

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

- 主办 中国科学院生态环境研究中心
- 出版 科学出版社



2020

Vol.41 No.2
第41卷 第2期

目次

基于GAM模型分析中国典型区域网格化PM_{2.5}长期变化影响因素 南洋, 张倩倩, 张碧辉(499)

我国PCDD/Fs网格化大气排放清单 陈露露, 黄韬, 陈凯杰, 宋世杰, 高宏, 马建民(510)

成都平原PM_{2.5}中碳质组分时空分布特征与来源 史芳天, 罗彬, 张巍, 刘培川, 郝宇放, 杨文文, 谢绍东(520)

南京江北新区冬季PM_{2.5}中化学组分的昼夜变化特征及其来源解析 邱晨晨, 于兴娜, 丁铖, 时政, 张瑞芳, 侯思宇, 侯新红(529)

南京北郊四季PM_{2.5}中有机物的污染特征及来源解析 李栩婕, 施晓雯, 马嫣, 郑军(537)

长三角背景点夏季大气PM_{2.5}中正构烷烃和多环芳烃的污染特征和来源解析 薛国艳, 王榕慧, 吴灿, 谢郁宁, 陈玉宝, 李杏茹, 王心培, 李大鹏, 张思, 葛双双, 丁志健(554)

2017年秋季长春市PM_{2.5}中多环芳烃的污染来源及健康风险评价 张艺璇, 曹芳, 郑涵, 张东东, 翟晓瑶, 范美益, 章炎麟(564)

京津冀及周边区域PM_{2.5}叠加沙尘重污染过程特征及预报效果分析 朱媛媛, 高愈霄, 柴文轩, 王帅, 李亮, 王威, 王光, 刘冰, 王晓彦, 李健军(574)

河南省臭氧污染特征与气象因子影响分析 齐艳杰, 于世杰, 杨健, 尹沙沙, 程家合, 张瑞芹(587)

河南省气溶胶光学特性的时空变化特征 张瑞芳, 于兴娜(600)

黑炭气溶胶质谱仪(SP-AMS)分析春季PM_{2.5}中水溶性有机气溶胶 黄雯倩, 陈彦彤, 李旭东, 赵竹子, 马帅帅, 叶招莲, 盖鑫磊(609)

南京市黑碳气溶胶时间演变特征及其主要影响因素 杨晓旻, 施双双, 张晨, 王红磊, 王振彬, 朱彬(620)

连云港不同功能区挥发性有机物污染特征及臭氧生成潜势 乔月珍, 陈凤, 李慧鹏, 赵秋月(630)

挥发性有机物污染控制方案的运行费用效能比较 羌宁, 史天哲, 缪海超(638)

西安市大气降水污染和沉降特征及其来源解析 丁铖, 于兴娜, 侯思宇(647)

4种动物养殖场空气中抗生素耐药菌的多样性及群落结构 沙云菲, 孙兴滨, 辛文鹏, 高浩泽, 程首涛, 高敏, 王旭明(656)

辽宁省2000~2030年机动车排放清单及情景分析 金嘉欣, 孙世达, 王芃, 林应超, 王婷, 吴琳, 魏宁, 常俊雨, 毛洪钧(665)

国六柴油机DPF再生时VOCs排放特性 钱枫, 薛常鑫, 许小伟, 马东, 李朋, 祝能(674)

南小水流域地表水和地下水的稳定同位素和水化学特征及其指示意义 郭亚文, 田富强, 胡宏昌, 刘亚平, 赵思晗(682)

乐安河中下游重金属时空分布特征及风险评价 余杨, 吕雅宁, 王伟杰, 渠晓东, 刘聚涛, 温春云(691)

温榆河水环境质量与浮游植物群落结构的时空变化及其相互关系 朱利英, 陈媛媛, 刘静, 王亚炜, 王春荣, 魏源送, 张育新(702)

新安江水库河口区水质及藻类群落结构高频变化 笪文怡, 朱广伟, 黎云祥, 吴志旭, 郑文婷, 兰佳, 王裕成, 许海, 朱梦圆(713)

环渤海芦苇湿地磷的吸附容量及释放风险评估 宋佳伟, 徐刚, 张扬, 吕迎春(728)

洱海藻类水华高风险期沉积物氮磷释放通量时空变化 刘思儒, 赵继东, 肖尚斌, 倪兆奎, 王圣瑞(734)

西安市降雪中DOM荧光特性和来源分析 杨毅, 韩丽媛, 刘焕武, 雷颖, 李斌, 徐会宁(743)

透水砖铺装的设施构造对运行效果的影响 张佳炜, 刘勇, 金建荣, 李田(750)

微米SiC/石墨烯复合物光催化降解罗丹明B 朱红庆, 杨兵, 魏世强, 杨静静, 张进忠(756)

锰铁改性针簇莫来石对水中BPA和EE2的去除 周秋红, 龙天渝, 何靖, 郭劲松, 高俊敏(763)

载钼磁性水热生物炭的制备及其除磷性能 宋小宝, 何世颖, 冯彦房, 花昀, 唐婉莹, 朱秋蓉, 薛利红, 杨林章(773)

复合金属改性生物炭对水体中低浓度磷的吸附性能 孙婷婷, 高菲, 李莉, 黎睿, 董勇(784)

磁性硅藻土负载纳米氧化钙对水中磷酸盐吸附 徐楚天, 李大鹏, 张帅, 耿雪, 陈丽媛, 宋小君, 郭超然, 黄勇(792)

污水厂尾水受纳河段沉积物磷形态及释放风险效应 汤宁, 李如忠, 王聿庆, 何瑞亮, 刘超(801)

生物膜生态浮床对城市尾水净化特征分析 赵志瑞, 张佳瑶, 李铎, 李方红(809)

磁凝凝对市政污水中抗生素抗性基因和重金属抗性基因的削减效能 于雯超, 郑利兵, 魏源送, 王哲晓, 张鹤清, 黄光华, 焦赞仪, 吴振军(815)

四环素抗生素对污泥中四环素抗性基因丰度和表达水平的作用影响 阮晓慧, 钱雅洁, 薛罡, 高品(823)

异养硝化细菌*Pseudomonas aeruginosa* YL的脱氮过程及N₂O产生特性 杨垒, 崔坤, 任勇翔, 郭淋凯, 张志昊, 肖倩, 陈宁, 汪旭晖(831)

包埋厌氧氨氧化菌的环境因子影响特性及群落结构分析 王晓瞳, 杨宏, 苏扬, 刘旭妍(839)

包埋反硝化填料强化二级出水深度脱氮性能研究及中试应用 周亚坤, 杨宏, 王少伦, 何海超, 刘宗跃, 苏扬, 张辉(849)

厌氧时间对间歇进水-间歇曝气的好氧颗粒污泥系统影响 张杰, 王玉颖, 李冬, 曹思雨, 李帅(856)

除磷颗粒诱导的同步短程硝化反硝化除磷颗粒污泥工艺 李冬, 刘博, 王文琪, 张杰(867)

桂西南地球化学异常区农田重金属空间分布特征及污染评价 王佛鹏, 肖乃川, 周浪, 庞瑞, 宋波(876)

青藏高原表土重金属污染评价与来源解析 杨安, 王艺涵, 胡健, 刘小龙, 李军(886)

黄河三角洲不同植物群落土壤酶活性特征及影响因子分析 莫雪, 陈斐杰, 游冲, 刘福德(895)

管理措施对黄土高原油松人工林土壤水溶性碳氮及其三维荧光特征的影响 宋亚辉, 张娇阳, 刘鸿飞, 薛蕙, 李秧秧(905)

生物炭输入对不同滨岸带土壤营养元素有效态变化的影响 周慧华, 袁旭音, 熊钰婷, 韩年, 叶宏萌, 陈耀祖(914)

水热炭减少稻田氨挥发损失的效果与机制 余姗, 薛利红, 花昀, 李德天, 谢斐, 冯彦房, 孙庆业, 杨林章(922)

接种菌根真菌对湿生植物根际土壤硝化反硝化活性的影响及其微生物机制 刘焱, 王磊, 曹湛波, 段灏(932)

基于漂浮箱法和扩散模型测定淡水养殖鱼塘甲烷排放通量的比较 胡涛, 黄健, 丁颖, 孙志荣, 徐梦凡, 刘树伟, 邹建文, 吴双(941)

超高效液相色谱串联质谱法同时测定叶菜中13种抗生素 陈乾, 刘洋, 肖丽君, 邹德玉, 刘海学, 吴惠惠(952)

青菜中镉的吸收和累积对晒的响应规律 余焱, 罗丽韵, 刘哲, 付平南, 李花粉(962)

两种不同镉富集能力油菜品种耐性机制 卞建林, 郭俊梅, 王学东, 杨俊兴, 杨军, 陈同斌, 曹柳, 成永霞, 任战红, 王杰, 周小勇(970)

可生物降解螯合剂GLDA强化三叶草修复镉污染土壤 贺玉龙, 余江, 谢世前, 李佩柔, 周宽, 何欢(979)

我国畜禽粪便重金属含量特征及土壤累积风险分析 穆虹宇, 庄重, 李彦明, 乔玉辉, 陈清, 熊静, 郭丽莉, 江荣风, 李花粉(986)

畜禽粪便和桃树枝工业化堆肥过程中微生物群落演替及其与环境因子的关系 蔡涵冰, 冯雯雯, 董永华, 马中良, 曹慧锦, 孙俊松, 张保国(997)

4种粪便堆肥过程中抗生素的降解特性 朱为静, 朱凤香, 王卫平, 洪春来, 姚燕来(1005)

《环境科学》征订启事(553) 《环境科学》征稿简则(655) 信息(664, 755, 885)

我国畜禽粪便重金属含量特征及土壤累积风险分析

穆虹宇¹, 庄重¹, 李彦明¹, 乔玉辉¹, 陈清¹, 熊静², 郭丽莉², 江荣风¹, 李花粉^{1*}

(1. 中国农业大学资源与环境学院, 农田土壤污染防控与修复北京市重点实验室, 北京 100193; 2. 污染场地安全修复技术国家工程实验室, 北京 100015)

摘要: 由于饲料中微量元素的添加, 造成畜禽粪便中重金属元素的环境污染风险增高. 本文通过各地畜禽粪便样品采集分析和文献查阅等途径, 搭建了我国畜禽粪便重金属元素含量数据库, 使用统计学方法系统分析了我国畜禽粪便中重金属含量特征及不同来源畜禽粪便重金属的含量差异; 在此基础上, 借助农田土壤重金属流动模型进行情景分析, 定量了施用畜禽粪便时土壤中主要污染元素的累积速率和对应的最大施用年限. 结果表明, 我国畜禽粪便中各重金属元素含量分布为偏态分布, 镉(Cd)、铅(Pb)、铬(Cr)、砷(As)、汞(Hg)、铜(Cu)、锌(Zn)和镍(Ni)的含量($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)范围分别为未检出(ND)~147、ND~1 919、0.003~2 278、ND~978、ND~103、ND~1 747、ND~11 547和1.22~1 140, 均值(中位数, $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)分别为2.31(0.72)、13.5(8.96)、36.3(12.0)、14.0(3.52)、0.97(0.07)、282(115)、656(366)和21.8(13.1), 均值比中位值高1~13倍. 依据我国有机肥行业标准 NY 525-2012, 畜禽粪便中 Cd、Pb、Cr、As 和 Hg 的超标率分别为 12.3%、2.58%、2.76%、20.6% 和 3.69%; 按照德国腐熟堆肥标准, Cu、Zn 和 Ni 的超标率分别为 53.9%、45.7% 和 0.59%. 我国畜禽粪便中 Cd、As、Cu 和 Zn 的超标率比较高, 达到 10% 以上. 不同区域畜禽粪便重金属含量也有明显差异, 山东省畜禽粪便 As、Cd 平均含量最高, 分别是全国平均含量的 1.7 倍和 10.1 倍, 江西省畜禽粪便 Cu、Zn 含量相对最高, 分别是全国含量均值的 2.1 倍和 2.4 倍; 华东沿海地区畜禽粪便重金属含量相对较高. 不同来源畜禽粪便重金属含量存在一定差异, 猪粪中 Cd、As、Hg、Cu、Zn、Ni 这 6 种元素平均含量分别是牛、羊、家禽粪便的 1.0~3.0、1.8~6.8、1.1~15.8、4.9~17.5、2.7~12.0 和 1.7~2.1 倍; 家禽粪的 Pb 含量最高, 其均值分别是对应猪、牛、羊粪便的 2.8、2.5 和 2.2 倍. 进一步预测施用不同来源动物粪便后土壤重金属累积风险, 发现超过 90% 的情形下, Cd 的累积速率低于 $0.02 \text{ mg}\cdot(\text{kg}\cdot\text{a})^{-1}$; Pb 累积速率均低于 $0.15 \text{ mg}\cdot(\text{kg}\cdot\text{a})^{-1}$, 施用家禽粪便情景下 Cr 累积速率最大, 最大值达到了 $0.28 \text{ mg}\cdot(\text{kg}\cdot\text{a})^{-1}$.

关键词: 畜禽粪便; 重金属; 含量特征; 地域分布; 农田土壤; 累积速率

中图分类号: X171.5; X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2020)02-0986-11 DOI: 10.13227/j.hjxx.201903078

Heavy Metal Contents in Animal Manure in China and the Related Soil Accumulation Risks

MU Hong-yu¹, ZHUANG Zhong¹, LI Yan-ming¹, QIAO Yu-hui¹, CHEN Qing¹, XIONG Jing², GUO Li-li², JIANG Rong-feng¹, LI Hua-fen^{1*}

(1. Beijing Key Laboratory of Farmland Soil Pollution Prevention and Remediation, College of Resources and Environmental Sciences, China Agricultural University, Beijing 100193, China; 2. National Engineering Laboratory for Site Remediation Technologies, Beijing 100015, China)

Abstract: The environmental risks posed by heavy metals (HMs) in animal manure are increasing because of the use of trace metals as additives in feedstuffs. Manure samples were collected, and published literature was reviewed in this study to systematically analyze the HMs content in animal manure and compare the results to different sources of animal manures. Results show that the distribution of HMs content in animal manure was skewed. The ranges were between not detected (ND)-147 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ for Cd, ND-1 919 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ for Pb, 0.003-2 278 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ for Cr, ND-978 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ for As, ND-103 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ for Hg, ND-1 747 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ for Cu, ND-11 547 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ for Zn, and 1.22-1 140 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ for Ni. The means (medians) of those elements were 2.31(0.72) $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 13.5(8.96) $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 36.3(12.0) $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 14.0(3.52) $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 0.97(0.07) $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 282(115) $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 656(366) $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, and 21.8(13.1) $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ for Cd, Pb, Cr, As, Hg, Cu, Zn, and Ni, respectively. Means were significantly higher (1-13 times) than the medians. According to maximum limits of Cd, Pb, Cr, As, and Hg for organic fertilizers NY 525-2012, about 12.3% (for Cd), 2.58% (for Pb), 2.76% (for Cr), 20.6% (for As), and 3.69% (for Hg) of the data were above the limits. According to the composting regulations of Germany, about 53.9% (for Cu), 45.7% (for Zn), and 0.59% (for Ni) exceeded the maximum limits. The heavy metal contents in animal manure of different regions differs significantly. As and Cd contents in animal manure in the Shandong Province tend to be higher with their average values at 1.7 times and 10.1 times of the mean contents for national scale, respectively; the heavy metal contents in eastern China tend to be higher. Cd and As contents in animal manure tend to be higher in Northeast and Eastern China, while Cu and Zn contents were higher in Eastern and South China. After comparing HMs content in

收稿日期: 2019-03-08; 修订日期: 2019-09-02

基金项目: 国家重点研发计划项目(2018YFC1604402, 2016YFD0200401); 现代农业产业技术体系专项(CARS-23-B16)

作者简介: 穆虹宇(1995~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为环境污染与修复, E-mail: muhongyu114@163.com

* 通信作者, E-mail: lihuafen@cau.edu.cn

different sources of manures, we found that Cd, As, Hg, Cu, Zn, and Ni mean contents in pig manure were 1.0-3.0 times, 1.8-6.8 times, 1.1-15.8 times, 4.9-17.5 times, 2.7-12.0 times, and 1.7-2.1 times that of cattle manure, sheep manure, and poultry manure. The Pb content in poultry manure was the highest, with the mean being 2.8, 2.5, and 2.2 times higher than pig manure, cattle manure, and sheep manure, respectively. When recycling animal manure into the crop field, the accumulation rates for Cd were under $0.02 \text{ mg} \cdot (\text{kg} \cdot \text{a})^{-1}$ in over 90% of the circumstances and the accumulation rates for Pb were all below $0.15 \text{ mg} \cdot (\text{kg} \cdot \text{a})^{-1}$. When applying poultry manure, Cr in soil is easily accumulated with the maximum accumulation rate of $0.28 \text{ mg} \cdot (\text{kg} \cdot \text{a})^{-1}$.

Key words: livestock manure; heavy metal; content analysis; spatial distribution; farmland soil; accumulation rate

根据 2014 年全国最新土壤污染调查公报,我国土壤存在一定程度的重金属污染现象,其中 Cd 污染点位超标率最高,占 7%,Ni 污染点位超标率占 4.8%^[1]. 重金属污染会使土壤质量恶化,甚至影响作物和农产品品质^[2]. 农田土壤中重金属元素主要来源为灌溉水、污水污泥农用化肥和有机肥的施用以及大气沉降,其中对于大多数元素(如 Cu 和 Zn)而言,施用动物粪便有机肥是最主要的输入来源^[3-5].

畜禽粪便可以为作物提供养分、提高作物产量^[6]并能改善土壤环境、优化土壤结构,如增加有机质含量、改善土壤酸化、增加土壤孔隙度等^[7,8],国务院于 2016 年发布的《土壤污染防治行动计划》中也指出,要鼓励农民增施有机肥并减少化肥用量,合理使用化肥农药;但连续大量施用畜禽粪便、有机肥势必会向土壤-植物系统带入大量外源重金属元素,从而对土壤质量造成负面影响,甚至威胁农产品安全^[9-16]. 有研究通过大数据分析,得到了我国磷肥中 As 和 Cd 的含量特征和施肥后的土壤累积速率^[17];也有部分研究以我国某地区为研究边界,通过调研和采样分析了该地区畜禽粪便中的重金属含量特征,并从土地消纳等角度对畜禽粪便还田做了初步的安全性评估^[18-23],或是通过研究畜禽粪便中重金属元素生物有效性来衡量施肥后的环境风险^[24-26]. 但各地区相关研究结果存在一定差异,从全国尺度来系统反映畜禽粪便中重金属含量特征、地域差异及量化施肥后土壤重金属累积风险的研究较为缺乏,农户、养殖户的施肥行为也缺少科学指导和相关国家标准的约束. 因此,本研究通过大量文献收集和采样测定,系统分析了我国不同来源和不同地域畜禽粪便中重金属元素含量特征,并对还田后重金属在土壤中的累积速率和最大施用年限进行情景分析预测,旨在为我国相关标准政策的制定提供理论依据和技术支撑.

1 材料与方法

1.1 文献查阅

本研究以重金属、畜禽粪便、有机肥等关键

词,在中国知网、万方和维普数据库中进行主题词检索,关注元素为 Cd、Pb、Cr、As、Hg、Cu、Zn 和 Ni. 从实际情况考虑,只收录猪粪、牛粪、羊粪和家禽类粪便的相关数据,其余动物种类数据舍弃;只关注原始粪便重金属含量,将进行外源添加堆肥得到的有机肥数据舍弃. 共获取相关文献 198 篇. 从 198 篇有效文献中共摘录数据 434 组,合计样本数为 3671 个(未标明样本数的文献则默认样本为 1). 所收录的文献数据来源基本覆盖了我国主要的畜牧养殖区域,如河南、四川和山东等主要畜牧养殖区域,数据具有较强代表性.

1.2 采样测定

除了文献中收集到的数据,本研究还在全国各地畜禽养殖场采集了共 348 个样品. 采样地点包括吉林(22 个)、青海(20 个)、河北(16 个)和江苏(16 个)等 21 个省份、直辖市和自治区,基本覆盖了我国主要的养殖区域.

样品测定方法:用万分之一天平称取 0.1000 g 过 100 目筛粪便样品于消煮管中,加入 8 mL 王水($\text{HCl}:\text{HNO}_3 = 3:1$, 体积比)并封住管口,冷消化过夜. 次日使用密闭式微波消解法进行样品消解(CEM, MARS5),冷却后将消解液转移并过滤. 最终消解液中镉、铅、砷、铬和镍含量使用 ICP-MS(Agilent 7700 series)测定. 仪器检测限为: $0.4 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ (Cd 和 Pb)、 $2 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ (Cr 和 As)和 $6 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ (Ni);铜、锌含量用 ICP-OES(ICAP 7400)测定,仪器检测限为 $4 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ (Cu)和 $3 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ (Zn);汞含量使用原子荧光光度计(AFS920)测定,检测限为 $1 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$. 在整个分析测定过程中通过平行测定、加入空白样以及国家标准土壤参比物质(GSBZ5001-88 ESS,购于国家环保部标准物质研究所)进行全程质量控制. 所测样品回收率为 85%~115%.

1.3 数据评价标准

Cd、Pb、Cr、As、Hg 元素评价参照我国有机肥料标准(NY 525-2012)^[27];Cu、Zn、Ni 元素标准限值参照德国腐熟堆肥标准^[28].

1.4 数据分析

为预测施用动物粪便土壤中有害元素的累积速率,本研究选择对 Cd、Pb、Cr 和 As 这 4 个元素进

行分析.在不考虑农田土壤其他输入途径和作物收获带走的前提下,对施用动物粪便后土壤重金属元素累积情况进行情景分析.设置施用猪粪、牛粪和家禽粪这3个处理,施肥量根据课题组调研数据设定为 $15\text{ t}\cdot\text{hm}^{-2}$,其他参数固定为:土壤耕层厚度 20 cm ,土壤容重 $1.15\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (在本文的累积速率分析中为使图像清晰展示绝大多数情形下的累积情况,剔除了畜禽粪便重金属含量中个别高度异常值).计算公式如下:

$$R = MC/W \quad (1)$$

式中, R 指土壤重金属元素的年累积速率 $[\text{mg}\cdot(\text{kg}\cdot\text{a})^{-1}]$; M 指动物粪便年施用量 $[\text{kg}\cdot(\text{hm}^2\cdot\text{a})^{-1}]$; C 指动物粪便中对应元素的含量 $(\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1})$; W 指每公顷土壤质量 $(\text{kg}\cdot\text{hm}^{-2})$.

$$W = A \times h \times \rho \div 1000 \quad (2)$$

式中, A 指每公顷土壤面积, $10^4 \times 10000\text{ cm}^2$; h 指耕层厚度, 20 cm ; ρ 指土壤容重, $1.15\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$; 1000 指 g 转化为 kg 的转化系数.

根据各元素累积速率,可以进一步推算畜禽粪便的最大施用年限.计算公式如下:

$$T_{\text{MAX}} = (C_{\text{SV}} - C_{\text{BV}})/R \quad (3)$$

式中, T_{MAX} 指畜禽粪便最大施用年限; C_{SV} 指农用地土壤污染风险筛选值,参照我国农用地土壤污染风险管控标准^[29]; C_{BV} 指农用地土壤背景值,取自我国

环境监测中心1990年数据^[30].

2 结果与分析

2.1 我国畜禽粪便重金属含量分析

畜禽粪便重金属含量的统计分析结果如表1和图1所示(为表现出各元素频数分布情况,图1中剔除了个别高度异常值).总体来看,8个元素含量分布均呈偏态分布,数据分布比较离散.畜禽粪便中各重金属元素含量变化范围较大,Cd、Pb、Cr、As、Hg、Cu、Zn和Ni的最大值达到了147、1919、2278、978、103、1747、11547和1140 $\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,各重金属元素的均值均高于中位值(表1).虽然个别样品中重金属元素的含量较高,但90%的样品中,Cd、Pb、Cr、As、Hg、Cu、Zn和Ni的含量小于3.96、29.2、57.0、23.1、0.27、814、1301和28.1 $\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$.通过各元素频数分布和频率累积情况可以整体了解各元素的分布离散情况(图1),Cd和Hg含量分布较为集中,绝大多数样品含量处于较低水平;Cr、As、Cu和Zn含量表现出相似的分布特征,高度异常值较多;Pb和Ni含量分布相对比较均匀,每个数据范围都有一定的分布.Cu、Zn和Ni作为生态污染元素,我国尚未制定畜禽粪便或肥料产品中相应标准限值,本文标准限量值采用德国腐熟堆肥标准,使得Cu和Zn超标率较高,在50%左右.

表1 畜禽粪便重金属含量统计/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$

Table 1 Statistical analysis of heavy metal contents in livestock manure/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$

元素	样本组数	顺序统计量								
		最小值	5%值	10%值	25%值	50%值	75%值	90%值	95%值	最大值
Cd	659	ND	0.08	0.11	0.26	0.72	1.75	3.96	7.62	147
Pb	619	ND	0.67	1.75	4.00	8.96	17.1	29.2	37.5	1919
Cr	471	0.003	1.84	3.00	5.72	12.0	27.5	57.0	101	2278
As	568	ND	0.01	0.24	1.09	3.52	11.6	23.1	60.0	978
Hg	434	ND	0.01	0.02	0.04	0.07	0.12	0.27	0.78	103
Cu	746	ND	17.5	22.6	39.1	115	438	814	1011	1747
Zn	709	ND	62.4	84.0	161	366	745	1301	1771	11547
Ni	340	1.22	5.23	6.16	8.76	13.1	21.3	28.1	33.8	1140

元素	样本组数	算术		几何		95%范围值	变异系数	标准限值	超标率/%
		平均值	标准差	平均值	标准差				
Cd	659	2.31	8.66	1.87	4.65	0.05~14.8	3.75	3	12.3
Pb	619	13.5	17.2	13.6	17.2	0.28~51.0	1.27	50	2.58
Cr	471	36.3	139	28.0	53.3	0.41~165	3.83	150	2.76
As	568	14.0	48.4	52.5	1024	0.00~76.3	3.46	15	20.6
Hg	434	0.97	6.88	0.21	0.57	0.00~5.86	7.09	2	3.69
Cu	746	282	338	330	815	13.3~1146	1.2	100	53.9
Zn	709	656	1123	631	936	43.2~3204	1.71	400	45.7
Ni	340	21.8	83.7	16.4	13.0	4.26~39.0	3.84	50	0.59

2.2 畜禽粪便中主要污染元素含量地域分布特征

由于国内不同地区养殖规模、养殖系统类型和农户饲喂习惯有较大差异,本研究选取了As、Cd、Cu和Zn这4个超标率较高的元素研究畜禽粪便中

含量的空间分布差异(西藏、新疆、香港、澳门和台湾暂无数据).结果表明,受部分高度异常值影响,山东省畜禽粪便中As、Cd平均含量相对最高(图2),均为 $23.37\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,分别是全国含量均值的

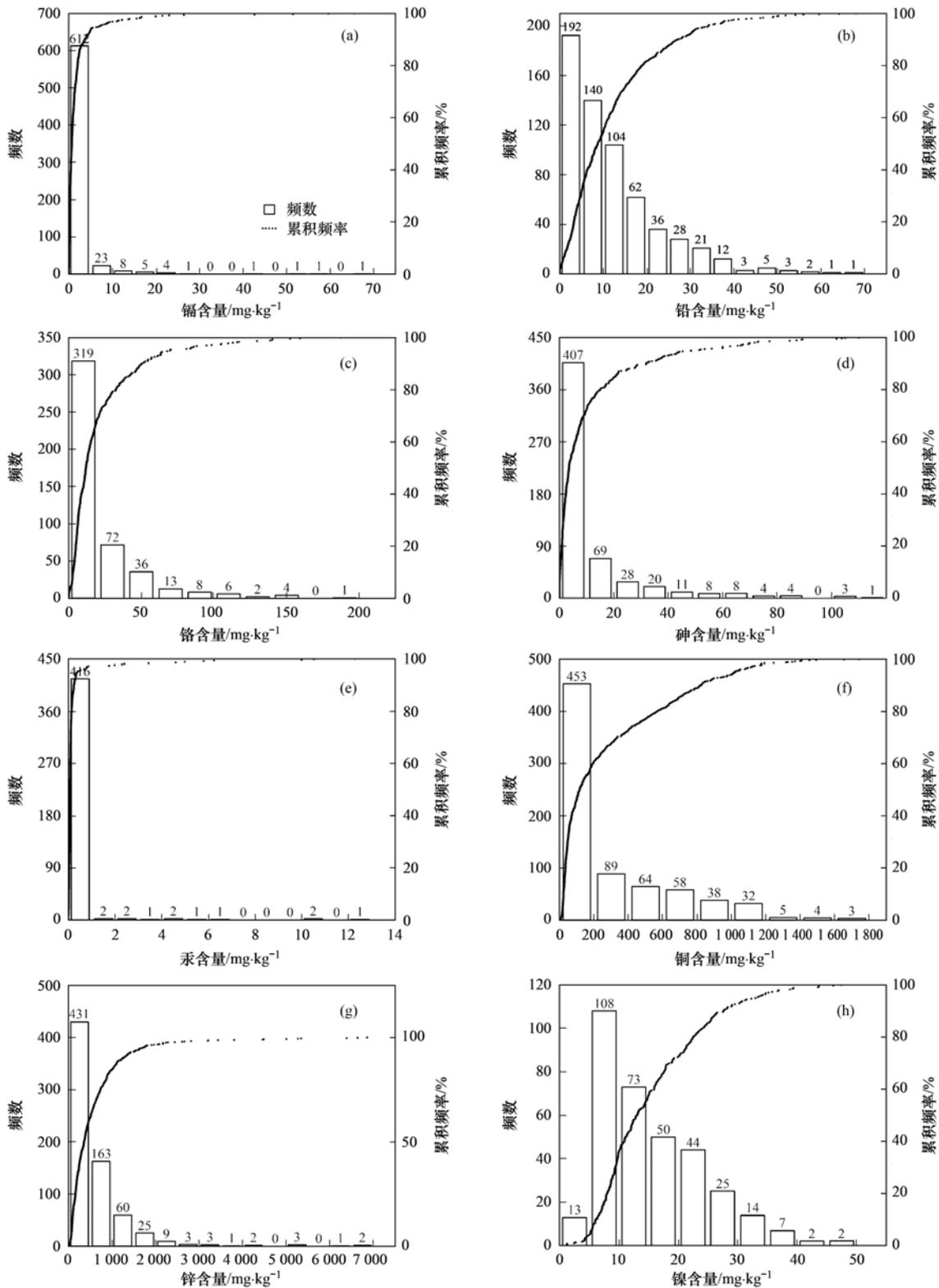


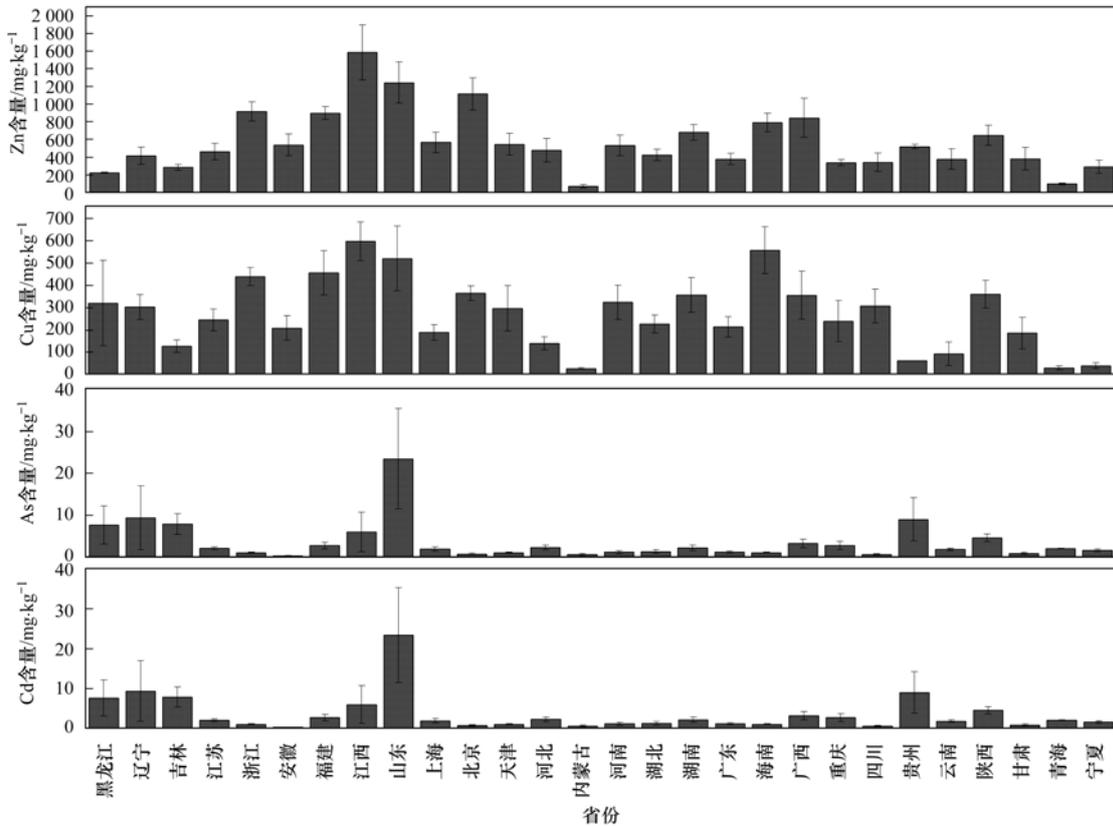
图 1 畜禽粪便重金属含量频数分布与累积频率

Fig. 1 Frequency distribution and accumulative frequency of heavy metal contents in animal manure

1.7 倍和 10.1 倍,也均超过了我国有机肥料国家标准限值;江西省畜禽粪便 Cu、Zn 含量最高,分别是 $595.31 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $1586.43 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,是全国含量均值的 2.1 倍和 2.4 倍。

我国不同地区畜禽粪便重金属元素含量也有较

为明显差异.东北和华东地区畜禽粪便中 As、Cd 含量明显更高,华东和华南地畜禽粪便 Cu、Zn 含量更高;整体而言华东地区畜禽粪便中重金属含量较高,且由于养殖密度相对较大,集约化程度高,故粪污农用存在的环境风险也相对较大.畜禽粪便中不同元



图中误差线为标准误；西藏、新疆、香港、澳门和台湾暂无数据

图 2 我国不同省份畜禽粪便 As、Cd、Cu 和 Zn 含量

Fig. 2 As, Cd, Cu, and Zn content in animal manure in different provinces

素含量的差异可能主要是由不同地区的养殖模式和饲喂习惯引起,也会受当地畜牧业监管政策影响,具体影响因素需要进一步研究。

2.3 不同来源粪便重金属含量比较

不同动物由于饲喂时日粮中饲料添加剂不同,粪便中重金属含量也存在一定差异,不同来源粪便重金属含量如表 2 和图 3 所示(为了更清晰地展示不同畜禽粪便重金属的含量特征,图 3 略掉了个别高度异常值;由于羊粪相关数据较少,在图 3 中未进行体现)。通过分析不同来源畜禽粪便重金属含量,

4 种来源粪便的重金属含量存在一定差异. 猪粪中 Cd、As、Hg、Cu、Zn 和 Ni 这 6 种元素平均含量分别是牛、羊、家禽粪便的 1.0~3.0、1.8~6.8、1.1~15.8、4.9~17.5、2.7~12.0 和 1.7~2.1 倍;家禽粪便中 Pb 和 Cr 的平均含量最高. 猪粪中 Cu、Zn 含量中位值分别为 396 mg·kg⁻¹ 和 721 mg·kg⁻¹, 数倍于其余 3 类粪便. 此外该统计中单胃动物(猪和家禽)粪便中铬含量相对更高,反刍动物(牛和羊)粪便中砷含量相对明显更低;鸡粪的铅含量最高,其均值分别是对应猪、牛和羊粪便的 2.8、2.5 和 2.2

表 2 不同动物粪便重金属含量统计/mg·kg⁻¹

Table 2 Heavy metal contents in manure of different types of livestock/mg·kg⁻¹

动物类型	类别	Cd	Pb	Cr	As	Hg	Cu	Zn	Ni
猪	均值	2.57	10.9	21.9	21.5	1.11	468	1 028	32.1
	中值	0.55	6.18	11.5	6.49	0.08	396	721	11.5
	范围	ND~147	ND~121	ND~316	ND~978	ND~62.4	0~1 747	12.1~11 547	3.81~1 140
牛	均值	2.20	13.1	12.0	3.17	0.78	55.5	154	14.7
	中值	0.82	10.2	8.03	1.61	0.07	34.3	113	12.3
	范围	ND~51.5	0.01~74.0	0.05~140	ND~34.0	ND~29.8	ND~437	25~635	1.27~34.2
羊	均值	0.85	14.0	11.9	4.50	0.07	26.8	85.1	15.8
	中值	0.70	11.1	8.33	1.89	0.04	26.4	91.9	13.4
	范围	0.05~2.54	2.81~41.1	0.10~57.1	ND~48.3	0.01~0.27	8.37~47.9	2.00~161	1.22~39.2
家禽类	均值	2.49	30.1	82.4	11.7	0.94	94.5	370	18.4
	中值	1.07	12.6	14.6	3.21	0.06	54.1	280	17.6
	范围	ND~65.6	ND~1 919	0.60~2 278	ND~338	0~103	1.78~1 096	ND~7 318	5.00~39.4

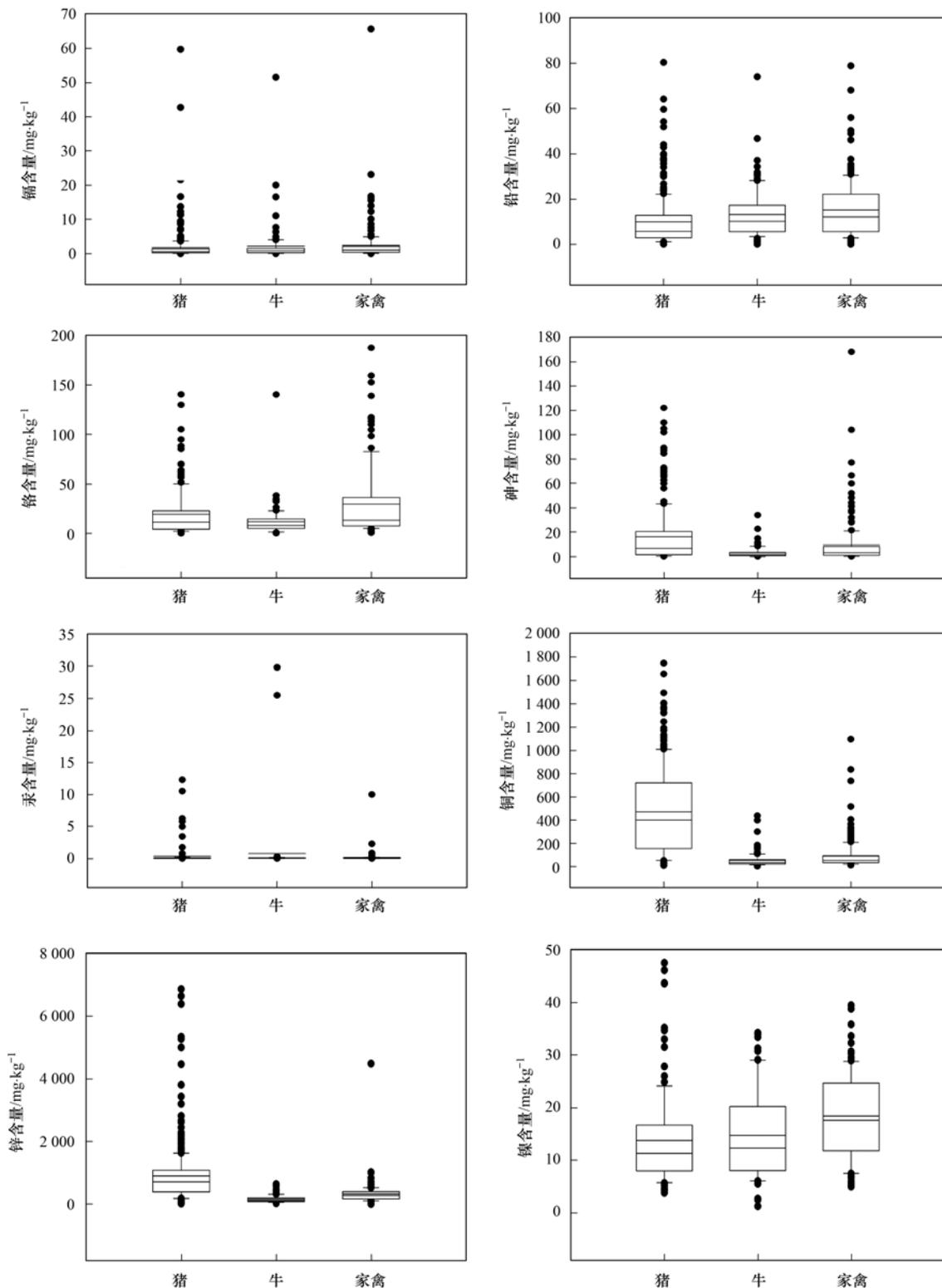


图3 不同动物粪便重金属含量

Fig. 3 Heavy metal contents in different types of animal manure

倍. 相对而言, 猪粪和家禽粪便各个元素含量分布较为离散, 除 Cu 和 Zn 外, Pb、Ni 和 As 这 3 个元素对应含量异常高含量值较多.

饲料加工厂通常在饲料中加入一定剂量的 Cu 和 Zn 来提高饲喂收益和饲料转化率. 而牛饲料中当 Zn 添加量过高时对机体会产生负面影响, 美国和

法国设定牛每天 Zn 的需要量分别为 $30 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $50 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 最大耐受量分别为 $500 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $250 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ^[31]. 在对鸡每天 Zn 合理摄入量研究中发现, 鸡日粮中 Zn 含量水平过高会使鸡有 Zn 过量的表现^[32]. 故从动物营养需求和机体反应来看, 一般情况下其余几类动物饲料中 Cu、Zn 添加

量都不会过高,对应粪便中含量也因此远低于猪粪。

2.4 不同情境下施用动物粪便土壤重金属累积速率分析

在剔除极少数高度异常值后,将数据库中数据输入农田重金属流动模型,预测不同施肥情景下农田中有毒元素的累积速率,输出结果如表3和图4所示。施用牛粪、猪粪和家禽粪情景中,约有95%畜禽粪便样品在施用后土壤中Cd累积速率预测值低于(大于95%) $0.04 \text{ mg} \cdot (\text{kg} \cdot \text{a})^{-1}$,约90%情形下土壤中Cd累积速率预测值低于 $0.02 \text{ mg} \cdot (\text{kg} \cdot \text{a})^{-1}$,即施肥行为对应土壤累积风险较低,其中家禽类粪便还田时土壤Cd累积风险最小。土壤中Pb累积速率在上述3种情景下没有显著区别,且累积速率

数据区间分布较为均匀,其中施用牛粪对应累积速率最大值最低。同其他3个元素相比,由于畜禽粪便中含量最高,故土壤中Cr对应累积速率最大,且在不同情景下土壤累积速率有明显差异,其中施用家禽粪便时土壤中Cr累积风险最高。不同情景下土壤中As累积速率有较为明显差异,施用牛粪情境下累积速率低于 $0.05 \text{ mg} \cdot (\text{kg} \cdot \text{a})^{-1}$ 的概率大于80%,而施用猪粪时约有接近50%概率累积速率大于 $0.03 \text{ mg} \cdot (\text{kg} \cdot \text{a})^{-1}$ 。同前3种情景相比,标准情景Pb、Cr的累积速率最大,分别是上述情景分析中各元素累积速率中值、最大值的3.8~24.5倍和0.1~4.3倍。从环境生态角度分析,该标准中Pb和Cr的含量限值过高(对应超标率均不足3%),使得肥料重金属含量在限值范围内

表3 动物粪便还田不同情景下土壤重金属累积速率

Table 3 Statistical accumulation results of heavy metals in soil due to different types of animal manure

项目	统计量	累积速率/ $\text{mg} \cdot (\text{kg} \cdot \text{a})^{-1}$			
		Cd	Pb	Cr	As
施用猪粪	中位值	0.0028	0.029	0.071	0.026
	最大值	0.17	0.14	0.28	0.25
施用牛粪	中位值	0.0018	0.048	0.04	0.008
	最大值	0.13	0.12	0.23	0.22
施用家禽粪	中位值	0.0027	0.04	0.095	0.021
	最大值	0.02	0.14	0.28	0.21
标准情景 ¹⁾	—	0.02	0.33	0.98	0.1

1) 标准情景为所施粪便中各元素含量均为国家标准限值(NY 525-2012)

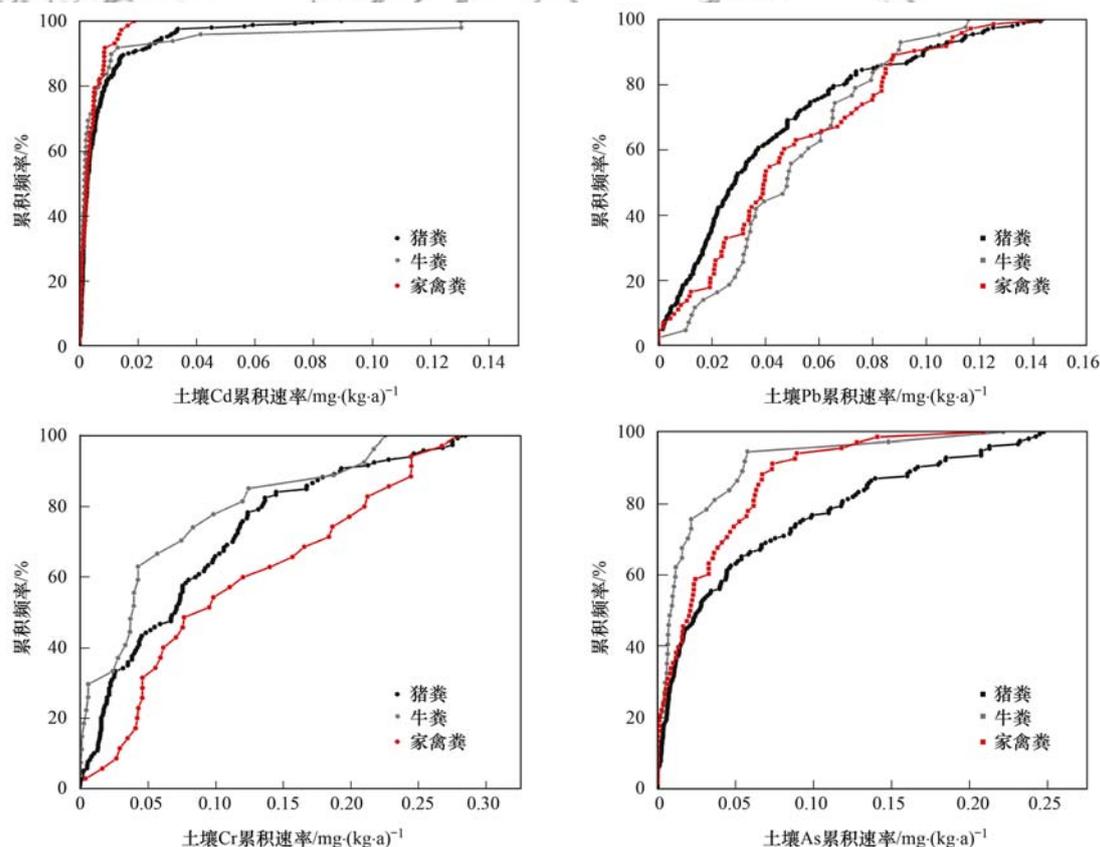


图4 不同情境下动物粪便还田土壤累积速率

Fig. 4 Accumulation rate of heavy metals in soil under different scenarios

仍有可能造成土壤中相关元素的较快累积. 不同情境下土壤中重金属元素累积速率预测图表明, 大多数情况下有毒元素年际累积速率较低, 但如果原始粪便该元素含量较高且在同一地块连续数年大量施用, 则很有可能会造成土壤重金属元素的累积甚至超标.

3 讨论

3.1 畜禽粪便中重金属元素含量与其主要来源

Cu 和 Zn 是列入我国饲料添加剂目录中允许使用的矿物元素, 是动物生长必需的微量元素, 是集约化养殖场饲料中常用的微量元素添加剂, 其中在饲料中添加 Cu (CuSO_4) 和 Zn 可以提高猪的日增重并提高饲料转化率^[33, 34]; 而 As 对于动物的生长能够起到一些积极作用, 可以改善猪的毛色并加快生长, 在有些养殖场也会添加^[35]. 粪便中这些微量元素的来源是饲料中的饲料添加剂带入, 对应的含量水平特征与文献[36]中关于国内饲料重金属含量调研的结果基本一致. 畜禽粪便中重金属含量变化幅度较大这一现象可能是动物不同饲养阶段、不同动物的饲喂习惯、不同养殖场饲料添加剂的添加量和饲料配方不同导致的. 另外, 养殖场为了追求畜禽的生长速度, 超量添加矿物元素添加剂, 造成畜禽粪便中重金属的高累积. 参照我国有机肥料标准 (NY 525-2012), 畜禽粪便中有毒元素 Cd 和 As 超标率较高, 达到了 10% 以上; Pb、Cr、Hg 和 Ni 超标率在 3% 左右 (表 1). Cu、Zn 和 Ni 作为生态污染元素, 我国尚未制定畜禽粪便或肥料产品中相应标准限值, 本文标准限量值采用德国腐熟堆肥标准, Cu 和 Zn 超标率较高, 分别为 53.9% 和 45.7%. 数据库中畜禽粪便重金属元素含量变异系数较大这一现象可能是动物不同饲养阶段、不同动物的饲喂习惯、不同饲料配方以及

农户在饲喂过程的随意性等因素导致的, 此外, 饲料原料的重金属含量也是影响因素之一.

有研究对饲料和畜禽粪便中重金属含量进行线性拟合, 发现 Cu、Zn、As、Cr 分别与 Cu、Zn、As 间存在很好的正相关关系 ($P < 0.001$), 也验证了粪便中这 4 个重金属元素主要来源是饲料添加^[37, 38]; 而 Cd、Hg 和 Pb 这 3 个元素没有发现明显的相关关系, 表明粪便中这几个元素主要来源可能并非饲料添加. Cd、Pb 和 Hg 这 3 个元素不是动物饲养中必须添加的矿物元素, 但在部分样品中含量非常高, 甚至超过了限量标准. 故这 3 个元素的来源可能是随 Cr、As、Cu 和 Zn 矿物添加剂带入, 或在饲料储存、配制过程中受其他因素影响带入^[39~41], 具体途径尚需进一步追踪研究.

我国畜禽粪便中重金属含量同欧洲国家相比相对较高 (表 4), 各类动物粪便中除家禽粪便 Zn 含量均值低于对应欧洲蛋鸡粪便外, 其余元素均明显高于欧洲畜禽粪便相应数据. 这种差异产生的原因可能是因为欧洲国家较早出台相关标准对有机肥料、动物粪便中重金属元素含量做出严格限制, 设立了明确限值, 故饲料中对应元素的添加得到了较好地控制^[42], 如欧盟和美国均已较早禁止动物饲料中洛克沙肿的添加, 但国内依然将其作为饲料添加剂的一种, 致使畜禽粪便中 As 含量水平较高^[43]; 瑞典对于畜禽粪便等有机肥料中 Cu 和 Zn 含量规定了明确的限值 (分别是 $100 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $400 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), 故采样调研结果显示畜禽粪便中 Cu、Zn 含量均值分别是 $60 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $155 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ^[44], 明显低于本文国内对应含量水平. 故要降低畜禽粪便中重金属元素含量, 除规范养殖场养殖行为外, 政府也应出台相应管理措施或国家标准对饲料中重金属元素的添加和畜禽粪便、有机肥料中重金属含量规定更为严格的限值.

表 4 欧洲畜禽粪便重金属元素含量¹⁾/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$

Table 4 Heavy metal contents in animal manure in Europe/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$

粪便类型	Cd		Cr		Cu	
	均值	范围	均值	范围	均值	范围
牛粪	0.300 0	0.040 00 ~ 3.100	7.500	0.100 0 ~ 170.0	23.00	0.300 0 ~ 191.0
猪粪	0.500 0	0.100 0 ~ 1.300	14.00	0.700 0 ~ 257.0	237.0	38.00 ~ 1 227
肉鸡	0.400 0	0.100 0 ~ 1.200	20.00	1.300 ~ 80.00	89.00	8.400 ~ 760.0
蛋鸡	0.400 0	0.100 0 ~ 2.000	6.500	2.100 ~ 1 300	62.00	15.00 ~ 486.0
粪便类型	Ni		Pb		Zn	
	均值	范围	均值	范围	均值	范围
牛粪	4.400	0.200 0 ~ 28.00	3.800	0.100 0 ~ 92.00	119.0	9.600 ~ 691.0
猪粪	8.300	0.900 0 ~ 24.00	3.600	0.600 0 ~ 9.900	926.0	116.0 ~ 5 513
肉鸡	6.200	2.200 ~ 21.00	3.700	1.000 ~ 24.00	353.0	52.00 ~ 790.0
蛋鸡	7.000	2.500 ~ 11.00	3.200	1.400 ~ 15.00	471.0	120.0 ~ 789.0

1) 表中数据来源为 AROMIS 数据库

3.2 畜禽粪便还田后土壤重金属累积风险

我国畜禽粪便重金属含量水平相对较高,故连续施用畜禽粪便会向农田土壤中带入大量外源重金属元素,对土壤质量甚至作物品质产生负面影响.本文设置了土壤元素含量分别为我国土壤背景值25%分位值、中位值和75%分位值3个情景,取超标率较高的Cd、As、Cu和Zn这4个元素为研究对象,计算得到了不同情景下畜禽粪便还田的最大施用年限(表5).计算结果表明,Cd对应最大年限中最小值最低,且均低于0.3 a.由于Cd的生物毒性过高^[45],国家Cd相应土壤标准限值也处于较低水平.在严格的管控标准下,如果粪便中Cd含量过高,则

连续施用很容易造成土壤Cd含量的超标.畜禽粪便(尤其是猪粪)中Cu和Zn含量较高,故对应土壤中的累积速率也最高,在高度异常值出现时畜禽粪便的施用会造成土壤中Cu和Zn快速累积,最大施用年限最小值分别低于7 a和2 a,其中以Cu计的最大年限中位值最低.相对其他3个有毒元素,As最大施用年限中值最高,是其余元素中值的5.3~11.7倍;但最大年限的最小值范围为1.0~2.2 a,表明受高度异常值影响较大.综合以上分析结果,畜禽粪便还田后土壤中Cu元素的环境累积风险相对最大,若原始粪便中Cu含量过高,则不应再大量循环粪便还田.

表5 不同情景下畜禽粪便最大施用年限¹⁾/a

Table 5 The T_{MAX} values in different scenarios/a

元素	T_{MAX} -I		T_{MAX} -II		T_{MAX} -III	
	中值	最小值	中值	最小值	中值	最小值
Cd	55.0	0.3	47.8	0.2	38.7	0.2
As	540.2	2.2	407.1	1.6	248.8	1.0
Cu	46.2	7.5	38.5	7.0	29.8	6.4
Zn	62.6	2.0	55.5	1.8	46.6	1.5

1) T_{MAX} 的I、II、III分别表示土壤中元素初始含量取我国土壤背景值25%分位值、中位值和75%分位值时对应的最大施用年限;各元素风险筛选值取国家标准中最低值(GB 15618-2018); T_{MAX} 取中值和最小值分别对应畜禽粪便中元素含量取中值和最大值时情景

4 结论

(1)我国畜禽粪便中重金属元素含量分布范围较大,且均服从偏态分布;有毒元素Cd、As超标率较高,达到了10%以上;生态污染元素Cu和Zn超标率较高,在50%左右.

(2)畜禽粪便重金属含量存在地域差异,As和Cd含量山东省最高,Cu和Zn含量江西省最高;华东地区畜禽粪便重金属含量相对更高.

(3)不同来源粪便重金属含量有一定差异,猪粪中Cd、As、Hg、Cu、Zn和Ni共6种元素平均含量比牛、羊和家禽粪便高数倍;家禽粪便中Pb和Cr的平均含量最高.

(4)循环动物粪便还田会使有毒元素在土壤中累积,在大多数情况下Cd、Pb、Cr和As的累积速率处于较低水平.但当粪便本身含量较高时,有毒元素的累积速率会比较高.

(5)不同施肥情景下,畜禽粪便以各元素计的最大施用年限有较大差异,考虑到数据整体分布情况,以Cu计对应的最大施用年限最短.

参考文献:

[1] 环境保护部和国土资源部. 全国土壤污染状况调查公报 [EB/OL]. (2014-04-17) [2014]. http://www.ndrc.gov.cn/fzggz/ncjj/zhdt/201404/t20140418_607888.html.

[2] Kirkham M B. Cadmium in plants on polluted soils: Effects of soil factors, hyperaccumulation, and amendments [J].

Geoderma, 2006, **137**(1-2): 19-32.

[3] 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**(1-3): 205-219.

[4] Luo L, Ma Y B, Zhang S Z, et al. An inventory of trace element inputs to agricultural soils in China [J]. Journal of Environmental Management, 2009, **90**(8): 2524-2530.

[5] Dach J, Starmans D. Heavy metals balance in Polish and Dutch agronomy: Actual state and previsions for the future [J]. Agriculture Ecosystems & Environment, 2005, **107**(4): 309-316.

[6] Choudhary M, Panday S C, Meena V S, et al. Long-term effects of organic manure and inorganic fertilization on sustainability and chemical soil quality indicators of soybean-wheat cropping system in the indian mid-himalayas [J]. Agriculture, Ecosystems & Environment, 2018, **257**: 38-46.

[7] 黄小洋, 邵劲松, 马运涛. 施用猪粪有机肥对土壤环境质量的影响 [J]. 河南农业科学, 2017, **46**(11): 60-68.

Huang X Y, Shao J S, Ma Y T. Effects of the application of pig manure organic fertilizers on soil environment quality [J]. Journal of Henan Agricultural Sciences, 2017, **46**(11): 60-68.

[8] Whalen J K, Chang C, Clayton G W, et al. Cattle manure amendments can increase the pH of acid soils [J]. Soil Science Society of America Journal, 2000, **64**(3): 962-966.

[9] Xu Y, Yu W, Ma Q, et al. Accumulation of copper and zinc in soil and plant within ten-year application of different pig manure rates [J]. Plant Soil and Environment, 2013, **59**(11): 492-499.

[10] Formentini T A, Mallmann F J, Pinheiro A, et al. Copper and zinc accumulation and fractionation in a clayey Hapludox soil subject to long-term pig slurry application [J]. Science of the Total Environment, 2015, **536**: 831-839.

- [11] Zhou D M, Hao X Z, Wang Y J, *et al.* Copper and Zn uptake by radish and pakchoi as affected by application of livestock and poultry manures[J]. *Chemosphere*, 2005, **59**(2): 167-175.
- [12] Legros S, Doelsch E, Feder F, *et al.* Fate and behaviour of Cu and Zn from pig slurry spreading in a tropical water-soil-plant system[J]. *Agriculture Ecosystems & Environment*, 2013, **164**: 70-79.
- [13] Xiong X, Li Y X, Li W, *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.
- [14] Huang Q Q, Yu Y, Wan Y N, *et al.* Effects of continuous fertilization on bioavailability and fractionation of cadmium in soil and its uptake by rice (*Oryza sativa* L.) [J]. *Journal of Environmental Management*, 2018, **215**: 13-21.
- [15] Ogiyama S, Sakamoto K, Suzuki H, *et al.* Accumulation of zinc and copper in an arable field after animal manure application [J]. *Soil Science & Plant Nutrition*, 2005, **51**(6): 801-808.
- [16] Xu Y G, Yu W T, Ma Q, *et al.* Potential risk of cadmium in a soil-plant system as a result of long-term (10 years) pig manure application[J]. *Plant Soil and Environment*, 2015, **61**(8): 352-357.
- [17] 余垚, 朱丽娜, 郭天亮, 等. 我国含磷肥料中镉和砷土壤累积风险分析[J]. *农业环境科学学报*, 2018, **37**(7): 1326-1331.
Yu Y, Zhu L N, Guo T L, *et al.* Risk assessment of cadmium and arsenic in phosphate fertilizer [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, **37**(7): 1326-1331.
- [18] 彭丽, 孙勃岩, 王权, 等. 陕西杨凌规模化养殖场饲料及粪便中养分和重金属含量分析[J]. *西北农林科技大学学报(自然科学版)*, 2017, **45**(5): 123-129, 138.
Peng L, Sun B Y, Wang Q, *et al.* Contents of nutrients and heavy metals in feeds and manure at intensive livestock farms in Yangling, Shaanxi [J]. *Journal of Northwest A&F University (Natural Science Edition)*, 2017, **45**(5): 123-129, 138.
- [19] 黄娟, 任玉琴, 饶凤琴. 猪粪便中 8 种重金属元素的检测及对杭州地区的调查分析[J]. *畜牧与兽医*, 2018, **50**(4): 40-44.
Huang J, Ren Y Q, Rao F Q. Detection of eight heavy metal elements in swine excrement and analysis of their present situation in Hangzhou [J]. *Animal Husbandry & Veterinary Medicine*, 2018, **50**(4): 40-44.
- [20] 任玉琴, 黄娟, 饶凤琴, 等. 浙江省重点地区猪粪中重金属含量及安全施用评估[J]. *植物营养与肥料学报*, 2018, **24**(3): 703-711.
Ren Y Q, Huang J, Rao F Q, *et al.* Heavy metal contents in swine feces from key areas of Zhejiang Province and their risk evaluation for soil application[J]. *Plant Nutrition and Fertilizer Science*, 2018, **24**(3): 703-711.
- [21] 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 W X, Wen J, Xu W L, *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.
- [22] 茹淑华, 苏德纯, 张永志, 等. 河北省集约化养殖场畜禽粪便中重金属含量及变化特征[J]. *农业资源与环境学报*, 2016, **33**(6): 533-539.
Ru S H, Su D C, Zhang Y Z, *et al.* Contents and characteristics of heavy metals in the livestock and poultry manure from the large-scale farms in Hebei Province, China [J]. *Journal of Agricultural Resources and Environment*, 2016, **33**(6): 533-539.
- [23] 庞妍, 唐希望, 吉普辉, 等. 关中平原畜禽粪便重金属农用风险估算[J]. *中国环境科学*, 2015, **35**(12): 3824-3832.
Pang Y, Tang X W, Ji P H, *et al.* The agricultural pollution risk estimation of livestock manures on heavy metals in Guanzhong plain [J]. *China Environmental Science*, 2015, **35**(12): 3824-3832.
- [24] Sungur A, Soylak M, Yilmaz S, *et al.* Heavy metal mobility and potential availability in animal manure; using a sequential extraction procedure [J]. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 2016, **18**(3): 563-572.
- [25] Irshad M, Gul S, Eneji A E, *et al.* Extraction of heavy metals from manure and their bioavailability to spinach (*Spinacia Oleracea* L.) after composting [J]. *Journal of Plant Nutrition*, 2014, **37**(10): 1661-1675.
- [26] Lu D L, Wang L X, Yan B X, *et al.* Speciation of Cu and Zn during composting of pig manure amended with rock phosphate [J]. *Waste Management*, 2014, **34**(8): 1529-1536.
- [27] NY 525-2012, 有机肥料[S].
- [28] Verdonck O, Szmidi R A K. Compost specifications [J]. *Acta Horticulture*, 1998, **469**: 169-177.
- [29] GB 15618-2018, 土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准(试行)[S].
- [30] 中国环境监测总站. 中国土壤元素背景值[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1990.
- [31] 许梓荣, 王敏奇. 高剂量锌促进猪生长的机理探讨[J]. *畜牧兽医学报*, 2001, **32**(1): 11-17.
Xu Z R, Wang M Q. Approach of the mechanism of growth-promoting effect of pharmacological level of Zinc in pigs [J]. *Acta Veterinaria et Zootechnica Sinica*, 2001, **32**(1): 11-17.
- [32] 闫素梅, 郝永清, 史彬林, 等. 日粮锌水平对肉仔鸡组织锌浓度及其生产性能与免疫机能的影响[J]. *饲料工业*, 2002, **23**(12): 24-27.
Yan S M, Hao Y Q, Shi B L, *et al.* Effects of the different levels of dietary zinc on zinc concentrations of tissues and performance and immune functions in broilers [J]. *Feed Industry*, 2002, **23**(12): 24-27.
- [33] Li Y X, Li W, Wu J, *et al.* Contribution of additives Cu to its accumulation in pig feces: study in Beijing and Fuxin of China [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2007, **19**(5): 610-615.
- [34] 潘寻, 韩哲, 贲伟伟. 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 X, Han Z, Ben W W. 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.
- [35] 任顺荣, 邵玉翠, 王正祥. 利用畜禽废弃物生产的商品有机肥重金属含量分析[J]. *农业环境科学学报*, 2005, **24**(增刊): 216-218.
Ren S R, Shao Y C, Wang Z X. Analyze on heavy metals content of merchandise compost produced by animal wastes [J]. *Journal of Agro-Environmental Science*, 2005, **24**(S1): 216-218.
- [36] 朱建春, 李荣华, 张增强, 等. 陕西规模化猪场猪粪与饲料重金属含量研究[J]. *农业机械学报*, 2013, **44**(11): 98-104.
Zhu J C, Li R H, Zhang Z Q, *et al.* Heavy metal contents in pig

- manure and feeds under intensive farming and potential hazard on farmlands in Shaanxi Province, China [J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2013, **44**(11): 98-104.
- [37] Wang H, Dong Y H, Yang Y Y, *et al.* Changes in heavy metal contents in animal feeds and manures in an intensive animal production region of China [J]. Journal of Environmental Sciences, 2013, **25**(12): 2435-2442.
- [38] Yang X P, Li Q, Tang Z, *et al.* Heavy metal concentrations and arsenic speciation in animal manure composts in China [J]. Waste Management, 2017, **64**: 333.
- [39] McBride M B, Spiers G. Trace element content of selected fertilizers and dairy manures as determined by ICP-MS [J]. Communications in Soil Science and Plant Analysis, 2001, **32**(1-2): 139-156.
- [40] Li Y X, Chen T B. Concentrations of additive arsenic in Beijing pig feeds and the residues in pig manure [J]. Resources, Conservation and Recycling, 2005, **45**(4): 356-367.
- [41] Sager M. Trace and nutrient elements in manure, dung and compost samples in Austria [J]. Soil Biology and Biochemistry, 2007, **39**(6): 1383-1390.
- [42] 李书田, 刘荣乐. 国内外关于有机肥料中重金属安全限量标准的现状与分析 [J]. 农业环境科学学报, 2006, **25**(S1): 777-782.
- Li S T, Liu R L. Establishment and evaluation for maximum permissible concentrations of heavy metals in biosolid wastes as organic manure [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2006, **25**(S1): 777-782.
- [43] Huang L X, Yao L X, He Z H, *et al.* Roxarsone and its metabolites in chicken manure significantly enhance the uptake of As species by vegetables [J]. Chemosphere, 2014, **100**: 57-62.
- [44] Kupper T, Bürge D, Bachmann H J, *et al.* Heavy metals in source-separated compost and digestates [J]. Waste Management, 2014, **34**(5): 867-874.
- [45] Zhao F J, Ma Y B, Zhu Y G, *et al.* Soil contamination in China: current status and mitigation strategies [J]. Environmental Science & Technology, 2015, **49**(2): 750-759.



CONTENTS

Influencing Factors of Long-term Variations on Gridded PM _{2.5} of Typical Regions in China Based on GAM Model	NAN Yang, ZHANG Qian-qian, ZHANG Bi-hui (499)
Gridded Atmospheric Emission Inventory of PCDD/Fs in China	CHEN Lu-lu, HUANG Tao, CHEN Kai-jie, et al. (510)
Spatio-Temporal Variations and Source Apportionment of Carbonaceous Species in PM _{2.5} Across Multiple Sampling Locations in the Chengdu Plain	SHI Fang-tian, LUO Bin, ZHANG Wei, et al. (520)
Diurnal Variations and Source Apportionment of Water-soluble Ions in PM _{2.5} During Winter in Nanjing Jiangbei New Area	QIU Chen-chen, YU Xing-na, DING Cheng, et al. (529)
Characterization, Seasonal Variation, and Source Apportionments of Particulate Amines (PM _{2.5}) in Northern Suburb of Nanjing	LI Xu-jie, SHI Xiao-wen, MA Yan, et al. (537)
Pollution Characteristics and Source Apportionment of <i>n</i> -Alkanes and PAHs in Summertime PM _{2.5} at Background Site of Yangtze River Delta	XUE Guo-yan, WANG Ge-hui, WU Can, et al. (554)
Source Apportionment and Health Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in PM _{2.5} in Changchun City, Autumn of 2017	ZHANG Yi-xuan, CAO Fang, ZHENG Han, et al. (564)
Heavy Pollution Characteristics and Assessment of PM _{2.5} Predicted Model Results in Beijing-Tianjin-Hebei Region and Surrounding Areas During November 23 to December 4, 2018	ZHU Yuan-yuan, GAO Yu-xiao, CHAI Wen-xuan, et al. (574)
Analysis of Characteristics and Meteorological Influence Factors of Ozone Pollution in Henan Province	QI Yan-jie, YU Shi-jie, YANG Jian, et al. (587)
Spatio-Temporal Distribution and Variation Characteristics of Aerosol Optical Properties in Henan Province	ZHANG Rui-fang, YU Xing-na (600)
Analysis of Water Soluble Organic Aerosol in Spring PM _{2.5} with Soot Particle Aerosol Mass Spectrometry (SP-AMS)	HUANG Wen-qian, CHEN Yan-tong, LI Xu-dong, et al. (609)
Temporal Evolution and Main Influencing Factors of Black Carbon Aerosol in Nanjing	YANG Xiao-min, SHI Shuang-shuang, ZHANG Chen, et al. (620)
Pollution Characteristics and Ozone Formation Potential of Ambient Volatile Organic Compounds(VOCs) in Summer and Autumn in Different Functional Zones of Lianyungang, China	QIAO Yue-zhen, CHEN Feng, LI Hui-peng, et al. (630)
Operation and Maintenance of Cost-Effective Volatile Organic Compounds Abatement Alternatives	QIANG Ning, SHI Tian-zhe, MIAO Hai-chao (638)
Pollution and Deposition Characteristics of Precipitation and Its Source Apportionment in Xi'an City	DING Cheng, YU Xing-na, HOU Si-yu (647)
Bacterial Diversity and Community Structure Antibiotic-resistant Bacteria in Bioaerosol of Animal Farms	SHA Yun-fei, SUN Xing-bin, XIN Wen-peng, et al. (656)
Vehicle Emission Inventory and Scenario Analysis in Liaoning from 2000 to 2030	JIN Jia-xin, SUN Shi-da, WANG Peng, et al. (665)
VOCs Emission Characteristics of DPF Regeneration in National VI Diesel Engine	QIAN Feng, XUE Chang-xin, XU Xiao-wei, et al. (674)
Characteristics and Significance of Stable Isotopes and Hydrochemistry in Surface Water and Groundwater in Nanxiaohogou Basin	GUO Ya-wen, TIAN Fu-qiang, HU Hong-chang, et al. (682)
Spatio-Temporal Distribution and Risk Assessment of Heavy Metals in Middle and Lower Reaches of Le'an River	YU Yang, LÜ Ya-ning, WANG Wei-jie, et al. (691)
Spatio-temporal Evolution and Relationship of Water Environment Quality and Phytoplankton Community in Wenyu River	ZHU Li-ying, CHEN Yuan-yuan, LIU Jing, et al. (702)
High-Frequency Dynamics of Water Quality and Phytoplankton Community in Inflowing River Mouth of Xin'anjiang Reservoir, China	DA Wen-yi, ZHU Guang-wei, LI Yun-xiang, et al. (713)
Phosphorus Storage Capacity and Loss Risk in Coastal Reed Wetland Surrounding Bohai Sea	SONG Jia-wei, XU Gang, ZHANG Yang, et al. (728)
Spatio-Temporal Variation of Release Flux of Sediment Nitrogen and Phosphorus in High-Risk Period of Algal Bloom in Lake Erhai	LIU Si-ru, ZHAO Ji-dong, XIAO Shang-bin, et al. (734)
Fluorescence Characteristics and Source Analysis of DOM in Snowfall of Xi'an	YANG Yi, HAN Li-yuan, LIU Huan-wu, et al. (743)
Performance Assessment of Permeable Interlocking Concrete Pavement Facility Structure	ZHANG Jia-wei, LIU Yong, JIN Jian-rong, et al. (750)
Photocatalytic Degradation of Rhodamine B with Micro-SiC/Graphene Composite Under Visible Light Irradiation	ZHU Hong-qing, YANG Bing, WEI Shi-qiang, et al. (756)
Removal of BPA and EE2 from Water by Mn-Fe Embedded in Acicular Mullite	ZHOU Qiu-hong, LONG Tian-yu, HE Jing, et al. (763)
Fabrication of La-MHTC Composites for Phosphate Removal; Adsorption Behavior and Mechanism	SONG Xiao-bao, HE Shi-ying, FENG Yan-fang, et al. (773)
Adsorption of Low-Concentration Phosphorus from Water by Composite Metal Modified Biochar	SUN Ting-ting, GAO Fei, LIN Li, et al. (784)
Phosphate Adsorption from Water on CaO ₂ -loaded Magnetic Diatomite	XU Chu-tian, LI Da-peng, ZHANG Shuai, et al. (792)
Phosphorus Forms and Release Risk of Sediments in Urban Sewage Treatment Plant Effluent and Receiving Stream Reach	TANG Ning, LI Ru-zhong, WANG Yu-qing, et al. (801)
Purification Characteristics of Urban Tail Water from Sewage Treatment Plant by Biofilm Ecological Floating Bed	ZHAO Zhi-rui, ZHANG Jia-yao, LI Duo, et al. (809)
Removal Performance of Antibiotic Resistance Genes and Heavy Metal Resistance Genes in Municipal Wastewater by Magnetic-Coagulation Process	YU Wen-chao, ZHENG Li-bing, WEI Yuan-song, et al. (815)
Effect of Tetracycline Antibiotic on Abundance and Transcriptional Expression Level of Tetracycline Resistance Genes in Activated Sludge	RUAN Xiao-hui, QIAN Ya-jie, XUE Gang, et al. (823)
Denitrification Process and N ₂ O Production Characteristics of Heterotrophic Nitrifying Bacterium <i>Pseudomonas aeruginosa</i> YL	YANG Lei, CUI Shen, REN Yong-xiang, et al. (831)
Environmental Factors Influence and Microbial Community Structure Analysis of Entrapped Anaerobic Ammonium Oxidizing Bacteria	WANG Xiao-tong, YANG Hong, SU Yang, et al. (839)
Research on Denitrification Performance of Enhanced Secondary Effluent by Embedded Denitrification Filler and Pilot Application	ZHOU Ya-kun, YANG Hong, WANG Shao-lun, et al. (849)
Temporal Anaerobic Effect on Aerobic Granular Sludge with Intermittent Influent-Intermittent Aeration	ZHANG Jie, WANG Yu-ying, LI Dong, et al. (856)
Simultaneous Short-Cut Nitrification-Denitrification Phosphorus Removal Granules Induced by Phosphorus Removal Granules	LI Dong, LIU Bo, WANG Wen-qi, et al. (867)
Spatial Distribution Characteristics and Pollution Assessment of Heavy Metals on Farmland of Geochemical Anomaly Area in Southwest Guangxi	WANG Fo-peng, XIAO Nai-chuan, ZHOU Lang, et al. (876)
Evaluation and Source of Heavy Metal Pollution in Surface Soil of Qinghai-Tibet Plateau	YANG An, WANG Yi-han, HU Jian, et al. (886)
Characteristics and Factors of Soil Enzyme Activity for Different Plant Communities in Yellow River Delta	MO Xue, CHEN Fei-jie, YOU Chong, et al. (895)
Effects of Management Measures on Soil Water-soluble Carbon and Nitrogen and Their Three-Dimensional Fluorescence Characteristics of <i>Pinus tabulaeformis</i> Plantations on Loess Plateau	SONG Ya-hui, ZHANG Jiao-xiang, LIU Hong-fei, et al. (905)
Effects of Biochar Input on Changes of Available Nutrient Elements in Riparian Soils with Different Landuse Types	ZHOU Hui-hua, YUAN Xu-yin, XIONG Yu-ting, et al. (914)
Effect of Applying Hydrochar for Reduction of Ammonia Volatilization and Mechanisms in Paddy Soil	YU Shan, XUE Li-hong, HUA Yun, et al. (922)
Effects of Mycorrhizal Fungi on Nitrification and Denitrification in the Rhizospheric Soil of Aquatic Plants and Its Microbial Mechanism	LIU Duo, WANG Lei, CAO Zhan-bo, et al. (932)
Comparison of Floating Chamber and Diffusion Model Methods for Measuring Methane Emissions from Inland Fish-Aquaculture Ponds	HU Tao, HUANG Jian, DING Ying, et al. (941)
Simultaneous Quantitative Detection of Thirteen Common Antibiotics in Leafy Vegetables by Ultra-High Performance Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry	CHEN Qian, LIU Yang, XIAO Li-jun, et al. (952)
Accumulation and Translocation of Cd in <i>Brassica rapa</i> Under the Influence of Selenium	YU Yao, LUO Li-yun, LIU Zhe, et al. (962)
Tolerance Mechanism and Cadmium Enrichment Abilities in Two <i>Brassica napus</i> L. Cultivars	BIAN Jian-lin, GUO Jun-mei, WANG Xue-dong, et al. (970)
Enhanced Phytoextraction of Cadmium Contaminated Soil by <i>Trifolium Repens</i> with Biodegradable Chelate GLDA	HE Yu-long, YU Jiang, XIE Shi-qian, et al. (979)
Heavy Metal Contents in Animal Manure in China and the Related Soil Accumulation Risks	MU Hong-yu, ZHUANG Zhong, LI Yan-ming, et al. (986)
Microbial Community Succession in Industrial Composting with Livestock Manure and Peach Branches and Relations with Environmental Factors	CAI Han-bing, FENG Wen-wen, DONG Yong-hua, et al. (997)
Degradation Characteristics of Antibiotics During Composting of Four Types of Feces	ZHU Wei-jing, ZHU Feng-xiang, WANG Wei-ping, et al. (1005)