

施污泥土壤中铜的形态分布及其生物有效性^①

李云^{1,2}, 曹慧², 孙波^{1*}

(1 中国科学院土壤环境与污染修复重点实验室(南京土壤研究所), 南京 210008;

2 南京农业大学农业部农业环境微生物工程重点开放实验室, 南京 210095)

Speciation and Bioavailability of Copper in Sludge-Amended Soil

LI Yun^{1,2}, CAO Hui², SUN Bo¹

(1 Key Laboratory of Soil Environment and Pollution Remediation, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China;

2 Key Laboratory of Microbiological Engineering of Agricultural Environment, MOA, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China)

摘要: 利用蔬菜盆栽试验研究了黄棕壤(pH 6.2)和红壤(pH 4.3)中施用污泥对土壤中Cu转化和蔬菜吸收的影响。施用污泥初期提高了土壤溶液的pH, 但种植蔬菜后, 降低了土壤溶液的pH, 其中黄棕壤溶液pH的下降更大; 施用污泥和种植蔬菜提高了土壤溶液的NO₃⁻-N含量, 黄棕壤溶液中NO₃⁻-N含量的增幅高于红壤。施用污泥增加了土壤溶液中Cu的含量, 特别是在酸性更强的红壤中影响更大; 施用污泥的红壤中主要增加了冰醋酸溶解态Cu的比例, 而黄棕壤中主要增加了铁锰氧化物结合态Cu的比例; 施用污泥促进了蔬菜的生长, 但对蔬菜植株中Cu含量的影响较小。土壤pH是影响污泥重金属在土壤中转化和植物吸收的主要因素, 在酸性更强的红壤中施用污泥导致污泥中Cu更多地转化为植物有效性Cu, 具有更高的环境风险。

关键词: 铜; 污泥; 形态分布; 生物有效性; 黄棕壤; 红壤

中图分类号: S181; X703

土壤中Cu的富集或矿化^[1], 以及冶炼、采矿、施肥等人为影响均可引起土壤Cu污染^[2-3]。农田施用污泥可以利用其中的养分资源^[3]; 但污泥中所含的重金属也可能引起土壤重金属污染^[4-5]。污泥中含有大量的有机物质以及添加污泥后土壤pH的变化, 影响了重金属在土壤中的迁移转化, 而且在不同土壤类型中的反应也有差异。土壤pH、有机质以及矿质胶体等因素影响了土壤Cu的形态及其生物有效性^[6-8]。土壤中的有机物质影响了土壤中Cu的释放^[9-10]; 土壤pH降低, 可以影响氧化物对Cu的专性吸附, 从而增加土壤水溶性及交换性Cu含量^[11]。因此, 在农业上合理利用污泥需要研究不同污泥中重金属的形态分布^[12-14], 确定污泥重金属在不同土壤条件下的迁移转化规律^[15], 评价其作物环境风险^[16]。本文针对黄棕壤和红壤, 利用盆栽试验, 结合微型原位土壤溶液取样器和重金属连续提取法研

究施用污泥后土壤中Cu的形态变化及其对土壤肥力的影响, 评价污泥Cu对蔬菜的有效性, 为合理利用污泥提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 供试土壤和污泥

供试土壤为黄棕壤和红壤, 分别采自江苏省南京市栖霞区摄山乡和江西省鹰潭市中国科学院红壤生态试验站, 土壤母质为下蜀黄土和第四纪红黏土。采样时间为2000年3月, 土壤的基本化学性质见表1。供试污泥为苏州市污水处理厂的新鲜污泥, 其全N为3.207 g/kg, 全P为1.399 g/kg, 全K为1.152 g/kg, 有效N为2839.6 mg/kg, 有效P为400.8 mg/kg, 有效K为798 mg/kg, 全Cu为5065.2 mg/kg。

①基金项目: 中国科学院知识创新工程重要方向项目(KSCX2-YW-N-038)和农业部公益性行业科研专项(200903015-03)资助。

* 通讯作者(bsun@issas.ac.cn)

作者简介: 李云(1980—), 女, 陕西长武人, 博士研究生, 主要从事土壤微生物分子生态学研究。E-mail: wya312@yahoo.com.cn

表1 供试土壤的基本理化性质

土壤类型	pH	有机质 (g/kg)	CEC (cmol/kg)	机械组成 (%)			
				2 ~ 0.2 mm	0.2 ~ 0.002 mm	0.02 ~ 0.002 mm	<0.002 mm
红壤	4.27	6.84	11.2	7.1	23.8	30.3	38.8
黄棕壤	6.15	9.21	18.4	2.4	30.5	39.6	27.5

1.2 盆栽试验和样品采集

盆栽试验在中国科学院南京土壤研究所进行。设置3个施用水平(干污泥): 0、20和40 g/kg, 同时加入0.025 g/kg的K₂SO₄作基肥, 红壤的处理编号分别为R0、R20、R40, 黄棕壤的处理编号分别为Y0、Y20、Y40。每个处理均设5次重复。供试植物为小白菜(*Brassica chinensis* L.), 2000年5月28日播种, 7月3日收获。每盆中央交叉安装2支土壤溶液取样器(Rhizosphere Research Products, Wageningen, The Netherlands), 在播种前和收获后分2次采集土壤溶液, 每次采集溶液的前一天将土壤含水量调节为田间持水量的70%。收获后采集土壤样品, 风干后进行土壤重金属的连续分级。收获后采集植物样品, 用蒸馏水洗净, 一部分鲜样用于NO₃⁻-N测定, 另一部分80℃烘干测定重金属含量。

1.3 样品分析

土壤pH采用电位法测定, 土壤溶液中NO₃⁻-N用荷兰SKALAR连续流动分析仪测定, 土壤、水溶液和植物重金属的测定用ICP光谱测定^[17]。土壤中重金属分析采用国家土壤标准样品进行质量控制。利用连续浸提方法^[18]分析3个形态的Cu含量: HOAc(冰醋酸)溶解态、铁锰氧化物结合态(可还原态)、有机质和硫化

物结合态(可氧化态)。

2 结果与分析

2.1 施用污泥对土壤溶液pH和硝态氮含量的影响

表2表明, 与不施污泥处理相比, 施用20 g/kg和40 g/kg污泥后土壤溶液pH迅速增加, 红壤溶液pH分别提高了0.60和1.44个单位, 黄棕壤溶液pH分别提高了0.91和1.05个单位。与施肥播种期相比, 在蔬菜收获后土壤pH明显降低, 收获期3种施肥处理中红壤溶液pH平均降低了0.67个单位, 而黄棕壤的pH值平均降低了1.12个单位。说明施用污泥导致土壤酸化, 这一方面与污泥中有机物质分解产生有机酸有关, 另一方面与污泥有机N在土壤中的矿化和硝化作用有关^[19]。

虽然污泥施用量与土壤溶液中NO₃⁻-N含量之间没有显著相关性, 在施肥播种期, 红壤和黄棕壤溶液pH与NO₃⁻-N间具有显著线性相关性, 相关系数分别为-0.774和-0.695, 但在收获期pH与NO₃⁻-N间没有相关性, 这与作物吸收有关。在施用污泥处理中, 收获期土壤溶液NO₃⁻-N含量显著高于施肥播种期; 但在酸性较弱的黄棕壤中, 土壤溶液NO₃⁻-N含量的增幅并不比酸性强的红壤中更大, 说明硝化作用同时受到土壤pH和植物吸收的影响。

表2 红壤和黄棕壤施用污泥后土壤pH和土壤溶液NO₃⁻-N含量的变化

处理编号	施肥播种期土壤溶液		收获期土壤溶液	
	pH	NO ₃ ⁻ -N (mg/L)	pH	NO ₃ ⁻ -N (mg/L)
R0	4.55 ± 0.05	16.57 ± 1.52	4.27 ± 0.03	23.90 ± 3.65
R20	5.15 ± 0.39	1.89 ± 1.12	4.70 ± 0.09	16.42 ± 5.67
R40	5.99 ± 0.20	1.57 ± 1.29	4.70 ± 0.25	53.63 ± 32.77
Y0	6.31 ± 0.12	3.41 ± 1.24	6.16 ± 0.10	2.83 ± 0.35
Y20	7.22 ± 0.12	1.79 ± 0.64	5.50 ± 0.19	22.69 ± 2.25
Y40	7.36 ± 0.19	1.08 ± 0.23	5.84 ± 0.20	40.70 ± 8.08

2.2 施用污泥对土壤溶液铜含量的影响

在施肥播种期和收获期, 土壤溶液中全Cu含量随污泥施用量的增加而增加; 在施用污泥的处理中, 收获期土壤溶液中全Cu含量显著高于施肥播种期(图

1)。在施肥播种期, 不施用污泥的红壤和黄棕壤溶液中全Cu含量分别为2.51 mg/kg和1.04 mg/kg, 施用20 g/kg和40 g/kg污泥后, 红壤溶液中全Cu含量分别增加了7.09和9.92倍, 而黄棕壤溶液中全Cu含量分

别增加了 3.89 和 10.8 倍。在收获期,不施用污泥的红壤和黄棕壤溶液中全 Cu 含量分别为 0.79 mg/kg 和 0.54 mg/kg,施用 20 g/kg 和 40 g/kg 污泥的处理中,红壤溶液中全 Cu 含量分别增加了 41.1 和 159 倍,而黄棕壤溶液中全 Cu 含量分别增加了 30.8 和 73.1 倍。

在酸性强的红壤中,施用污泥后导致的土壤溶液全 Cu 含量的增幅度高于酸性弱的黄棕壤,说明酸性条件促进了污泥中 Cu 的溶解和解吸,增加了溶液中全 Cu 的含量。收获期土壤溶液中全 Cu 含量比施肥播种期高,说明在盆栽试验期间,污泥中的 Cu 持续溶解和解吸,而酸性条件促进了这一过程。

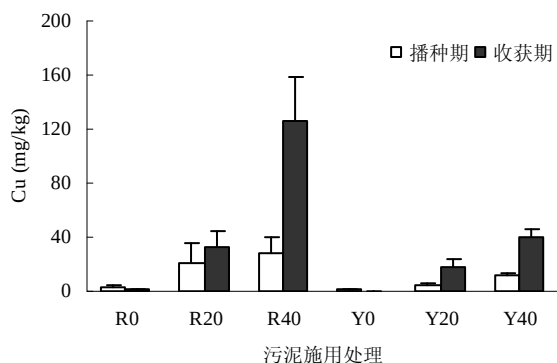


图 1 红壤和黄棕壤施用污泥后土壤溶液全 Cu 含量的变化

2.3 施用污泥对土壤铜形态分布的影响

在收获期,与不施污泥处理相比,施用 20 g/kg 污泥的红壤中,土壤 HOAc 溶解态、铁锰氧化物结合态(可还原态)以及有机质和硫化物结合态(可氧化态) Cu 的含量分别增加了 2.46、1.56 和 1.02 倍,而在施用 20 g/kg 污泥的黄棕壤中则分别增加了 3.36、6.79 和 1.45 倍(图 2)。与不施污泥处理相比,施用 40 g/kg 污泥的红壤中,3 种形态 Cu 的含量分别增加了 6.56、3.97 和 2.34 倍,而在施用 40 g/kg 污泥的黄棕壤中,3 种形态 Cu 的含量分别增加了 8.93、11.36 和 2.30 倍。

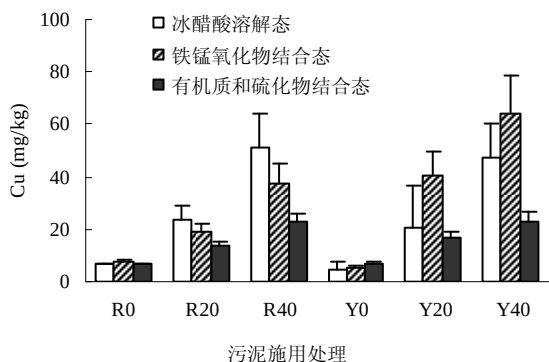


图 2 施用污泥的红壤和黄棕壤中 Cu 的形态分布

施用污泥后影响了土壤中不同形态 Cu 的比例^[20-21]。施用污泥后,红壤中 Cu 的形态以 HOAc 溶解态最高,铁锰氧化物结合态次之,可氧化态最低;黄棕壤中 Cu 的形态以铁锰氧化物结合态最高,可氧化态最低。施用污泥后,红壤中 HOAc 溶解态 Cu 的含量高于黄棕壤,而黄棕壤铁锰氧化物结合态 Cu 的含量高于红壤,说明强酸性条件促进了生物有效态 Cu 组分含量的增加。

2.4 施用污泥对蔬菜生长及其铜含量的影响

施用污泥后增加了土壤中养分的含量,促进了蔬菜的生长。施用 20 g/kg 和 40 g/kg 污泥后,红壤中盆栽蔬菜植株的平均生物量鲜重由对照的 0.16 g 分别增加到 5.67 g 和 6.99 g,而黄棕壤中则由对照的 5.89 g 分别增加到 64.34 g 和 84.93 g。

总体上,红壤中种植的蔬菜植株中 Cu 含量显著高于黄棕壤。施用污泥后,红壤中种植的蔬菜植株中 Cu 的含量没有显著差异;黄棕壤中有显著增加,但不同污泥施用量处理间差异不显著(图 3)。两种土壤上种植的蔬菜植株中 Cu 含量的变化与土壤溶液 pH 的变化趋势相反,说明酸性条件可能在一定程度上促进了 Cu 在蔬菜中的积累。

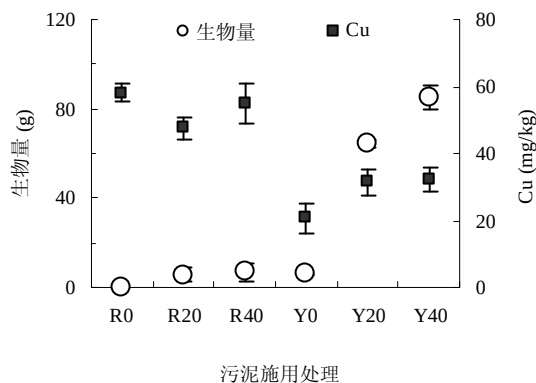


图 3 施用污泥对蔬菜生物量和作物体中 Cu 含量的影响

3 结论

利用盆栽试验对红壤和黄棕壤施用污泥后 Cu 的形态分布及其对蔬菜作物有效性的研究表明,施用污泥和种植蔬菜降低了土壤溶液 pH,提高了 NO_3^- -N 的含量;施用污泥增加了土壤溶液中 Cu 的含量,特别是在酸性更强的红壤中影响更大;施用污泥的红壤中主要增加了 HOAc 溶解态 Cu 的比例,而黄棕壤中主要增加了铁锰氧化物结合态 Cu 的比例;施用污泥促进了蔬菜的生长,但对蔬菜植株中 Cu 含量的影响较小。总体上与酸性较弱的黄棕壤相比,在酸性较强的红壤中施用

污泥导致污泥中Cu更多地转化为植物有效性Cu, 具有更高的环境风险。

致谢: 感谢中国科学院南京土壤研究所骆永明研究员和乔显亮博士提供了试验污泥和污泥基本数据。

参考文献:

- [1] Lepp NW. Effects of heavy metal pollution on plants. Vol. 2: Metals in the Environment. London and New Jersey: Applied Science Publishers, 1981
- [2] McGrath SPA, Chaudri M, Giller KE. Long-term effects of metals in sewage sludge on soils, microorganisms and plants. *Journal of Industrial Microbiology*, 1995, 14: 94–104
- [3] Smith SR. Agricultural Recycling of Sewage Sludge and the Environment. Wallingford: CAB International, 1996
- [4] Hernández T, Moreno JL, Costa F. Influence of sewage sludge application on crop yields and heavy metal availability. *Soil Science and Plant Nutrition*, 1991, 37: 201–210
- [5] Alloway BJ, Jackson AP. The behavior of heavy metals in sewage sludge-amended soils. *Science of the Total Environment*, 1991, 100: 151–176
- [6] Korboulewsky N, Dupouyet S, Bonin G. Environmental risks of applying sewage sludge compost to vineyards: carbon, heavy metals, nitrogen, and phosphorus accumulation. *Journal of Environmental Quality*, 2002, 31: 1522–1527
- [7] Lake DL, Kirk PWW, Lester JN. Fractionation, characterization, and speciation of heavy metals in sewage sludge and sludge-amended soils: A review. *Journal of Environmental Quality*, 1984, 13: 175–183
- [8] Lombi E, Zhao FJ, Zhang GY, Sun B, Fitz W, Zhang H, McGrath SP. In situ fixation of metals in soils using bauxite residue: Chemical assessment. *Environmental Pollution*, 2002, 118: 435–443
- [9] McBride MB. Reactions controlling heavy metal solubility in soils. *Advanced Soil Science*, 1989, 10: 1–57
- [10] Dang VBH, Doan HD, Dang-Vu T, Lohi A. Equilibrium and kinetics of biosorption of cadmium(II) and copper(II) ions by wheat straw. *Bioresource Technology*, 2009, 100(1): 211–219
- [11] 陈怀满. 土壤—植物系统中的重金属污染. 北京: 科学出版社, 1996
- [12] Petruzzelli G, Ottaviani M, Lubrano L, Veschetti E. Characterization of heavy metal mobile species in sewage sludge for agricultural utilization. *Agrochimica*, 1994, 38: 277–284
- [13] Zufiaurre R, Olivar A, Chamorro P, Nerín C, Callizo A. Speciation of metals in sewage sludge for agricultural uses. *Analyst.*, 1998, 123: 255–259
- [14] Cai QY, Mo CH, Wu QT, Zeng QY, Katsoyiannis A. Concentration and speciation of heavy metals in six different sewage sludge-composts. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 147(3): 1063–1072
- [15] Lin KL, Chen BY. Dose–mortality assessment upon reuse and recycling of industrial sludge. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 148(1/2): 326–333
- [16] Zheljazkov VD, Phil RW. Phytoavailability and fractionation of copper, manganese, and zinc in soil following application of two composts to four crops. *Environmental Pollution*, 2004, 131: 187–195
- [17] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法. 北京: 中国农业科技出版社, 1999
- [18] Luo YM, Christie P. Choice of extraction technique for soil reducible trace metals determines the subsequent oxidisable metal fraction in sequential extraction schemes. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 1998, 72(1): 59–75
- [19] Atchley SH, Clark JB. Variability of temperature, pH, and moisture in aerobic composting process. *Applied Environmental Microbiology*, 1979, 38: 1040–1044
- [20] Chang AC, Page AL, Warneke JE, Grurevic E. Sequential extraction of soil heavy metals following a sludge application. *Journal of Environmental Quality*, 1984, 13: 33–38
- [21] Luo YM, Christie P. Bioavailability of copper and zinc in soils treated with alkaline stabilized sewage sludges. *Journal of Environmental Quality*, 1998, 27(2): 335–342