放过程,作为美国EPA浸出环境评估标准之一,是评估污染物潜在风险的有效方法<sup>[14-15]</sup>。同时,地球化学模型不断发展,结合已知固液界面和平衡热力学及化学动力学过程,可以更好地还原与表征土壤环境中实际存在的吸附-解吸、离子交换等化学反应,目前较好整合者包括MINTEQA、ECOSAT、ORCHESTRA、LeachXS等<sup>[16-18]</sup>。其中,LeachXS可以很好的解释材料的浸出过程,表征固相和液相之间物质的分配以及溶解度控制矿物相的组合。Van der Sloot<sup>[19]</sup>证明了化学分析和LeachXS形态建模的结合是评估重金属生物可利用浓度的有力工具,其与作物生态毒理反应相关性较好。Carter等<sup>[20]</sup>发现改良剂(红石灰和红泥)可改善土壤质量,并且成功模拟出改良后土壤提高的酸中和能力和磷保持能力。方文等<sup>[21]</sup>应用该模型验证了污泥可以改变土壤的特性,尤其是改变了其DOM、POM和盐离子的含量。不同的研究结果说明LeachXS可以与pH依赖性实验较好的匹配,其不同固体废弃物、土壤上的模拟结果与实验测定对应良好<sup>[19-22]</sup>。

本研究在农业种植密集区黄淮海平原,多次施用不同比例的粪源有机肥于旱地菜田,结合pH依赖性浸出试验,利用地球化学模型,对其进行宽幅pH范围的重金属行为模拟,分析连续施肥对农田土壤重金属行为的主要影响机制;对比不同施肥处理对蔬菜重金属风险的影响;为探索农业废弃物安全利用,综合防控种养系统中重金属污染,最终实现有机-循环农业健康可持续发展提供科学依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验设计

试验区位于中国科学院禹城综合试验站( $36^{\circ}40'—37^{\circ}12'N$ , $116^{\circ}22'—116^{\circ}45'E$ ),地处黄淮海平原,是密集型农业的典型地区,试验土壤为潮土,黄河冲积物母质发育的粉壤土(表1)。有机肥是好氧堆肥方式制成的猪粪农家肥(表2)。

为了更加精确的配合模型实验,精确控制土壤、水分、温度等实验条件,保证试验质量<sup>[5]</sup>,并且结合土壤重金属容易在表层积累的特性<sup>[6-8]</sup>,避免试供有机肥的高量重金属对菜田造成污染和蔬菜的连作障碍效应,本研究利用0—20 cm的农田表层土和发酵腐熟的猪粪有机肥,在温室大棚内开展了连续三季的盆栽实验。试验处理分为3种:空白对照(YCS),添加占干土重的5%(约合 $45\text{ t/hm}^2$ )的猪粪肥(SF)(施肥量与当地习惯施肥量一致),过量添加占干土重的10%(约合 $90\text{ t/hm}^2$ )的猪粪肥(ST)(施肥量为当地习惯施肥量一倍),连续施肥次数记为N1,N2,N3,每次使用同一试供土壤。所有处理的化肥用量相同(约合 $125\text{ kg N/hm}^2$ )。供试土壤样品与有机肥混合均匀后装入花盆中,每盆装3.5kg土肥混合样,用纯净水调节至田间持水量。在保证各盆紧实度一致的情况下,将盆内土面整平,每种处理3次重复,随机排列,种植作物为四季小白菜。

作物成熟后,收集0—20 cm土壤样品,风干并研磨至2 mm粒径,备用。收获小白菜的地上和地下部分,用自来水洗去表层泥土,再用蒸馏水清洗数次,除去表面上的杂质,然后在 $105^{\circ}\text{C}$ 下杀青30 min, $70^{\circ}\text{C}$ 下烘干至恒重后,用研钵磨细,备用。

### 1.2 样品分析

基本理化性质测定<sup>[23]</sup>:pH、EC:加入纯水(固液比1:10),振荡后静置,使用pH计、EC计测定;总有机碳:利用重铬酸钾-硫酸溶液(固液比1:20),加热氧化后,加入邻菲啉指示剂后,用硫酸亚铁标准溶液滴定。DOC:加入浸提液(固液比1:10),振荡后静置,溶液经过滤膜后使用TOC仪测定。



表 1 试供土壤基本理化性质

Table 1 Basic physical and chemical properties of trial soil

材料/指标 Material/Index	密度 Density/ (g/cm <sup>3</sup> )	电导率 EC/ (mS/cm)	酸碱度 pH	总有机碳 TOC/ (g/kg)	全氮 Total N/ (g/kg)	全磷 Total P/ (g/kg)	全钾 Total K/ (g/kg)	镉 Cd/ (mg/kg)	铬 Cr/ (mg/kg)	铜 Cu/ (mg/kg)	镍 Ni/ (mg/kg)	铅 Pb/ (mg/kg)	锌 Zn/ (mg/kg)
背景土壤 Background soil	1.46	0.17	8.10	9.13	0.64	0.84	19.99	0.09	62.95	17.27	21.95	23.46	58.21

EC:电导率 Electrical conductance; TOC: 总有机碳 Total organic carbon

表 2 粪源有机肥基本理化性质和重金属含量

Table 2 Basic physical and chemical properties and heavy metal content of manure-derived organic fertilizer

材料/指标 Material/Index	酸碱度 pH	电导率 EC/ (mS/cm)	总有机碳 TOC/ (g/kg)	溶解性 有机碳 DOC (mg/L)	腐殖酸 Humus/ (g/kg)	胡敏酸 Humic acid/ (g/kg)	富里酸 Fulvic acid/ (g/kg)	镉 Cd/ (mg/kg)	铬 Cr/ (mg/kg)	铜 Cu/ (mg/kg)	镍 Ni (mg/kg)	铅 Pb/ (mg/kg)	锌 Zn/ (mg/kg)
猪粪 Pig manure	7.31	8.41	275.56	2748.46	94.68	37.92	56.76	0.09	25.09	486.32	10.35	7.26	1276.38

DOC:溶解性有机碳 Dissolved organic carbon

重金属总含量测定<sup>[24]</sup>:土壤:利用硝酸-氢氟酸-盐酸体系,消解(120℃—160℃—190℃,33min),过滤后测定。植物:利用硝酸-盐酸体系,消解(120℃—160℃—190℃,33min),过滤后测定。液体:利用硝酸-盐酸体系,微波消解仪消解(170℃,15 min),过滤后测定。最终样品使用 ICP-OES 测定其重金属浓度。重金属测定设置 3 个平行样,使用试剂空白样和标准样品 GSD-7、GSB-2 进行质量控制,所有测量的相对误差均在 5% 以内。重金属各元素测定回收率在 86%—115% 之间,符合质量控制标准。

pH 依赖性浸出<sup>[25]</sup>:主要参考了美国环保局的方法 1313,利用 2 mol/L 的硝酸溶液和 1 mol/L 的氢氧化钠溶液,以固液比 1:10 制造固液体系,在(20±3)℃ 条件下振荡 24 小时,调节溶液最终 pH 值在 2—13 之间,并绘制酸碱缓冲曲线,浸出液经过 0.45 μm 滤膜过滤消解后,使用 ICP-OES 测定其主要离子浓度。

### 1.3 地球化学模型

本研究使用的地球化学模型为嵌套了 ORCHESTRA 的 LeachXS<sup>TM</sup>,是由范德堡大学和荷兰能源研究中心联合开发<sup>[19]</sup>,结合 pH 依赖性浸出试验的结果,可以确定固相和液相中重金属的化学形态。其分析重金属形态模块主要包括 MINTEQA2 数据库(分析不同的矿物质沉淀反应),NICA-Donnan 模型(分析有机物对重金属的吸附)以及 Dzombak 和 Morel 模型(分析铁铝氧化物对重金属的吸附)。模型输入参数包括:(a) 主要元素,微量元素和一些阴离子的浸出含量,(b) 可能存在的溶解度控制矿物,(c) 有机物(包括溶解性有机碳,非溶解性有机碳,可溶性腐殖酸等)以及主要反应表面(包括固体腐殖酸和铁铝(氢)氧化物)的含量。

可能存在的溶解度控制矿物主要通过参考已有文献来确定<sup>[21-22]</sup>。腐殖酸使用焦磷酸钠和氢氧化钠浸提法确定<sup>[26]</sup>。铁水合氧化物通过抗坏血酸还原络合法确定<sup>[27]</sup>。铝水合氧化物通过酸性草酸盐络合法确定<sup>[28]</sup>。

### 1.4 数据分析

采用 Excel 2019 对所有数据进行处理,采用 SPSS 21.0 进行统计学分析,采用 Origin 2020 进行绘图。

## 2 结果与分析

### 2.1 连续施肥后土壤理化性质和重金属变化

当地土壤为黄河冲积物母质发育,本底偏碱性(pH 8.10)。首次施肥后,各处理的 pH 降低了 2%—7%,连续施肥后土壤 pH 向中性变化也更加明显,降低到 7.23—7.32。对照土壤的电导率偏低,仅有 0.35 mS/cm,而有机肥的 EC 超过土壤几千倍,明显提升了土壤的可溶性离子浓度。首次施肥后,ST 处理土壤 EC 明显高于其他处理达到了 2.81 mS/cm,连续施肥后达到了 3.67 mS/cm,各处理体现出一定的剂量效应。有机肥中含有丰富的有机质,将对照土壤中较低的有机碳含量(9.13 g/kg)提高到 15.56—22.26 g/kg,连续施肥后,能继续提高到原有的 120%—337%,为土壤提供大量养分。最容易被作物吸收利用的溶解性有机碳(DOC, Dissolved Organic Carbon),随着施肥次数增加而增加,连续三次高剂量施肥后土壤 DOC 达到最高(124.31 mg/L)。

连续施肥后土壤重金属总含量变化见图 2,对照土壤和处理后土壤 Cd 含量都低于 0.1 mg/kg,污染风险极低。施用有机肥后,土壤 Cu、Zn 含量有不同程度的升高,可以提高 1 倍到 2.5 倍。连续施用后,土壤 Cu、Zn 含量大幅上升,分别达到了 74.26—124.69 mg/kg 和 234.35—394.97 mg/kg,剂量效应明显,污染风险明显增大。初次施肥后的土壤 Cr 与对照相比没有明显差别,在 61.18—63.81 mg/kg,而在连续施肥后,土壤 Cr 有下降的趋势,而且随着次数增加不断降低,三次施肥之后土壤 Cr 保持在 47.25—48.68 mg/kg,不同剂量处理间差别不显著。土壤 Ni、Pb 随着施肥次数增加有所变化,但总体上(Ni 19.88—22.23 mg/kg, Pb 20.99—24.95 mg/kg)与对照(Ni 20.54 mg/kg, Pb 24.26 mg/kg)相比并不明显。

参照最新发布的《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB 15618—2018),连续施用三次低剂量(5%)和高剂量(10%)粪肥后,土壤 Cu、Zn 均超标严重。然而,对土壤 Pb、Cr、Ni 的污染风险很低,即使连续施用后,仍远低于土壤质量标准,这可能是由于有机肥进入土壤后,重金属离子随之发生淋溶<sup>[29-30]</sup>,导致表层土壤重金属污染风险降低,而 Cu、Zn 由于含量较高,仍有很高含量存在土壤表面。在典型设施菜地的调查<sup>[8]</sup>也发现,有机肥的长期施用会使土壤 Cu、Zn 在土壤表面聚集,在 0—20cm 的土层尤为明显。

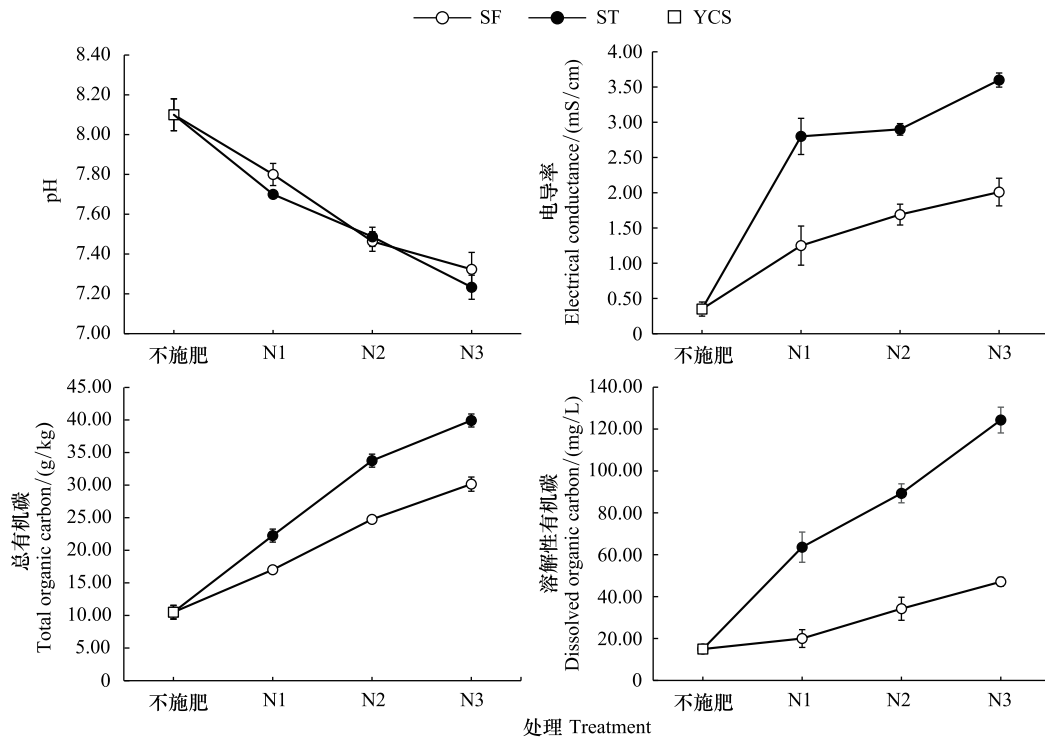


图1 连续施肥后土壤基本理化性质

Fig.1 Basic physical and chemical properties of soil after continuous fertilization

YCS:空白对照 Blank controls;SF:添加占干土重的5% (约合45 t/hm<sup>2</sup>)的猪粪肥(施肥量与当地习惯施肥量一致) Addition of 5% of dry soil weight (approx. 45 t/hm<sup>2</sup>) of pig manure (same amount as customary local application);ST:过量添加占干土重的10% (约合90 t/hm<sup>2</sup>)的猪粪肥(施肥量为当地习惯施肥量一倍) Excessive addition of pig manure at 10% of dry soil weight (approx. 90 t/hm<sup>2</sup>) (double the amount of customary local application);N1,N2,N3:连续施肥次数 Number of consecutive fertilizer applications

## 2.2 pH 依赖性实验

pH 依赖试验有助于了解在宽幅 pH 条件下不同施肥处理后,土壤的 DOC 和重金属浸出特性(图3)。

不同剂量和次数有机肥添加后,各处理都呈现出随着 pH 增加,DOC 浓度先下降后上升的趋势,最大浸出浓度几乎都出现在强碱条件下,最小值出现在中性附近。有机肥的连续加入明显提升了土壤的 DOC 浓度,首次施肥后从对照土壤的 18.43 mg/L(水浸提)提升到 30.01—63.61 mg/L,有明显的剂量效应,连续施肥后提升到 47.10—124.31 mg/L。类似的,不同处理的重金属浸出规律呈现出随着 pH 增加,浓度先下降后上升的趋势。有机肥中富含腐殖质,腐殖质在碱性条件下易溶解,而重金属与腐殖质的亲和能力极强,与之形成络合物而溶解进入土壤<sup>[3]</sup>。在进行相关分析(表3)后,发现不同重金属的浸出浓度几乎都与溶液 pH 呈极显著正相关,而 Cu、Ni、Zn 的浸出浓度与溶液 DOC 呈极显著正相关,Cr、Pb 与溶液 DOC 呈显著正相关。而不同重金属浸出浓度之间存在不同程度的显著正相关关系,说明其浸出来源上存在一定程度的相同性。

由于猪粪肥的高 Cu、Zn 含量,导致施肥后的土壤 Cu、Zn 可浸出量也大大升高,Cu 在水浸提下的浸出浓度从 0.07 mg/L 上升到 0.24—0.28 mg/L,连续三次施肥后,几乎将土壤可浸出 Cu 的能力提升了一个数量级,达到 0.40—1.07 mg/L,在强酸和强碱的条件下,ST-N3 处理的可浸出 Cu 浓度达到 9.58 mg/L。对于 Zn,三次施肥后,无论是 5% 还是 10% 连续施用猪粪,都将水可浸提 Zn 提升到了 1.27 mg/L 以上。pH=2.5 时,可浸出 Zn 浓度达到 30.94 mg/L(ST-N3),而对照土壤的浸出仅有 0.11 mg/L,有机肥可以将土壤的 Zn 活性提升将近 10 倍,并且随着施肥剂量和次数的增加不断增加,污染风险极高。这与高兆慧<sup>[31]</sup>的研究结果类似,Cu、Zn 浸出行为与土壤及 DOM 的浸出浓度有关。

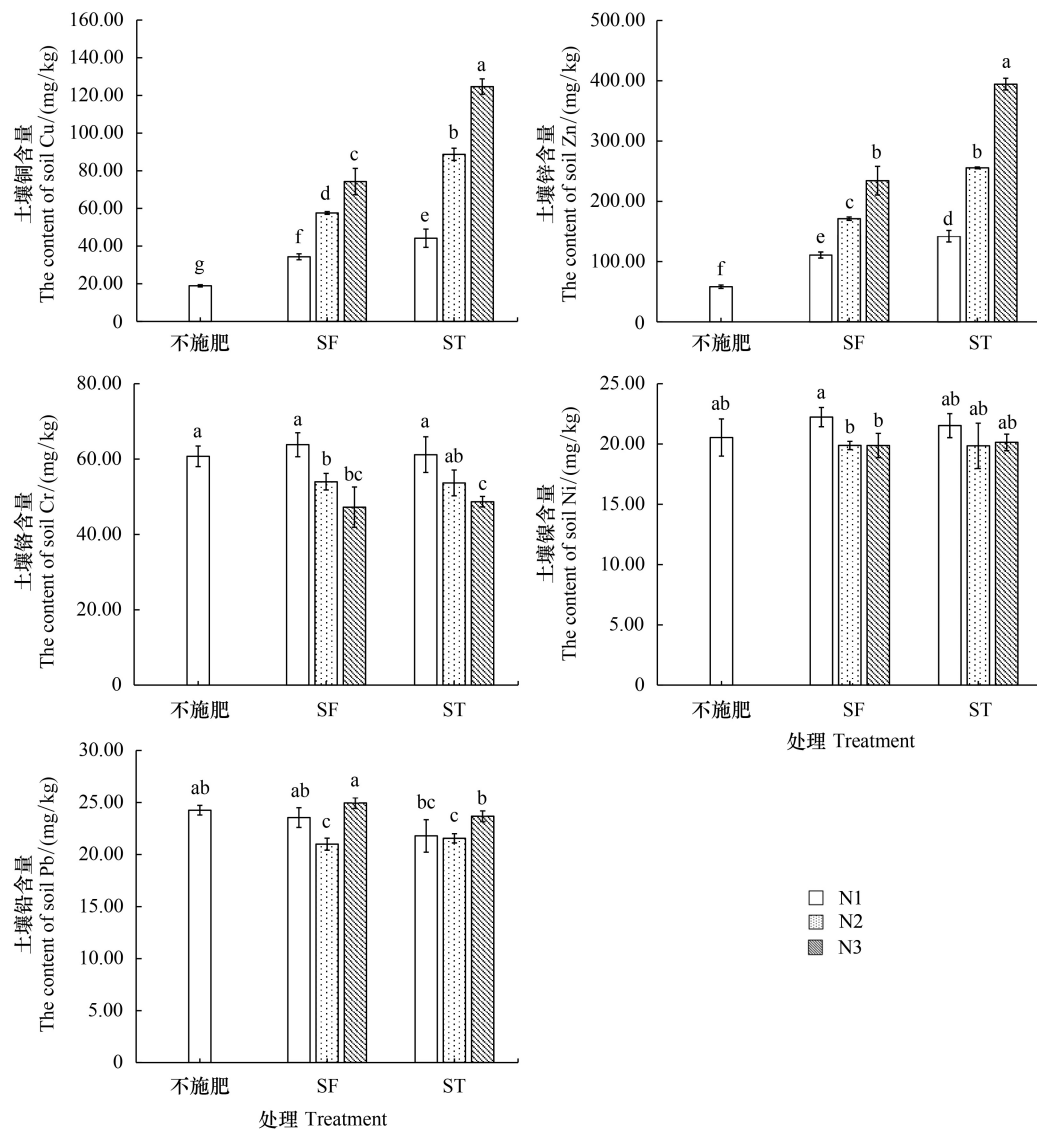


图2 连续施肥后土壤重金属总含量

Fig.2 The total content of heavy metals in the soil after continuous fertilization

表3 不同重金属浸出浓度与溶液 pH 和 DOC 的相关分析

Table 3 Correlation analysis of different heavy metal leaching concentration and solution pH, DOC

	pH	DOC	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
pH	1.00						
DOC	0.58 **	1.00					
Cr	0.66 **	0.27 *	1.00				
Cu	0.57 **	0.61 **	0.48 *	1.00			
Ni	0.70 **	0.46 **	0.74 **	0.77 **	1.00		
Pb	0.66 **	0.27 *	0.44 *	0.47 *	0.77 **	1.00	
Zn	0.41 **	0.55 **	0.40 *	0.73 **	0.67 **	0.43 *	1.00

\*. 在 0.01 级别(双尾),相关性显著; \* 在 0.05 级别(双尾),相关性显著; N=56

土壤 Cr 在 pH<3 和 pH>10 时,可浸出浓度明显上升,并出现最高浸出浓度,不同处理中土壤 Cr 的最高浸出浓度排序为 YCS>SF-N1>ST-N3>ST-N1>SF-N3。在 pH<6 时,呈现出 不施肥土壤的 Cr 浸出浓度高于施肥土



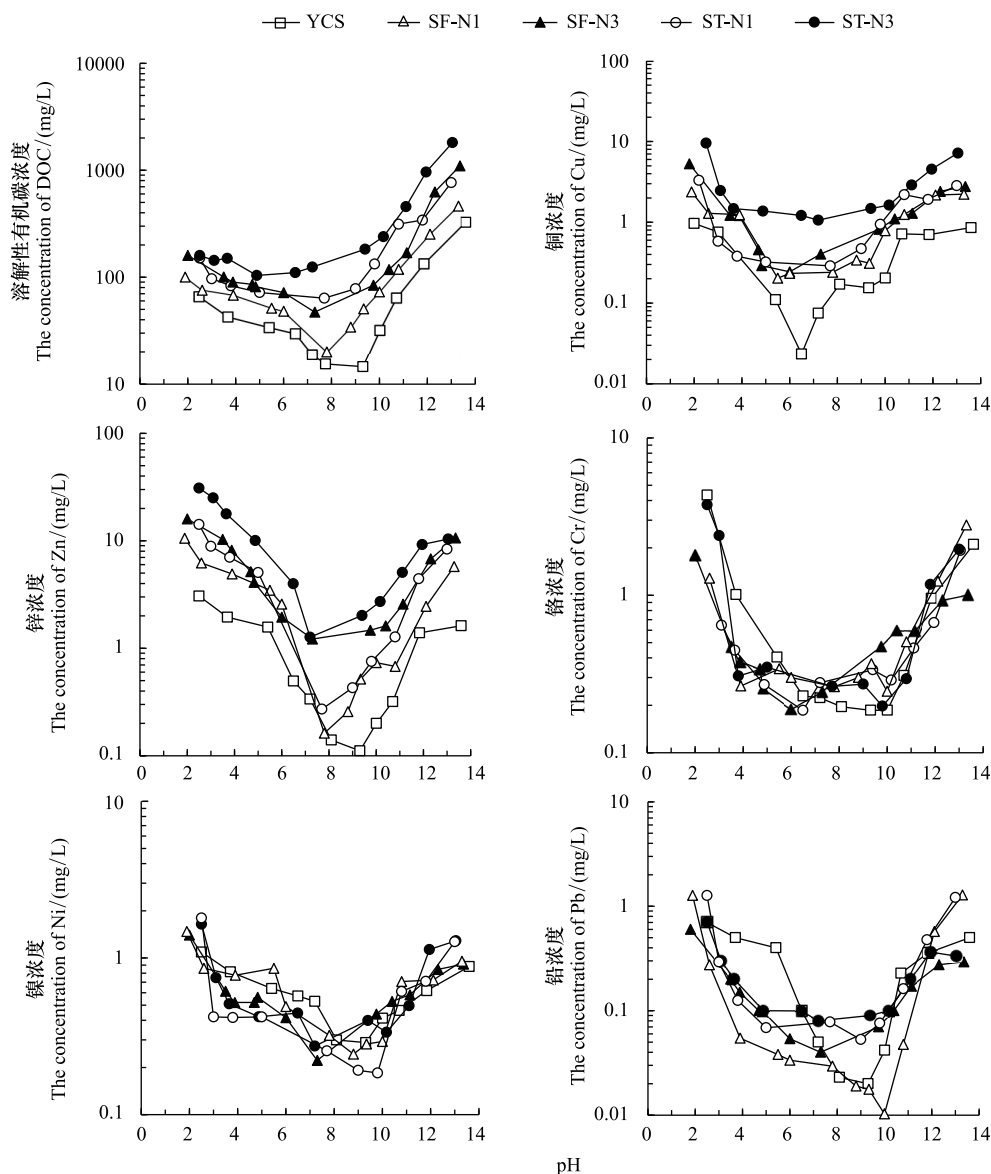


图3 连续施肥后土壤基于酸碱依赖性的重金属浸出浓度

Fig.3 Soil heavy metal leaching concentration based on pH dependence after continuous fertilization

壤,而在  $6 < \text{pH} < 10$  的范围内,添加了有机肥的土壤 Cr 浸出浓度明显高于背景土壤,从  $0.12\text{—}0.23\text{ mg/L}$  上升到  $0.20\text{—}0.43\text{ mg/L}$ ,但处理间的差异不明显。有机肥中的 Ni、Pb 含量低于背景土壤,整体上处理间土壤可浸出 Ni 的差异不明显。而 Pb 在土壤中相对稳定,但施肥后在酸性 pH 下的 Pb 浸出会有所升高,SF-N1 处理浸出浓度最低,但在  $\text{pH} > 8$  时,各施肥土壤的 Pb 浸出浓度有明显的上升趋势,高于对照浸出。在  $6 < \text{pH} < 10$  时,施肥后土壤的 Pb 浸出浓度几乎会比对照土壤( $0.02\text{ mg/L}$ )高出 3 倍,达到  $0.04\text{—}0.07\text{ mg/L}$ ,但总体上浓度较低,污染风险较小。

### 2.3 地球化学模型模拟

地球化学模型对不同处理土壤重金属的形态模拟被展示在图 4,图 4 各曲线表征了不同 pH 下土壤重金属不同形态的含量,解释了随着 pH 变化,重金属离子在土壤固液相间的主要释放和吸附过程。其中,游离态和 DOM(Dissolved Organic Matter 可溶性有机物)结合态是重金属在液相的主要存在形式,而 POM(Particulate Organic Matter 颗粒性有机物),铁铝(氢)氧化物,黏土矿物等是控制重金属行为的主要固相反应表面。

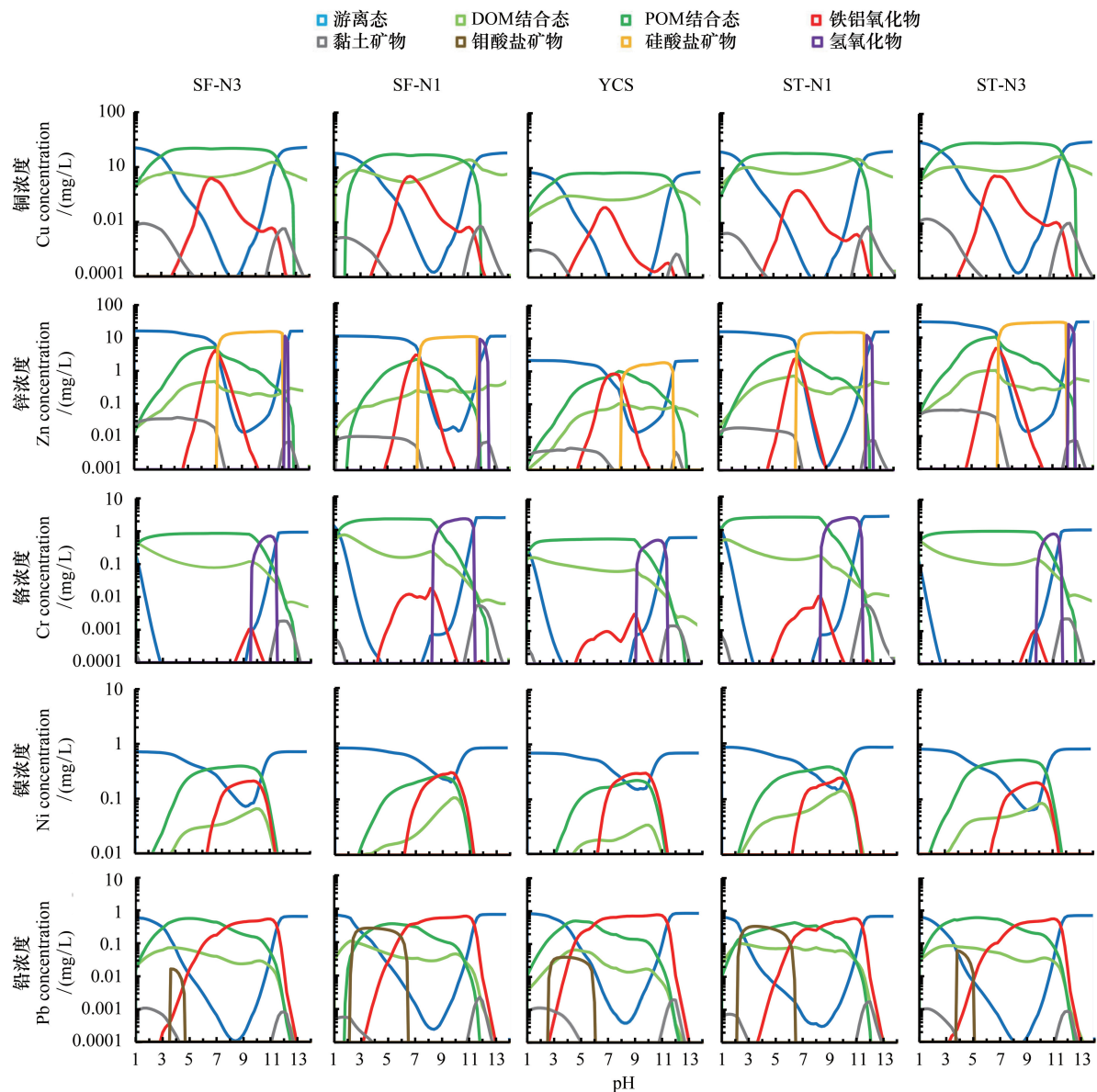


图 4 重金属在土壤固相和液相间的形态

Fig.4 The forms of heavy metals in the solid and liquid phases of soil

Cu 和有机质的亲和力很高,容易发生络合反应,在  $4 < \text{pH} < 12$ , 土壤液相间的 Cu 都由 DOM 控制,游离态 Cu 浓度很低,并在  $\text{pH}=8$  附近达到最低浓度 ( $< 3.92 \times 10^{-6} \text{ mg/L}$ ),而添加有机肥后,游离态 Cu 继续和 DOM 络合,DOM 结合态的比例和浓度不断上升(从 0.07 上升到 0.89 mg/L 以上),并且对着施肥比例升高和施肥次数的增加而增加。这是由于土壤 Cu 有效性取决于土壤溶液 pH 与有机质的含量以及芳香性对于 Cu 的结合特性<sup>[3]</sup>。随着剂量和施肥次数的增加,POM 对 Cu 离子的吸附明显增加,POM 结合态 Cu 的含量明显升高,是固相中控制 Cu 的最主要因素,在自然 pH 下,POM-Cu/铁铝氧化物结合态从 0.67/0.01 增加到 8.69/0.61,这与类似研究结论一致<sup>[32]</sup>。施肥后,铁铝氧化物和黏土矿物结合吸附态有所上升,但占比不高,处理间差异并不明显。Zn 在液相间的行为与 Cu 类似,但 DOM 控制的范围小了很多,在  $7 < \text{pH} < 12$ ,这是 Zn 与 DOM 的亲和力相对较弱导致<sup>[29]</sup>。添加了有机肥后,DOM 结合态的比例增强,从 41% 到 54.8% (自然 pH 下),但大部分情况下 Zn 主要以游离态存在。 $\text{pH} > 6$  时,随着土壤 pH 升高,铁铝氧化物,硅酸盐矿物,黏土矿物分别控制了土壤

固相中大部分的 Zn。施肥后,Zn 离子进入硅酸盐矿物和铁铝氧化物表面的范围和比例增强,超过 86%,在 pH = 8 附近还出现了氢氧化物状态的 Zn。

实际环境中的 Cr 以三价和六价形式出现,并不断转化。土壤液相中 DOM 结合态 Cr 主要分布在  $3 < \text{pH} < 11$ 。而添加猪粪后,DOM 在  $\text{pH} < 3$  时会继续络合,控制含量会随着添加比例和施肥次数增加而增加(0.62—1.08 mg/L)。在  $\text{pH} < 11$  时,固相中控制土壤中 Cr 的是 POM (>50%),Cr(III)氢氧化物出现在碱性条件下。土壤中  $\text{pH} > 8$  时,Cr 从 POM 表面进入 Cr(III)氢氧化物和黏土,连续施肥后,Cr 从铁铝氧化物表面解吸进入 POM 表面和氢氧化物沉淀。Cr(VI)易被土壤中的有机质、铁离子和硫离子等物质还原为三价进而形成沉淀,并且容易转化<sup>[33]</sup>。pH 升高则会使得 Cr 再次以六价铬酸盐离子形式存在,与其他阳离子结合形成碱性铬酸盐,游离于土壤溶液中(>0.2 mg/L),仅有很少一部分被土壤胶体吸附<sup>[34]</sup>。与其他重金属不同,Ni 与有机质的亲和能力比较弱,更多的 Ni 以游离态存在土壤溶液中,比例超过 76.2%。添加有机肥后,土壤 DOM 吸附 Ni 能力仅有小幅提升,占比约 30%。Ni 在  $\text{pH} = 7$  附近的释放比例最小,此时 POM 和铁铝氧化物抑制了 Ni 释放。随着添加有机肥的比例上升,铁铝氧化物结合态含量几乎没有变化(0.12—0.25 mg/L),而 POM 吸附比例(70%)上升,主导了 Ni 的吸附和络合,这也是施肥后土壤 Ni 可浸出能力降低的原因,可为有机肥缓解土壤 Ni 污染提供依据。Pb 在液相间的变化与 Cu 十分类似,但固相中的变化与 Cu 不同。POM 和铁铝氧化物同样控制着土壤 Pb 释放,超过 60%的 Pb 以铁铝氧化物结合态的形式存在。在  $4 < \text{pH} < 11$  范围内,酸性条件下 POM 为主要吸附表面,可能还有铅酸铅的形成,Pb 离子在土壤中溶解度极低,极易与阴离子基团形成硫酸盐、氧化物和氯化物等被吸附在土壤表面<sup>[35]</sup>,这也同样的解释了本研究中较低的 Pb 溶解度。而碱性条件下,铁铝氧化物主要抑制了 Pb 的释放。

值得注意的是,地球化学模型虽然可以较好的模拟土壤重金属行为,但土壤实际环境十分复杂,模拟结果与实际情况可能还存在一定差异,仍需要进行提高,如我们发现 Cr 在  $\text{pH} > 11$  的预测浓度偏高,以及 Zn 在  $7 < \text{pH} < 11$  的预测浓度偏低,但在大多数情况下,模型对于重金属的预测是接近实测的,以往研究使用模拟值曲线和实测曲线的对比来评估模型的匹配度<sup>[21]</sup>,而本研究使用了相关方程验证了模型的可靠性,结果在图 5 中,绝大多数的数据绘制在线性拟合曲线 $\pm 1$  单位区域内,其中 Cu、Zn、Pb 的拟合优度达到了 0.811、0.772 和 0.744,说明模拟结果的匹配度极高,而 Cr、Ni 的拟合优度也达到了 0.649 和 0.575。拟合优度  $R^2 \geq 0.50$  说明模拟值在合理和可接受的范围内<sup>[36]</sup>,总的来看,地球化学模型 LeachXS 具有一定的预测价值。

#### 2.4 农田重金属的生物有效性

添加有机肥三期后,作物地上部的重金属仅测出了 Cu、Zn,而 Cr、Ni、Pb 未检出;说明目前看来,有机肥还未对作物地上部分造成 Cr、Ni、Pb 污染。连续施肥后作物 Cu、Zn 总量变化如图 6。可以看出,由于猪粪肥本身 Cu 含量较高,添加两期猪粪有机肥后作物 Cu 总量小幅增长,在三期后有大幅升高。对照组作物 Cu 总量为 2.94 mg/kg 左右,一次和三次施加猪粪肥后 Cu 总量分别升高至 6.77—7.60 mg/kg 和 17.49—19.19 mg/kg,而且与添加比例有明显关系。猪粪肥 Zn 含量同样提高较多,三次添加有机肥后作物 Zn 总量均大幅上升,对照组作物 Zn 总量为 24.82 mg/kg,一期施加猪粪肥后总量升高至 50.02—98.92 mg/kg,三期施肥后总量升至 92.41—149.58 mg/kg,最高可达 3 倍以上,而且与添加比例有明显关系。与之类似的<sup>[32]</sup>,一些田间定位试验中,也发现有机肥施用量处理对蔬菜 Cr 和 Pb 含量的影响较小,而与 Cu、Zn 含量呈现极显著正相关关系。

对作物根部进行重金属测定后,发现了 Cu、Zn、Cr、Pb 的存在,见图 6,表 4。猪粪肥的施用,毫无疑问,增加了作物根部 Cu、Zn、Cr 的含量,而且随着施肥次数的增加,含量不断升高,最高超过了对照作物的 300%,另外值得注意的是,Pb 在前两次猪粪肥施用后检测不到,而在第三次施用猪粪后,在作物根部检测到了 Pb 的存在,虽然含量不高,但必须因此警惕,关注继续施用可能引发的 Pb 污染。根据相关的限量标准 Cd(0.2 mg/kg),Pb(0.3 mg/kg),Cr(0.5 mg/kg),Zn(20 mg/kg),Cu(10 mg/kg)(《食品安全国家标准》(GB2762—2017)、《食品中锌限量卫生标准》(GB13106—91)、《食品中铜限量卫生标准》(GB15199—94))(注:食品铜锌标准现已废止使用,在此仅做参考),施用猪粪肥三次后,作物叶中的 Cu 值得关注,而在施用 10%猪粪肥两次后,根

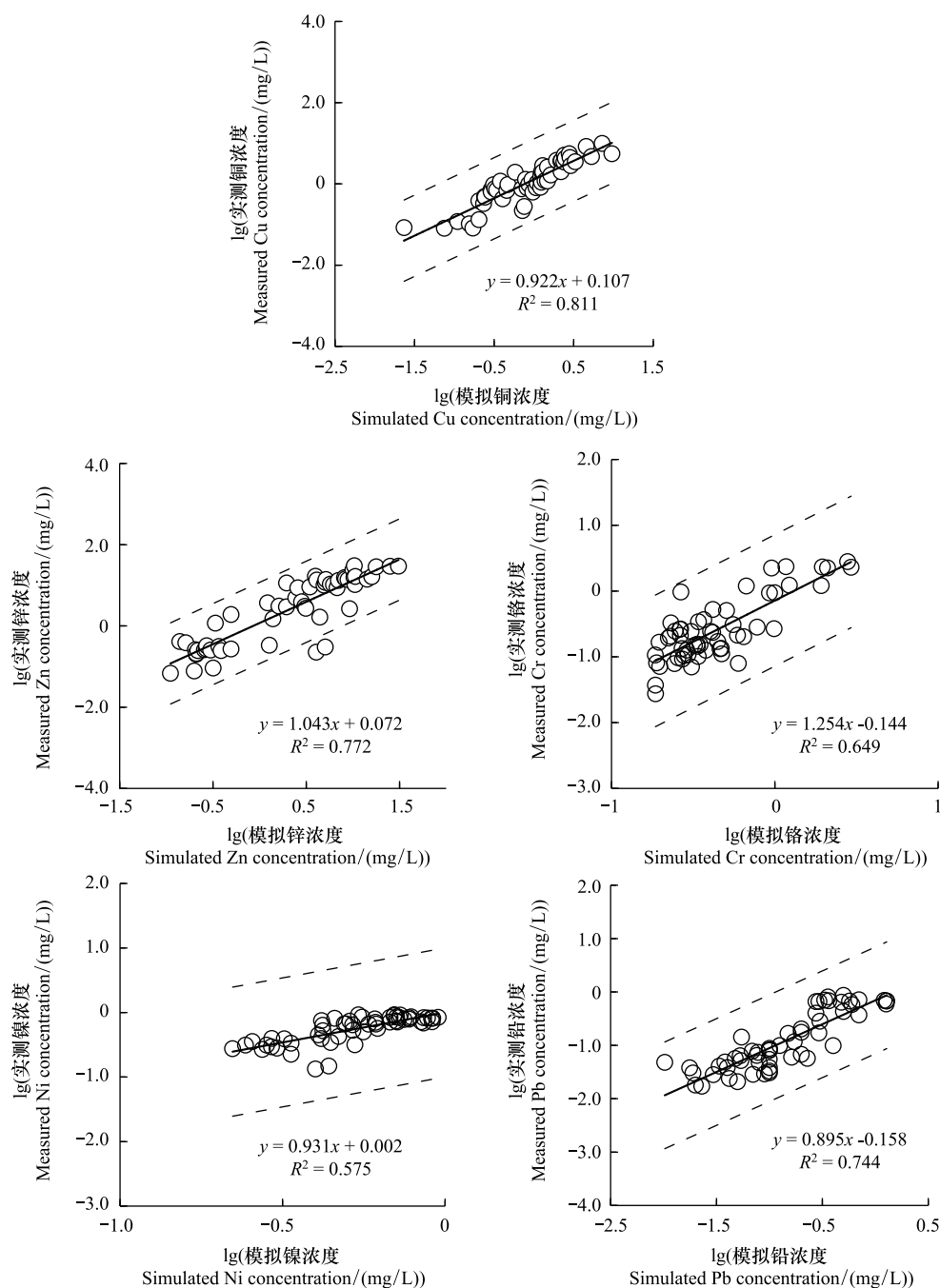


图 5 浸出试验中重金属浓度的测量值与模型模拟的有效浓度之间的关系

Fig.5 The relationship between the measured value of the heavy metal concentration in the leaching test and the available concentration simulated by the model

实线是浓度之间的线性拟合线,  $R^2$  表示拟合优度, 虚线是拟合线 $\pm 1$  log 单位

部的 Cu 就已经大大升高。连续施用粪肥后, 作物叶和根的 Zn 含量不断增加。不同处理的地下部 Cr 都超过了标准, 说明对于某些根部可食用的作物, 我们必须关注有机肥对其可能造成的污染。

### 3 讨论

有机肥的施用对于土壤-作物系统中重金属迁移转化的影响机制比较复杂, 影响因子有土壤理化性质、重金属元素特性、土壤中的重金属含量等<sup>[3, 14, 21]</sup>, 还与种植的作物种类, 时间等诸多因素有关。



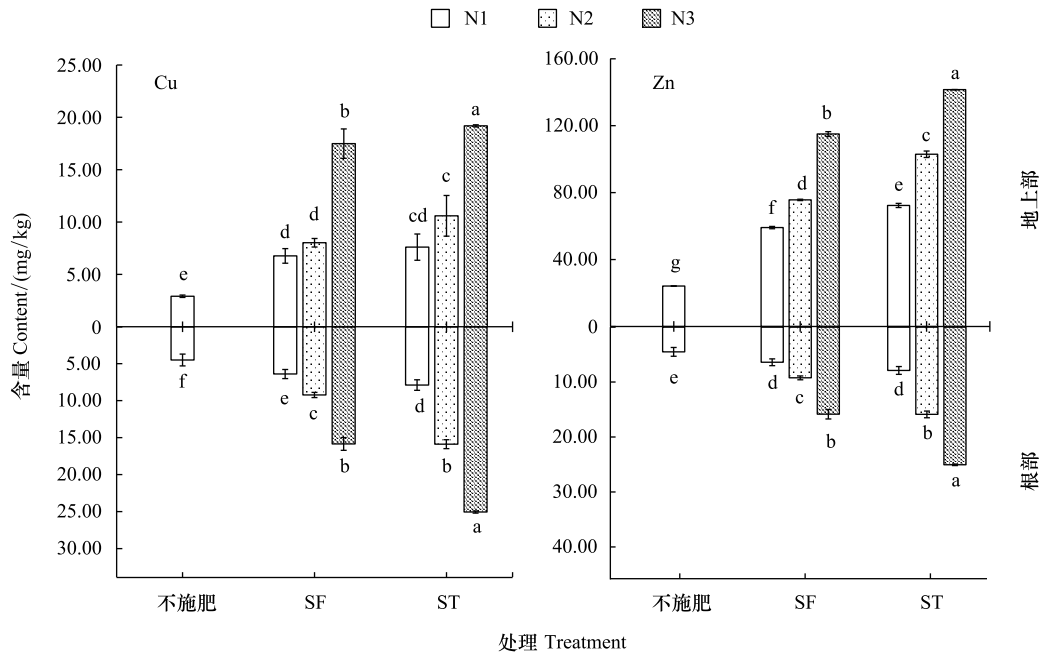


图 6 连续施肥后作物地上部主要重金属污染物 (Cu, Zn) 浓度的变化

Fig.6 Changes in the concentration of main heavy metal pollutants (Cu, Zn) in the crops after continuous fertilization

表 4 连续施肥后作物根部主要重金属污染物 (Cr, Pb) 浓度的变化 (mg/kg)

Table 4 Changes in the concentration of major heavy metal pollutants (Cr, Pb) in crop roots after continuous fertilization

指标/处理 Index/Treatment	CK	SF	ST	指标/处理 Index/Treatment	CK	SF	ST
Cr	35.00	N1 40.85	50.98	Pb	0.00	N1 0.00	0.00
		N2 48.86	56.37		N2 0.00	0.00	
		N3 61.24	84.51		N3 0.01	0.03	

### 3.1 土壤 pH

pH 影响土壤的各种理化生物过程,也是影响土壤重金属迁移转化和生物有效性的最主要因素之一。土壤 pH 的变化可能会引起重金属吸附解吸、溶解沉淀平衡的变化,进而导致重金属形态发生变化。有研究认为 pH 变化会使土壤表面电荷的数量和性质发生变化,从而影响土壤重金属吸附量<sup>[17]</sup>。当 pH 降低时,重金属离子更多的以可溶态的形式出现在土壤溶液中,有效性升高;而随着 pH 升高,带负电的土壤胶体增多,使金属阳离子被吸附,从而活性降低,另一种可能是,碱性条件下氢氧根离子会和金属阳离子形成不易溶解的氢氧化物,从而降低重金属有效性<sup>[5]</sup>。以往模拟研究多关注于有机肥施用对酸性土壤和粮田土壤的影响<sup>[10, 21]</sup>,发现有有机肥能适当缓解土壤酸化,本研究关注偏碱性的旱地菜田土壤,发现连续施肥使得土壤向 pH 中性变化,此时重金属的活性较低,土壤 pH 下降,一部分与有机质较亲和的重金属会随着腐殖酸的沉淀而离开土壤溶液,造成重金属活性降低,缓解了一部分有机肥外源引入的重金属风险。值得注意的是, pH 对于重金属行为的影响,常常是伴随着土壤特性变化而产生作用,因为它对大多数化学物质(尤其是 DOM 和可溶性盐)都会产生影响,而重金属的行为更加复杂,必须综合考虑其影响。

### 3.2 土壤有机质

土壤有机质,特别是 DOM 对于重金属有着极大的影响。本研究发现,在土壤溶液中,DOM 结合态的重金属含量往往高于游离态重金属,因此当这部分有机物的性质发生变化时,其络合的重金属也会随之变化,如碱性土壤中的高钙浓度将促进溶解的有机物的凝结,降低 DOM 的溶解度,从而降低与其结合的金属的溶解浓

度<sup>[37]</sup>。而作物对于植物根系分泌的有机物(尤其是有机酸)能酸化根际、螯合重金属元素,促进土壤重金属元素的溶解和根系的吸收<sup>[38]</sup>。大量试验性研究发现<sup>[4-5, 39]</sup>重金属的含量土壤与有机质的含量呈正相关,一些模型的结果<sup>[10]</sup>也表明重金属活性极大地受到有机质的影响,而本研究将浸提实验和模型模拟结合,细化了有机质组分的土壤重金属的影响,DOM 的增加直接导致了重金属的活性增加,其贡献高于 POM。

### 3.3 其他

土壤基本机械组成对重金属的影响体现在黏土矿物具有的复杂表面,众多的表面交换点可以吸附重金属离子,使其交换性大大升高<sup>[40]</sup>。而重金属作为过渡元素,其在不同氧化还原条件下的迁移性也差异巨大,例如硫化物作为重金属难溶化合物的一种,当 Eh 降低时,非常容易形成,从而减少溶液中游离态重金属含量<sup>[41]</sup>。土壤微生物一方面通过影响土壤养分循环间接使重金属的结合状态发生变化,另一方面也可与土壤中的其它组分竞争吸附重金属离子<sup>[42]</sup>。现实环境中大多是复合污染,土壤多种重金属元素之间的交互作用也很复杂<sup>[43]</sup>。另外重金属的总量变化也会导致重金属活性发生改变<sup>[44]</sup>。因此,在研究重金属变化时必须认识到土壤体系对于重金属的综合影响,才能全面的理解重金属行为,为解决重金属污染提供科学依据。

目前能够解释土壤重金属离子行为的地球化学模型快速发展,LeachXS 作为针对有机固废材料浸出与利用的模型,在土壤重金属方面的研究刚刚起步<sup>[19,21,45]</sup>,具有很大发展前景。本研究对其在未来应用和实践中的方法学应用和改进的建议如下:①实际土壤环境复杂而影响因素众多,需要充分考虑模型对不同土壤类型属性的适用度,如组成成分与结构,以增加溶解度控制矿物反应参数的种类与准确度,提高模型预测能力。②作物种类对重金属吸收的影响不可忽视,模型虽然能在一定程度解释土壤重金属的活性,但在生物利用度模拟方面,还需要明确模拟结果对于特定作物种类重金属毒性的匹配度和代表性。

总的来说,有机肥的高剂量施用和连续施用,会促进作物生长,但同时增加了土壤中的重金属总量和有效态含量。本研究发现,即使是低剂量的有机肥在连续施用背景下,也会使土壤和作物中的 Cu 和 Zn 显著增加,长此以往必然会造成严重污染。建议如下:①在施用有机肥前,采取减量化处理来降低其重金属的总量和活性。②避免长期施用一种有机肥或采取同一种施肥策略。③定期测定,了解土壤重金属变化趋势,及时采取相应措施避免污染。

## 4 结论

有机肥中含有丰富的有机质,高 Cu 高 Zn 含量的猪粪源有机肥连续施用后,会明显增加土壤和作物中 Cu 和 Zn 的积累,以及 Cr 在作物根部的累积,主要是由于降低了土壤 pH,增加了土壤中的重金属总量和其有效性。地球化学模拟显示,有机肥的施用不会明显改变重金属在土壤固相间主要吸附表面上的行为,而是通过增加的 DOM 和重金属总量,提高其在土壤液相的浸出,从而提升了重金属的活性。连续施用极大的增加了土壤重金属累积后的超标风险,进而导致作物发生重金属污染。在选择畜禽有机肥连续施用时,必须减低其重金属含量,如改进饲料矿物质配方实现源头减量,在畜禽粪污发酵时加入钝化剂等,并关注其可能带来的污染,实现有机循环农业绿色发展。

### 参考文献 (References):

- [ 1 ] Xu Q T, Zhang M K. Source identification and exchangeability of heavy metals accumulated in vegetable soils in the coastal plain of eastern Zhejiang province, China. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2017, 142: 410-416.
- [ 2 ] Zhen H Y, Jia L, Huang C D, Qiao Y H, Li J, Li H F, Chen Q, Wan Y H. Long-term effects of intensive application of manure on heavy metal pollution risk in protected-field vegetable production. *Environmental Pollution*, 2020, 263: 114552.
- [ 3 ] Laurent C, Bravin M N, Crouzet O, Pelosi C, Tillard E, Lecomte P, Lamy I. Increased soil pH and dissolved organic matter after a decade of organic fertilizer application mitigates copper and zinc availability despite contamination. *Science of the Total Environment*, 2020, 709: 135927.
- [ 4 ] 薛毅,尹泽润,盛浩,马颢榴,周清,宋达清,张杨珠. 连续 4 a 施有机肥降低紫泥田镉活性与稻米镉含量. *环境科学*, 2020, 41(4): 1880-1887.
- [ 5 ] 张云青,张涛,李洋,苏德纯. 畜禽粪肥有机肥中重金属在不同农田土壤中生物有效性动态变化. *农业环境科学学报*, 2015, 34(1):

- 87-96.
- [ 6 ] 茹淑华, 徐万强, 侯利敏, 孙世友, 张国印, 王凌, 苏德纯. 连续施用有机肥后重金属在土壤-作物系统中的积累与迁移特征. 生态环境学报, 2019, 28(10): 2070-2078.
- [ 7 ] 殷山红, 姚春霞, 张菊, 杨海锋, 叶少丹, 梁立韵, 黄南. 不同有机肥处理对铜元素在土壤-蔬菜系统的累积及土壤形态分配的影响. 土壤通报, 2019, 50(1): 183-190.
- [ 8 ] 潘霞, 陈励科, 卜元卿, 章海波, 吴龙华, 滕应, 骆永明. 畜禽有机肥对典型蔬果地土壤剖面重金属与抗生素分布的影响. 生态与农村环境学报, 2012, 28(5): 518-525.
- [ 9 ] 付浩然, 李婷玉, 曹寒冰, 张卫峰. 我国化肥减量增效的驱动因素探究. 植物营养与肥料学报, 2020, 26(3): 561-580.
- [ 10 ] Qu X, Xu W W, Ren J H, Zhao X P, Li Y, Gu X Y. A field study to predict Cd bioaccumulation in a soil-wheat system: application of a geochemical model. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 400: 123135.
- [ 11 ] 王建乐, 谢仕斌, 王冠, 涂国权, 方战强. 不同提取剂提取土壤中重金属能力的对比研究. 华南师范大学学报: 自然科学版, 2020, 52(1): 55-62.
- [ 12 ] Asensio V, Abreu-Junior C H, Da Silva F C, Chitolina J C. Evaluation of chemical extractants to assess metals phytoavailability in Brazilian municipal solid waste composts. *Environmental Pollution*, 2018, 243: 1235-1241.
- [ 13 ] 臧小龙, 谷庆宝, 孟柯, Qayyum S, 彭昌盛. 土壤中重金属形态分布对化学提取的影响. 环保科技, 2017, 23(1): 1-7.
- [ 14 ] Mizutani S, Ikegami M, Sakanakura H, Kanjo Y. Test methods for the evaluation of heavy metals in contaminated soil//Hasegawa H, Rahman I, Rahman M, eds. *Environmental Remediation Technologies for Metal-Contaminated Soils*. Tokyo: Springer, 2016: 67-97.
- [ 15 ] Ai H P, Clavier K A, Watts B E, Gale S A, Townsend T G. The efficacy of pH-dependent leaching tests to provide a reasonable estimate of post-carbonation leaching. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 373: 204-211.
- [ 16 ] 张红振, 骆永明, 宋静, 余海波, 吴龙华, 翁丽萍, 赵其国. 基于中性盐提取的土壤重金属固液分配与自由态金属离子浓度测定. 环境科学学报, 2010, 30(1): 124-132.
- [ 17 ] Golui D, Datta S P, Dwivedi B S, Meena M C, Trivedi V K. Prediction of free metal ion activity in contaminated soils using WHAM VII, baker soil test and solubility model. *Chemosphere*, 2020, 243: 125408.
- [ 18 ] 赵晓鹏, 顾雪元. 地球化学模型在土壤重金属形态研究中的应用进展. 环境化学, 2019, 38(1): 59-70.
- [ 19 ] Van Der Sloot H A, Kosson D S, Van Zomeren A. Leaching, geochemical modelling and field verification of a municipal solid waste and a predominantly non-degradable waste landfill. *Waste Management*, 2017, 63: 74-95.
- [ 20 ] Carter C M, Van Der Sloot H A, Cooling D. pH-dependent extraction of soil and soil amendments to understand the factors controlling element mobility. *European Journal of Soil Science*, 2009, 60(4): 622-637.
- [ 21 ] Fang W, Delapp R C, Kosson D S, Van Der Sloot H A, Liu J G. Release of heavy metals during long-term land application of sewage sludge compost: percolation leaching tests with repeated additions of compost. *Chemosphere*, 2017, 169: 271-280.
- [ 22 ] Luo C, Routh J, Dario M, Sarkar S, Wei L Z, Luo D G, Liu Y. Distribution and mobilization of heavy metals at an acid mine drainage affected region in South China, a post-remediation study. *Science of the Total Environment*, 2020, 724: 138122.
- [ 23 ] 鲍士旦. 土壤农化分析(第三版). 北京: 中国农业出版社, 2000.
- [ 24 ] Li J, Xu Y, Wang L Q, Li F D. Heavy metal occurrence and risk assessment in dairy feeds and manures from the typical intensive dairy farms in China. *Environmental Science and Pollution Research*, 2019, 26(7): 6348-6358.
- [ 25 ] Van der Sloot H A, Comans R N J, Hjelmar O. Similarities in the leaching behaviour of trace contaminants from waste, stabilized waste, construction materials and soils. *Science of the Total Environment*, 1996, 178(1-3): 111-126.
- [ 26 ] ISO 12782 5 2012. Soil quality-Parameters for geochemical modelling of the leaching and speciation of constituents in soils and soil-like materials-Part 5: Extraction of humic substances from aqueous samples. 2012.
- [ 27 ] ISO 12782 1 2012. Soil quality-Parameters for geochemical modelling of leaching and speciation of constituents in soils and soil materials-Part 1: Extraction of amorphous iron (hydr)oxides with ascorbic acid. 2012.
- [ 28 ] ISO 12782 2012. Soil quality-Parameters for geochemical modelling of leaching and speciation of constituents in soils and soil materials-Part 3: Extraction of aluminium (hydr)oxides with ammonium oxalate-oxalic acid. 2012.
- [ 29 ] Welikala D, Hucker C, Hartland A, Robinson B H, Lehto N J. Trace metal mobilization by organic soil amendments: insights gained from analyses of solid and solution phase complexation of cadmium, nickel and zinc. *Chemosphere*, 2018, 199: 684-693.
- [ 30 ] 周璟. 外源水溶性有机物在土壤中的动态及其对重金属环境行为的影响[D]. 扬州: 扬州大学, 2012.
- [ 31 ] 高兆慧. 粉煤灰对堆肥重金属有效性及其在环境中迁移转化的影响[D]. 合肥: 安徽大学, 2017.
- [ 32 ] 楼安. 高量有机肥投入条件下土壤养分与重金属累积效应的研究[D]. 兰州: 甘肃农业大学, 2013.
- [ 33 ] Xu T, Nan F, Jiang X F, Tang Y L, Zeng Y H, Zhang W H, Shi B. Effect of soil pH on the transport, fractionation, and oxidation of chromium

- (III). *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2020, 195: 110459.
- [34] Lilli M A, Nikolaidis N P, Karatzas G P, Kalogerakis N. Identifying the controlling mechanism of geogenic origin chromium release in soils. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 366: 169-176.
- [35] Wan Y N, Huang Q Q, Wang Q, Yu Y, Su D C, Qiao Y H, Li H F. Accumulation and bioavailability of heavy metals in an acid soil and their uptake by paddy rice under continuous application of chicken and swine manure. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 384: 121293.
- [36] Zhang Y T, Wang H Y, Lei Q L, Luo J F, Lindsey S, Zhang J Z, Zhai L M, Wu S X, Zhang J S, Liu X X, Ren T Z, Liu H B. Optimizing the nitrogen application rate for maize and wheat based on yield and environment on the Northern China Plain. *Science of the Total Environment*, 2018, 618: 1173-1183.
- [37] 王静, 肖国举, 毕江涛, 马飞, 韩磊. pH 对宁夏引黄灌区盐碱化土壤重金属吸附-解吸过程的影响. *生态环境学报*, 2017, 26(10): 1782-1787.
- [38] 弋良朋, 王祖伟. 施用污泥对油菜根际养分和不同种类重金属的影响. *生态学报*, 2017, 37(20): 6855-6862.
- [39] 李传哲, 杨苏, 姚文静, 汪吉东, 张永春, 杨凤娟, 艾玉春. 有机物料输入对土壤及玉米籽粒重金属来源解析及风险评估. *农业环境科学学报*, 2020, 39(6): 1230-1239.
- [40] 赵家印, 席运官, 代慧杰, 金淑, 田伟. 钝化剂与有机肥配施对土壤有效态重金属及其在生菜中累积的影响. *生态与农村环境学报*, 2019, 35(11): 1460-1467.
- [41] 毛凌晨, 叶华. 氧化还原电位对土壤中重金属环境行为的影响研究进展. *环境科学研究*, 2018, 31(10): 1669-1676.
- [42] 郭碧林, 陈效民, 景峰, 杨之江, 刘巍, 罗遥, 喻清鑫, 徐艳玲, 温馨, 胡世民. 施用生物有机肥对红壤水稻土中重金属及微生物量的影响. *土壤通报*, 2019, 50(4): 952-957.
- [43] 苏人杰. Cd/Pb 交互作用对小麦重金属富集及其生长的影响. 武汉: 华中农业大学, 2019.
- [44] Sauv e S, Hendershot W, Allen H E. Solid-solution partitioning of metals in contaminated soils: dependence on pH, total metal burden, and organic matter. *Environmental Science & Technology*, 2000, 34(7): 1125-1131.
- [45] Fang W, Wei Y H, Liu J G, Kosson D S, Van Der Sloot H A, Zhang P. Effects of aerobic and anaerobic biological processes on leaching of heavy metals from soil amended with sewage sludge compost. *Waste Management*, 2016, 58: 324-334.