

污泥堆肥对黄土-小麦系统中镉生物有效性的影响^①

高卓, 李舒琦, 武文飞, 王厚成, 胡亚虎, 南忠仁*

(兰州大学资源环境学院, 兰州 730000)

摘要: 将城市污泥施加于干旱区黄土中, 进行小麦盆栽试验, 用 Tessier 连续提取法对土壤镉(Cd)的形态分布进行分析, 同时研究了污泥堆肥对小麦各部位 Cd 含量及 Cd 赋存形态的影响。主要得到以下结论: 随 Cd 胁迫水平的升高, 不施加污泥的对照中小麦各部位生物量无显著变化, 而施加污泥的处理下的小麦根、茎叶、颖壳及籽粒均表现出生物量先增大后减小的趋势。施加不同配比污泥的土壤中, 小麦各部位 Cd 含量均随 Cd 胁迫浓度的升高而升高, 各部位相较, 根>茎叶>壳>籽粒; 随着 Cd 处理水平的增大, Cd 活性增强, 对作物的潜在危害增大; 施加污泥后残渣态和有机结合态的分配系数显著增高, 碳酸盐结合态降低, 污泥的施用增加了不可利用态 Cd 的含量; 无论施加污泥与否, Cd 的总再分配系数均随着 Cd 胁迫水平的增加呈递增趋势, 而结合强度系数呈递减趋势; 施加污泥后 Cd 的总分配系数变小, 结合强度系数变大, 说明施加污泥降低了 Cd 的活性。施加污泥处理下, 小麦各部位对 Cd 吸收的主要贡献形态为可交换态。

关键词: 重金属; 形态; 堆肥; 小麦; 有效性

中图分类号: X171.5 **文献标识码:** A

污泥的处置目标是实现其稳定无害化和资源利用化。城市污泥中 N、P、K 及有机物等含量明显高于厩肥, 矿化速度也优于普通厩肥, 更利于当季作物的生长^[1-2]。污泥堆肥能改变土壤性质及在土壤固相-液相各组分之间重金属的分配, 从而降低土壤重金属的生物有效性, 减少植物对重金属的吸收^[3], 因而污泥堆肥土地利用可以使其得到有效的处理处置。但污泥堆肥引入的有机污染物、病原体、重金属等会造成环境污染和生态恶化。污泥中携带的重金属, 可对土壤造成永久污染。Cd 可在作物体内富集, 通过食物链进入人体, 与人体中羟基、氨基、巯基的蛋白质分子结合, 能使许多酶系统受到抑制, 从而影响肝、肾器官中酶系统的正常功能^[4]。所以农田土壤 Cd 污染逐渐受到人们的广泛关注。

污泥是一种由有机物质残片、细菌菌体、无机颗粒、胶体等组成的极其复杂的非均质体^[5], 其本身所含的重金属在土壤中的环境化学行为随污泥的降解会发生较大变化, 并且污泥通过改变土壤 pH 和有机质含量而改变土壤中 Cd 的生物有效性^[6], 而 Cd

形态与其生物有效性直接相关, 即与 Cd 被生物体利用的实际程度密切相关。有研究表明污泥的施用可促使土壤 Cd 生物有效态含量的增加^[7], 对 Cd 的残渣态有显著影响^[8]。深入研究污泥的施用对 Cd 形态分配的影响, 对预测 Cd 在土壤中的长期变化规律及环境影响风险评价具有重要的意义。

我国干旱区总面积 200 多万 km², 约占全国总面积的 1/4, 干旱区灰钙土耕作区是西北地区粮食最重要的生产基地。灰钙土活性差、有机物匮乏, 影响作物产量及品质。而污泥堆肥能明显改良灰钙土特性并供给植物养分。据统计, 中国有 1/6 ~ 1/5 的耕地已经受到重金属污染, 造成经济损失达 200 亿元, 其中 Cd 污染土地中所占比例最大^[9]。因此, 农田土壤 Cd 污染逐渐受到人们的广泛关注^[10]。小麦作为西北地区最主要的粮食作物, 富集积累 Cd 的能力较强, Cd 积累导致小麦品质下降, 通过食物链危害人类的生命安全^[11]。目前, 干旱区黄土中施用污泥堆肥及 Cd 胁迫对 Cd 的赋存形态及再分配的影响的研究相对较少。本文以小麦为材料, 通过采用室外盆栽试验

基金项目: 国家自然科学基金项目(NSFC51178209, NSFC91025015), 兰州大学中央高校基本科研业务费专项资金项目(lzujbky-2014-279, lzujbky-2014-208, lzujbky-2016-261)资助。

* 通讯作者(lzunan@163.com)

作者简介: 高卓(1993—), 女, 甘肃天水人, 硕士研究生, 主要研究方向为环境污染机理与控制修复。E-mail: gaohz15@lzu.edu.cn

模拟研究外源 Cd 胁迫下污泥堆肥对小麦各部位 Cd 含量及 Cd 赋存形态的影响。以期为阐释干旱区黄土重金属污染过程及风险评价与控制提供科学依据,为污泥资源的开发利用开辟新的途径。

1 材料与方法

1.1 供试材料

供试土壤采自兰州市榆中县,供试土壤的 pH 为 8.85,EC 为 896 $\mu\text{S}/\text{cm}$,有机质含量为 15.4 g/kg,Cd 背景含量为 0.116 mg/kg。土壤过 10 mm 筛备用。供试污泥采自兰州市七里河污水处理厂(A²O 工艺),熟化污泥是将质量比为 8:1 的生污泥与粉碎后的玉米秸秆混匀,堆肥 30 d 后制成。熟污泥的基本理化性质为 pH 7.28,EC 3 999 $\mu\text{S}/\text{cm}$,有机质含量 298 g/kg,Cd 背景含量 1.66 mg/kg。

供试小麦(*Triticum aestivum* L.)种子购自甘肃省农业科学院。

1.2 试验设计

根据对研究区黄土中 Cd 污染水平的长期定位观测,将 Cd 的污染水平共设置 9 个梯度(表 1),其中 Cd 以 Cd(NO₃)₂·4H₂O 水溶液的形式加入土壤,混合均匀后进行老化,期间将土壤水分保持在田间持水量的 50%,保持 2 个月后按当地农作制度播入小麦种子。熟化污泥设置了不施加(0%)和施加(3%)两个处理,污泥与黄土混匀后装盆,每盆黄土与熟化污泥的总重量为 8.0 kg。试验共 18 个处理,每个处理重复 3 次,共 54 盆。待幼苗生长 7 d 后间苗,留取 10 棵小麦幼苗,期间将土壤水分保持在田间持水量的 60%。120 d 后同时采集土壤和植物样品,土壤样品风干过 2 mm 筛后装入自封袋备用,植物清洗干净后分为根、茎叶、颖壳和籽粒 4 部分,然后分别装入信封于 105 杀青 2 h,75 °C 烘干至恒重后粉碎备用。

表 1 供试土壤 Cd 的施加水平
Table 1 Concentrations of Cd added in tested soil

处理	CK	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8
Cd 含量(mg/kg)	0	0.4	0.8	1.6	2.4	4.4	6.8	9.0	12.0

1.3 样品分析

土壤理化指标采用土壤农化常规分析方法测定^[12]。土壤 Cd 含量采用 HNO₃-HClO₄-HF 三酸法消解;植物样品采用 HNO₃-HClO₄ 混合酸法消解;土壤中 Cd 的形态采用 Tessier 五步连续提取法^[13]。消解液和提取液中 Cd 的含量采用原子吸收光谱仪(Thermo Fishier, SOLAAR M6)进行测定。

1.4 质量控制

试验中所用酸均为优级纯,试验器皿在使用前均用 10% HNO₃ 浸泡 24 h 以上。采用标准土样(GSS-1)和标准植物样(GSV-1)进行试验准确度和精确度的控制。土壤和植物样中 Cd 的回收率为 90%,相对标准偏差小于 10%。

1.5 数据处理

采用 Microsoft Excel 2010 和 SPSS 19.0 进行数据整理、统计分析及作图。采用 Duncan 新复极差法检验不同 Cd 处理间的差异性,采用 *t* 检验考察同一 Cd 处理下施加与不施加污泥处理之间的差异性,相关性分析采用 Pearson 相关性检验,显著性水平设置为 $\alpha = 0.05$ 。

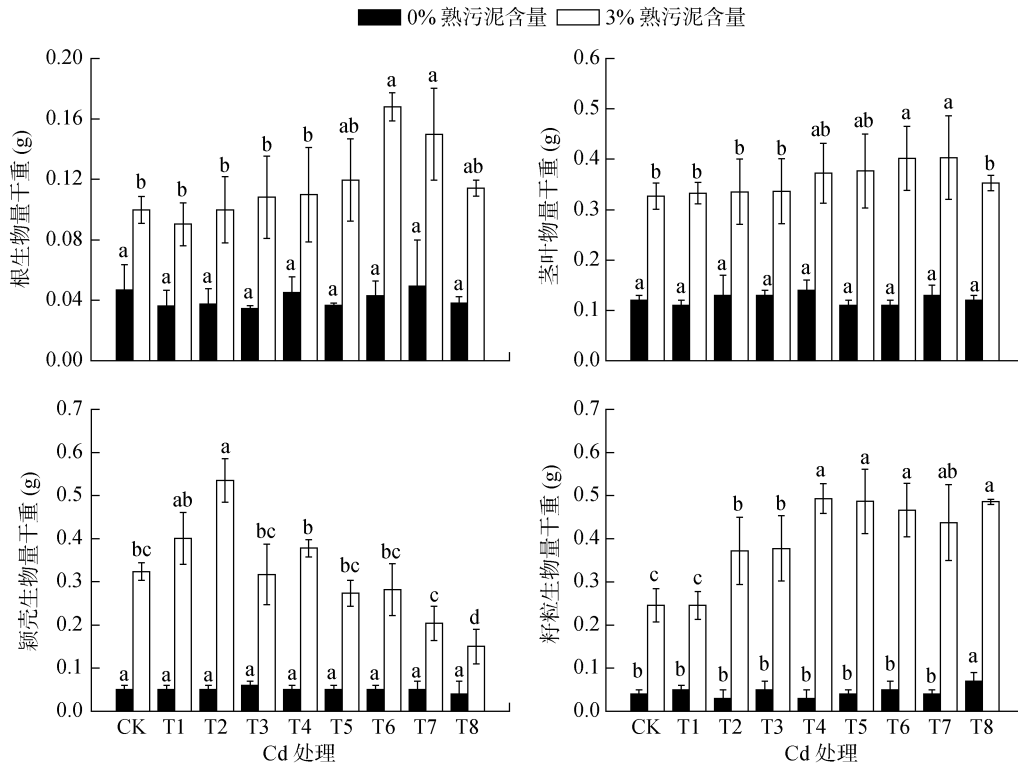
2 结果与分析

2.1 不同 Cd 胁迫水平下污泥堆肥对小麦生物量的影响

由图 1 可知,随着 Cd 胁迫水平的升高,不施加污泥的对照中小麦各部位生物量无显著变化,而施加污泥的处理下的小麦根、茎叶、颖壳及籽粒均表现出生物量先增大后减小的趋势。不施加污泥的对照中小麦籽粒的生物量在 T8 处理下显著高于 CK($P < 0.05$)。而施加污泥的处理下,T6~T7 胁迫水平下根和茎叶生物量显著高于 CK($P < 0.05$);颖壳生物量在 T2 胁迫水平下显著高于 CK($P < 0.05$),T8 胁迫水平下显著低于 CK($P < 0.05$);籽粒生物量在 T2~T8 胁迫水平下显著高于 CK($P < 0.05$)。可以看出,外源 Cd 胁迫浓度较低时促进小麦生长,当外源 Cd 胁迫浓度达到一定限值后小麦的生长将会受到抑制,即小麦生长对外源 Cd 胁迫存在一定的耐受值,这与李虎等人^[14]的研究结果一致。无论施加污泥与否,小麦各部位的生物量与对照相比均有一定程度的增加,且高浓度 Cd 胁迫下仍能较好地生长,各部位的干重并未显著小于对照 CK。说明小麦细胞具有较强的分隔能力,可以将 Cd²⁺ 排放到液泡里与有机酸形成络合物^[15],从而避免了 Cd 对小麦的毒害作用。

2.2 不同 Cd 胁迫水平下污泥堆肥对小麦吸收 Cd 的影响

由图 2 可知,无论施加污泥与否,小麦各部位的 Cd 含量均随 Cd 处理水平的升高而持续增加。在试验设计浓度范围内,虽然小麦生物量受到外源 Cd 不同程度的抑制,但其不同部位对 Cd 的吸收并未达到最大值,与王美娥等人^[16]的研究结果相同。在不施加污泥的对照中,T3~T8 Cd 胁迫水平下小麦根、茎叶、籽粒的 Cd 含量显著高于 CK($P < 0.05$),



(图中小写字母不同表示同一污泥施加水平不同 Cd 处理间差异达 $P < 0.05$ 显著水平, 下图同)

图 1 不同 Cd 胁迫水平下污泥堆肥对小麦各部位生物量的影响

Fig. 1 Biomass of different wheat organs under different Cd-stress levels and sludge amendment rates

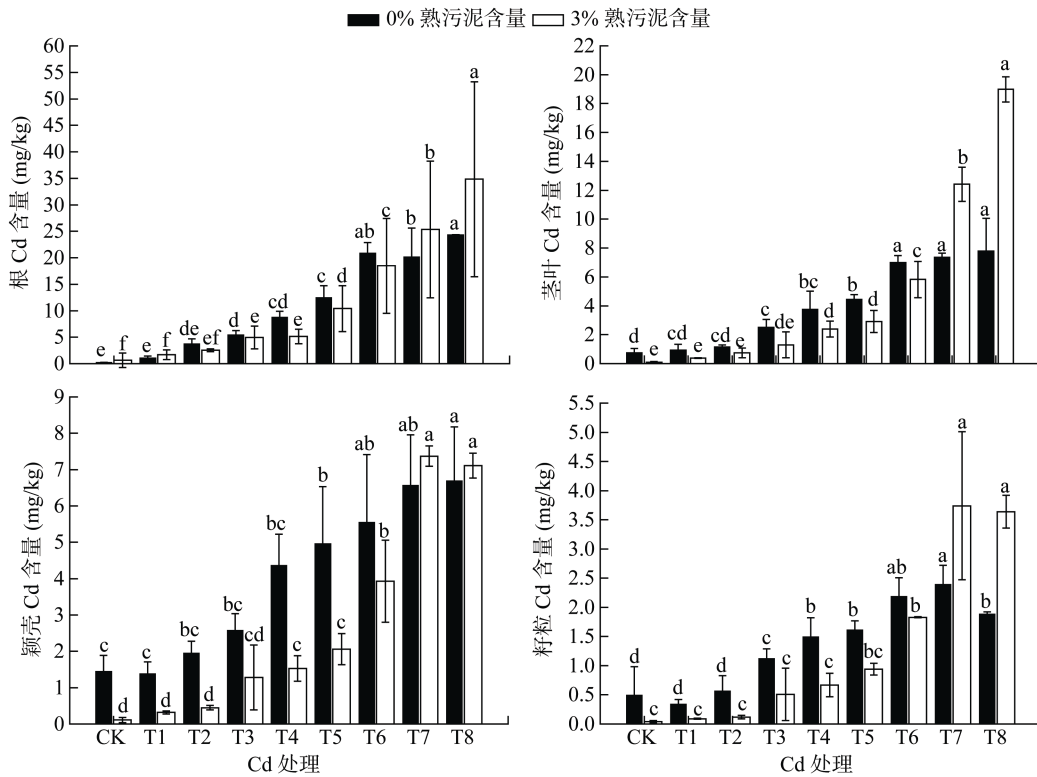


图 2 不同 Cd 胁迫水平下污泥堆肥对小麦各部位 Cd 含量的影响

Fig. 2 Cd concentrations in different wheat organs under different Cd-stress levels and sludge amendment rates

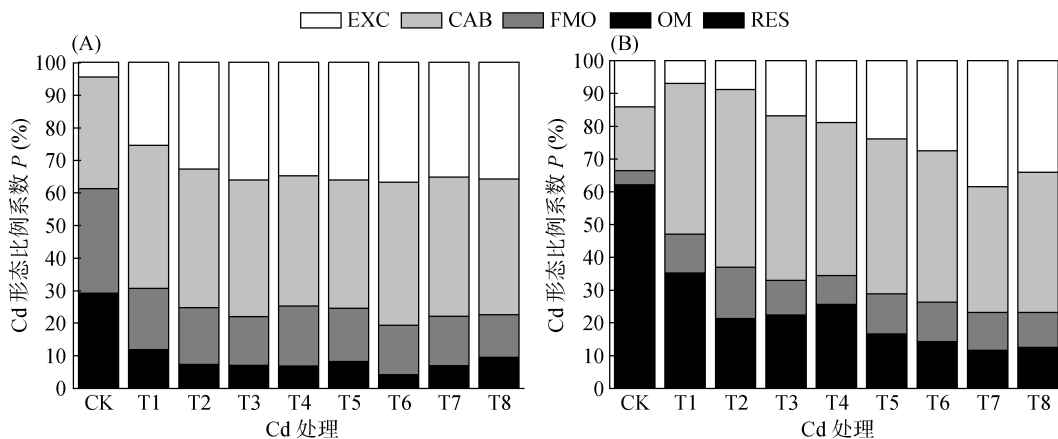
T5 ~ T8 Cd 胁迫水平下颖壳 Cd 含量显著高于 CK ($P < 0.05$) ;在施加污泥的处理中,小麦根的 Cd 含量在 T3 ~ T8 胁迫水平下显著高于 CK ($P < 0.05$), T4 ~ T8 Cd 胁迫水平下的小麦茎叶和颖壳中 Cd 含量显著高于 CK ($P < 0.05$), 小麦籽粒中 Cd 含量仅在 T6 ~ T8 胁迫水平下与 CK 相较有显著差异 ($P < 0.05$)。小麦各个部位的 Cd 含量, 根>茎叶>颖壳>籽粒。

不添加污泥的对照和添加污泥的处理相比,同一 Cd 胁迫水平下,添加污泥的处理中小麦各部位的 Cd 含量在较低胁迫下低于不添加污泥的对照,而当 Cd 的胁迫水平升高后远大于不添加污泥的对照。黄丽荣等^[17]的研究表明污泥剂量的增加可促进樟子松植株对重金属的吸收和累积。仅在 T8 Cd 胁迫水平下,小麦根 Cd 含量在两种污泥配比间差异显著 ($P < 0.05$) ;T7 和 T8 Cd 胁迫水平下,小麦茎叶 Cd 含量在两种配比间差异显著 ($P < 0.05$) ;T6 ~ T8 Cd 胁迫

水平下,小麦壳 Cd 含量在两种配比间差异不显著 ($P > 0.05$) ;仅在 T2、T4 和 T5 Cd 胁迫水平下,小麦籽粒 Cd 含量在两种配比间差异显著 ($P < 0.05$)。

2.3 污泥堆肥对 Cd 赋存形态的影响

形态分配系数(P)= 某一形态含量/各形态含量总和, P 可以用来表示 Cd 各形态在土壤中的分布规律。由图 3 可知,供试土壤中 Cd 各形态的分配系数分别为: P_{CAB} (34.3%)、 P_{FMO} (32.1%)、 P_{RES} (26.3%)、 P_{EXC} (4.4%)、 P_{OM} (2.9%) ;施加污泥后为: P_{RES} (40.0%)、 P_{OM} (21.9%)、 P_{CAB} (19.5%)、 P_{EXC} (14.2%)、 P_{FMO} (4.4%)。施加污泥后可交换态、残渣态和有机结合态的分配系数显著增高,而碳酸盐结合态和铁锰氧化态的分配系数降低,该结果与丁园等^[18]的研究结果类似。表明施加污泥后供试土壤中 Cd 的主要赋存形态变为残渣态,即施用污泥后增大了土壤中残渣态 Cd 的含量,从而降低了土壤中 Cd 的活性。



(EXC 为可交换态, CAB 为碳酸盐结合态, FMO 为铁锰氧化态, OM 为有机结合态, RES 为残渣态 ; A. 0%熟污泥含量, B. 3%熟污泥含量)

图 3 土壤施用污泥前后 Cd 形态分配系数随处理水平的变化趋势

Fig. 3 Partition coefficients of Cd species in soil before and after sludge amendment under different Cd-stress levels

无论施加污泥与否,随着 Cd 处理水平的增大,各处理水平 P_{EXC} 和 P_{CAB} 均呈递增趋势,而 P_{OM} 和 P_{RES} 则持续减小。该变化趋势说明外源 Cd 的添加促进了供试土壤中 Cd 活性的释放,土壤 Cd 的毒性相对增强,加大了对作物的潜在危害,Salim 等^[19]也有此结论。未施加污泥组在 CK 中 Cd 的主要赋存形态为碳酸盐结合态和残渣态,而在 T1 处理水平之后则转变为可交换态和碳酸盐结合态;施加污泥组则在 CK ~ T3 处理水平下 Cd 的主要赋存形态为碳酸盐结合态和残渣态,而在 T3 处理水平之后则转变为可交换态和碳酸盐结合态。这表明低 Cd 浓度下污泥可以降低 Cd 的活性。

重金属的环境化学和生物效应与其存在形态有关,且土壤是复杂的多相体系,各种因素并存且相互作用。土壤受重金属污染后,各种因素对重金属污染物在土壤中再分配过程起综合作用,故研究重金属再分配具有实际意义。

引用再分配系数 U 对比受污染土壤中重金属各形态分布与原状土壤的差异性。重金属各形态间的再分配系数可用下式表示:

$$U_i = F_i / F_{ci} \quad (1)$$

式中: F_i 是污染土壤中重金属第 i 种形态所占全量的百分比; F_{ci} 是未受污染(或自然)土壤中重金属第 i 形态所占的百分比。

重金属在土壤中的总的再分配系数用下式表示：

$$U = \sum_{i=1}^k (F_i \times U_i) \quad (2)$$

式中： k 为重金属形态提取次数。 U 值越大，表明土壤中重金属各形态间不稳定性很强，容易发生再分配。可知原状土壤中重金属的 U 为 1，当污染土壤中 U 值逐渐接近 1 时，表明土壤重金属各形态分配趋于稳定。

为定量表征土壤中重金属相对结合强度，引用结合强度系数 I_R 。

$$I = \sum_{i=1}^k (F_i \times (i)^n) \quad (3)$$

$$I_R = I / k^n \quad (4)$$

式中： k 为提取次数(本试验中 $k=5$)， i 为提取级次， n 是一个整数，通常取 1 或 2 (n 的选取是任意的，本试验取 $n=2$)。 I_R 值越小，表示重金属各形态间越不稳定，大部分重金属存在于溶液或其形态为可交换态；其值越大，表明重金属各形态间的比例越稳定，土壤中较稳定形态的重金属比例较大。

Cd 的总再分配系数及结合强度系数随处理水平的变化趋势见图 4。由图可知，无论施加污泥与否，Cd 的总再分配系数随着 Cd 胁迫水平的增加总体呈递增趋势，说明重金属污染对于土壤中重金属的再

分配起强烈推动作用。不施加污泥的对照中在 CK ~ T3 处理水平下，Cd 的总分配系数增幅明显，施加污泥的处理中在 CK ~ T2 处理水平下，Cd 的总分配系数增幅明显，说明无论施加污泥与否低 Cd 胁迫对土壤中 Cd 形态间的再分配影响剧烈，随着外源 Cd 胁迫浓度的增大，各处理的再分配系数仍大于原状土，但增速变慢，基本趋于稳定。施用污泥后土壤中 Cd 的总分配系数显著低于未施加污泥土壤 ($P < 0.05$)，说明施用污泥对土壤中 Cd 的形态再分配产生显著影响，降低了土壤中 Cd 的再分配。表明施加污泥后使土壤中的 Cd 活性降低，更加稳定^[20]。

无论施加污泥与否土壤中 Cd 的结合强度系数随 Cd 胁迫水平的增加呈递减趋势，表明随着 Cd 胁迫水平的增大，Cd 各形态越不稳定，即 Cd 胁迫对重金属各形态间的比例变化起显著影响，与总分配系数反映的形态变化规律相一致。在 CK ~ T2 处理水平下，Cd 的结合强度系数递减速率较大，说明低 Cd 状态下土壤中重金属由稳定态变为有效态或存在于土壤溶液中的比例较大。同时，在同一 Cd 胁迫水平下施加污泥土壤中 Cd 的结合强度系数比未施加污泥的土壤大，表明施加污泥后土壤中各形态的 Cd 变得更稳定，再次说明了污泥的施用相对降低了土壤 Cd 的活性。

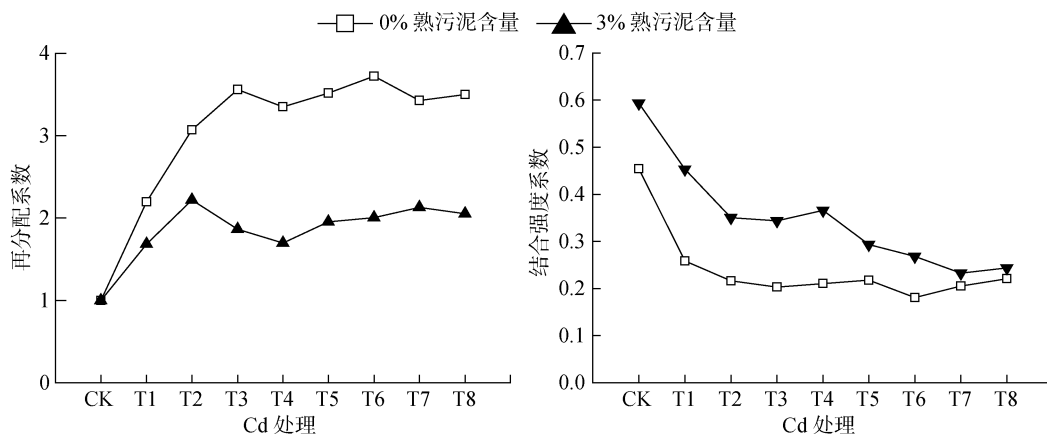


图 4 污泥堆肥对 Cd 再分配系数与结合强度系数变化趋势的影响

Fig. 4 Effects of sludge amendment on redistribution index and bonding strength index of Cd in soil under different Cd-stress levels

2.4 污泥堆肥对 Cd 生物有效性的影响

为了能深入探索土壤-小麦系统中重金属的生物有效性，进行小麦各部位重金属含量与土壤中重金属各形态分配系数之间的相关性分析，结果见表 2。

由表 2 可以看出，未施污泥的对照中，小麦各部位的 Cd 含量与土壤中可交换态和碳酸盐结合态的分配系数呈正相关，相关系数介于 0.272 ~ 0.621；小麦

各部位 Cd 含量与铁锰氧化态、有机结合态和残渣态的分配系数呈负相关，相关系数在 -0.473 ~ -0.717，并且与有机结合态达到显著水平 ($P < 0.05$)。施加污泥的处理中，小麦各部位 Cd 含量与可交换态和铁锰氧化态的分配系数呈正相关，相关系数在 0.070 ~ 0.990 之间，并且与可交换态达到极显著水平 ($P < 0.01$)；小麦各部位 Cd 含量与碳酸盐结合态、有机结合态和残渣

态的分配系数呈负相关, 相关系数在 $-0.031 \sim -0.793$, 并且与残渣态达到显著水平($P < 0.05$)。

表 2 小麦各部位 Cd 含量与土壤 Cd 各形态比例系数的相关性分析

Table 2 Correlation coefficients between Cd contents in different wheat organs and proportion coefficients of Cd species in soil

处理组	部位	EXC	CAB	FMO	OM	RES
0% 熟污泥含量	根系	0.598	0.368	-0.637	-0.688*	-0.476
	茎叶	0.591	0.349	-0.619	-0.669*	-0.473
	壳	0.613	0.272	-0.609	-0.713*	-0.475
	籽粒	0.621	0.301	-0.590	-0.717*	-0.517
3% 熟污泥含量	根系	0.990**	-0.040	0.134	-0.458	-0.750*
	茎叶	0.854**	-0.049	0.070	-0.388	-0.778*
	壳	0.947**	-0.031	0.120	-0.461	-0.793*
	籽粒	0.942**	-0.057	0.100	-0.436	-0.729*

注: * 表示相关性达到 $P < 0.05$ 显著水平, ** 表示相关性达到 $P < 0.01$ 显著水平。

表 3 小麦各部位 Cd 含量与土壤 Cd 各形态分配系数的逐步回归方程

Table 3 Stepwise regression equations between Cd contents in different wheat organs and proportion coefficients of Cd species in soil

处理组	小麦部位	回归方程	R^2	R^{2^*}	F	P
3% 熟污泥含量	根系	$Y = 100.929X_{EXC} - 9.654$	0.825	0.801	33.105	<0.01
	茎叶	$Y = 51.250X_{EXC} - 5.768$	0.729	0.690	18.841	<0.01
	壳	$Y = 24.675X_{EXC} - 2.502$	0.896	0.881	60.493	<0.01
	籽粒	$Y = 12.770X_{EXC} - 1.397$	0.888	0.872	55.457	<0.01

注: R^2 为回归平方和与总离差平方和的比值, R^{2^*} 为调整后的 R^2 。

3 讨论

外源 Cd 胁迫浓度较低时促进小麦生长, 当外源 Cd 胁迫浓度达到一定限值后小麦的生长将会受到抑制。可能是由于较低浓度的 Cd 可以促进土壤中酶的活性如酸性磷酸酶和过氧化氢酶等^[22], 从而提高作物体内的生化反应, 促进作物的生长。但当土壤中 Cd 浓度达到某一临界值后, 导致作物体内的重金属浓度过高, 干扰了植物体内离子间原有的平衡系统, 造成正常离子的吸收、运输、渗透和调节等方面的障碍, 从而使作物代谢过程紊乱^[23]。不施加污泥的对照和施加污泥的处理情景相较, 相同 Cd 胁迫水平下施加污泥处理下小麦各部位的干重均大于不施加污泥的对照, 且均呈显著差异性($P < 0.05$)。籽粒和茎叶的生物量尤为明显, 可能是污泥中丰富的 N、P、K 和有机质等是良好的有机肥源, 可以作为土壤的改良剂和植物营养源的补充, 改善土壤肥力^[24]。由于污泥中含有重金属 Cd, 施用污泥会增加土壤中的 Cd 含量, 增大对植物的毒害作用。且外源 Cd 与污泥中其他重金属会产生交互作用, 增大重金属风险。

研究指出相关性大小只能用来度量变数之间相互对应的关系, 并不能反映两个数之间的内在联系。即土壤各形态分配系数与植物体内 Cd 含量的 Pearson 系数显示出显著关系, 并不能说明这种形态就一定能为植物所吸收^[21]。土壤中的化学和生物反应在连续不断地进行着, 所以热力平衡在土壤中很难实现。当土壤被重金属污染以后, 重金属各形态发生再分配过程。

为更确切地找到对小麦吸收重金属 Cd 的最大贡献形态, 本文对小麦各部位 Cd 含量与施加污泥处理中各形态分配系数做了逐步回归方程分析(表 3)。

由逐步回归方程可知, 施加污泥的处理下, 小麦各部位对 Cd 吸收的主要贡献形态为可交换态。表示施加污泥处理下, 小麦各部位 Cd 含量与土壤中可交换态呈极显著的线性关系, 表征小麦各部位中 Cd 含量随土壤中可交换态含量的增加而增加。

Cd 胁迫水平与污泥之间是否存在交互作用比较复杂, 后续将进一步研究^[25]。

小麦各部位的 Cd 含量均随外源 Cd 胁迫浓度的升高而持续增加, 小麦各部位的 Cd 含量, 根 > 茎叶 > 颖壳 > 籽粒。表明根从土壤中吸附了较多的 Cd, 而 Cd 从地下部分向地上部分转运的量较少。小麦根中的转运蛋白如 IRT1、ZNT1、AtNRAMP1 和 AtNRAMP4 等运送阳离子至细胞质中, 而 Cd 从根部向茎部的运输以及在地上部的积累是个比较复杂的过程。主要是通过蒸腾作用, 进入植物体内的 Cd 大部分与蛋白质形成复合物不容易向上转运。导致根中的重金属含量高于茎叶和籽粒^[26]。根据我国粮食重金属限值规定, 小麦籽粒中 Cd 浓度低于 0.1 mg/kg 时, 才能达到食用标准。无论施加污泥与否, 未受外源 Cd 污染的小麦籽粒中 Cd 含量均未超标。但 Cd 胁迫水平高于 0.8 mg/kg 后, 小麦籽粒中的 Cd 含量全部超标, 表明 Cd 胁迫水平是影响小麦吸收 Cd 的主要因素。高浓度 Cd 胁迫下施污泥处理中小麦各部位 Cd 含量远高于未施污泥的对照, 原因可能是污泥中重金属以多种形态赋存, 植物对 Cd^{2+} 的吸

收与土壤中的 pH、Eh、有机质、N、P、K、Ca 等有直接的关系, pH 越低, Eh 和有机质含量越大, 作物吸收 Cd^{2+} 能力越强^[27]。而向土壤中施加的污泥越多, 土壤的 pH 越低, Eh 和有机质含量越大。所以重金属污染严重的土壤(超过 9 mg/kg 左右)施用污泥堆肥将会加剧环境重金属污染风险^[28]。

供试土壤为西北地区碱性土壤, 由于半干旱的气候条件和稀少的降水, 岩石矿物经化学风化后残留着大量溶解度较低的碳酸钙, 导致 CaCO_3 含量较高, 因此原土壤中重金属 Cd 主要的赋存形态为碳酸盐结合态^[29]。

本文研究发现, 施加污泥后残渣态和有机结合态的比例系数显著增高, 碳酸盐结合态降低。可能是污泥中有机质进入土壤后, 分解产生的高分子量有机组分结构中的羧基和酚羟基容易与土壤溶液中的 Cd^{2+} 通过络合或螯合作用形成不溶性络合物^[30], 从而降低有效态 Cd 含量, 增加有机结合态 Cd 含量。且污泥施加后导致土壤的 pH 降低, 从而导致碳酸盐结合态降低。无论施加污泥与否, 随着 Cd 处理水平的增大, 各处理水平的 P_{EXC} 和 P_{CAB} 均呈递增趋势, 而 P_{OM} 和 P_{RES} 则持续减小。该变化趋势说明外源 Cd 的添加促进了供试土壤中 Cd 活性的释放, 土壤 Cd 的毒性相对增强, 加大了对作物的潜在危害。土壤 Cd 含量增大后可与土壤的不同组分相结合呈现出不同的化学形态, 对环境产生不同的生态效应^[31]。主要原因可能是, 添加外源 Cd 后, 使得土壤有机物中的一COOH、—OH、Enol 等有机胶体带负电荷, 导致土壤中离子置换性能由弱变强, 使得重金属离子以简单的或简单的复合离子的形式存在于土壤溶液中, 所以土壤中容易积累有效态的重金属, 因而促进了土壤中 Cd 的生物有效性^[32]。孙晋伟等^[33]的研究也表明, 土壤污染程度越大, 生物毒性越大, 环境危害也越大。

无论施加污泥与否, Cd 的总再分配系数随着外源 Cd 胁迫水平的增加总体呈递增趋势, 但外源 Cd 的施加浓度达到一定值以后土壤中再分配系数趋于稳定, 说明重金属污染对于土壤中重金属的再分配起强烈推动作用。小麦种植导致小麦根际土壤 pH 降低, 碳酸盐结合态释放到土壤溶液中, 提高 Cd 的生物有效性, 并且重金属的胁迫作用改变了根系有机酸等分泌物的构成与数量, 反过来调节小麦根系对重金属的吸收过程及重金属在小麦体内的迁移^[34], 从而影响小麦各部位 Cd 含量。在同一 Cd 胁迫水平下, 施加污泥后 Cd 的结合强度系数变大, 且分配

系数变小, 说明施加污泥降低了 Cd 的活性。可能是因为有机物质离解产生的有机配体结合在土壤胶体表面的活性点位上, 形成对重金属离子作用更强的离子交换中心, 从而增强了土壤对重金属的吸附能力, 降低了 Cd 的潜在危害^[35]。

小麦各部位重金属含量与土壤中重金属各形态分配系数之间的相关性分析表明污泥堆肥的施加使得土壤中可交换态的增加会直接导致小麦植株对 Cd 的吸收能力增强。添加外源 Cd 主要是通过影响土壤中的可交换态含量来促进小麦各部位对 Cd 的吸收, 即促使土壤非有效态转换为可交换态实现的。

施加污泥的处理下小麦各部位重金属含量与土壤中重金属各形态分配系数之间的多元逐步回归分析表明小麦各部位 Cd 含量与土壤中可交换态呈极显著的线性关系, 表征小麦各部位中 Cd 含量随土壤中可交换态含量的增加而增加。这可能是由于施加污泥后可交换态 Cd 的质量分数所占比例较大, 在施加污泥的处理中外源 Cd 直接影响土壤中可交换态含量的变化, 间接影响小麦对于 Cd 的吸收。在 Cd 胁迫下, 小麦根际的代谢活动会影响根际土壤的理化性质、糖类及其他次生代谢产物, 而 Cd 的有效性受土壤环境变化的影响, 进而影响小麦对 Cd 的吸收与累积^[36]。Cd 的各形态随着土壤环境的变化彼此间相互转化处于动态平衡之中, 有效态被小麦吸收减少之后, 其他形态可转化补充^[37]。

4 结论

随着 Cd 胁迫水平的升高, 不施加污泥的对照中小麦各部位生物量无显著变化, 而施加污泥处理下的小麦根、茎叶、颖壳及籽粒均表现出生物量先增大后减小的趋势。施加不同配比污泥的土壤中, 小麦各部位的 Cd 含量均随着 Cd 胁迫浓度的升高而持续增加, 小麦各部位 Cd 含量相较, 根>茎叶>壳>籽粒。随着 Cd 处理水平的增大, 土壤 Cd 主要赋存形态由残渣态和碳酸盐结合态转变为可交换态和碳酸盐结合态, Cd 活性增强, 加大了对作物的潜在危害; 施加污泥后残渣态和有机结合态的分配系数显著增高, 碳酸盐结合态降低, 污泥的施用增加了不可利用态 Cd 的含量。无论施加污泥与否, Cd 的总再分配系数均随着 Cd 胁迫水平的增加呈递增趋势, 而结合强度系数呈递减趋势; 施加污泥后 Cd 的总分配系数变小, 且结合强度系数变大, 说明施加污泥降低了 Cd 的活性。施加污泥处理下, 小麦各部位对 Cd 吸收的主要贡献形态为可交换态。

参考文献：

- [1] Chen Y, Yu F, Liang S, et al. Utilization of solar energy in sewage sludge composting: Fertilizer effect and application[J]. Waste Management, 2014, 34(11): 2014–2021
- [2] 郭广慧, 陈同斌, 杨军, 等. 中国城市污泥重金属区域分布特征及变化趋势[J]. 环境科学学报, 2014(10): 2455–2461
- [3] 刘黄诚. 有机物对重金属污染耕地土壤的稳定化修复研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2011
- [4] Robson T C, Braungardt C B, Rieuwerts J, et al. Cadmium contamination of agricultural soils and crops resulting from sphalerite weathering[J]. Environmental Pollution, 2014, 184: 283–289
- [5] 戴晓虎. 我国城镇污泥处理处置现状及思考[J]. 给水排水, 2012(2): 1–5
- [6] 铁梅, 宋琳琳, 惠秀娟, 等. 施污土壤重金属有效态分布及生物有效性[J]. 生态学报, 2013, 33(7): 2173–2181
- [7] 宋琳琳, 铁梅, 张朝红, 等. 施用污泥对土壤重金属形态分布和生物有效性的影响[J]. 应用生态学报, 2012(10): 2701–2707
- [8] 刘妍. 造纸污泥对 Cd、Pb 在土壤-蔬菜系统中迁移的影响[D]. 长沙: 中南林业科技大学, 2014
- [9] 宋伟, 陈百明, 刘琳. 中国耕地土壤重金属污染概况[J]. 水土保持研究, 2013(2): 293–298
- [10] Liu X, Tian G, Dong J, et al. Cadmium (Cd) distribution and contamination in Chinese paddy soils on national scale[J]. Environmental Science & Pollution Research, 2016, 23(18): 1–12
- [11] 杜天庆, 杨锦忠, 郝建平, 等. 小麦不同生育时期 Cd、Cr、Pb 污染监测指标体系[J]. 生态学报, 2010, 30(7): 1845–1852
- [12] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京: 中国农业科学技术出版社, 2000
- [13] Tessier A, Campbell P G C, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals[J]. Analytical chemistry, 1979, 51(7): 844–851
- [14] 李虎, 赵一莎, 刘冲, 等. Cd 胁迫下黄土施用污泥对小麦生长及 Cd 富集迁移的影响[J]. 生态环境学报, 2014, 23(8): 1366–1371
- [15] 周航, 周歆, 曾敏, 等. 2 种组配改良剂对稻田土壤重金属有效性的效果[J]. 中国环境科学, 2014, 34(2): 437–444
- [16] 王美娥, 周启星. 重金属 Cd、Cu 对小麦(*Triticum aestivum*)幼苗生理生化过程的影响及其毒性机理研究[J]. 环境科学学报, 2006, 26(12): 2033–2038
- [17] 黄丽荣, 李雪, 唐凤德, 等. 污泥对樟子松生物量及其重金属积累和土壤重金属有效性的影响[J]. 环境科学学报, 2010, 30(12): 2450–2456
- [18] 丁园, 吴余金, 郝双龙, 等. 改性污泥对矿区铜、镉污染土壤的修复[J]. 生态环境学报, 2014, 23(6): 1046–1049
- [19] Salim I A, Miller C J, Howard J L. Sorption isotherm-sequential extraction analysis of heavy metal retention in landfill liners[J]. Soil Science Society of America Journal, 1996, 60(1): 107
- [20] 铁梅, 宋琳琳, 惠秀娟, 等. 污泥与施污土壤重金属生物活性及生态风险评价[J]. 土壤通报, 2013, 44(1): 215–221
- [21] Ahumada I, Gudenschwager O, Carrasco M A, et al. Copper and zinc bioavailability to ryegrass (*Lolium perenne* L.) and subterranean clover (*Trifolium subterraneum* L.) grown in biosolid treated Chilean soils[J]. Journal of Environmental Management, 2009, 90(8): 2665–2671
- [22] 黄白飞, 辛俊亮. 植物积累重金属的机理研究进展[J]. 草业学报, 2013, 22(1): 300–307
- [23] 陈良, 刘兆普, 隆小华, 等. 镉胁迫下两种菊芋幼苗的光合作用特征及镉吸收转运差异的研究[J]. 草业学报, 2011, 20(6): 60–67
- [24] 康少杰, 刘善江, 李文庆, 等. 污泥肥对油菜品质性状及其重金属累积特征的影响[J]. 水土保持学报, 2011, 25(1): 92–95
- [25] 王英杰, 邹佳玲, 杨文弢, 等. 组配改良剂对稻田系统 Pb、Cd 和 As 生物有效性的协同调控[J]. 环境科学, 2016, 37(10): 4004–4010
- [26] 褚艳春, 葛晓, 魏思雨, 等. 污泥堆肥对青菜生长及重金属积累的影响[J]. 农业环境科学学报, 2013, 32(10): 1965–1970
- [27] Ingelmo F, Molina M J, Soriano M D, et al. Influence of organic matter transformations on the bioavailability of heavy metals in a sludge based compost[J]. Journal of Environmental Management, 2012, 95, Suppl(2): S104
- [28] Nan Z R, Zhao C Y. Heavy metal concentrations in gray calcareous soils of Baiyin region, Gansu Province, P. R. China[J]. Water, Air, and Soil Pollution, 2000, 118(1/2): 131–142
- [29] 耿增超, 戴伟. 土壤学[M]. 北京: 科学出版社, 2011: 20
- [30] Wei Y, Liu Y. Effects of sewage sludge compost application on crops and cropland in a 3-year field study[J]. Chemosphere, 2005, 59(9): 1257–1265
- [31] He Z, Song J, Zhang N, et al. Variation characteristics and ecological risk of heavy metals in the south Yellow Sea surface sediments[J]. Environmental Monitoring & Assessment, 2009, 157(1/2/3/4): 515–528
- [32] 蔡奎, 段亚敏, 栾文楼, 等. 石家庄农区土壤重金属 Cd、Cr、Pb、As、Hg 形态分布特征及其影响因素[J]. 地球与环境, 2014, 42(6): 742–749
- [33] 孙晋伟, 黄益宗, 石孟春, 等. 土壤重金属生物毒性研究进展[J]. 生态学报, 2008, 28(6): 2861–2869
- [34] Oburger E, Gruber B, Schindlegger Y, et al. Root exudation of phytosiderophores from soil-grown wheat[J]. New Phytologist, 2014, 203(4): 1161–1174

- [35] Murali R, Murthy C N, Sengupta R A. Adsorption studies of toxic metals and dyes on soil colloids and their transport in natural porous media[J]. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2015, 12(11): 1–12
- [36] 张玉秀, 于飞, 张媛雅, 等. 植物对重金属镉的吸收转运和累积机制[J]. *中国生态农业学报*, 2008, 16(5): 1317–1321
- [37] 余杰, 田宁宁, 王凯军, 等. 中国城市污水处理厂污泥处理、处置问题探讨分析[J]. *环境工程学报*, 2007, 1(1): 82–86

Effect of Sludge Compost on Cd Bioavailability in Loess–Wheat System

GAO Zhuo, LI Shuqi, WU Wenfei, WANG Houcheng, HU Yahu, NAN Zhongren*
(College of Earth and Environmental Sciences, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

Abstract: A wheat pot experiment was conducted in arid-area loess amended with urban sludge compost, Tessier sequential extraction procedure was used to analyze Cd species distributions in soil, and the effects of sludge compost on Cd contents in different wheat organs and on Cd species in loess–wheat system were studied. The results showed that no significant difference occurred in wheat biomass of the control (without sludge compost), while biomass of wheat roots, stems and leaves, shells and grains increased firstly and then decreased with the increase of Cd-stress level in the sludge compost treatments. Cd contents increased in all wheat organs with the increase of Cd-stress level and in an order of root > stem and leaf > shell > grains. Cd bioavailability increased and Cd potential hazard to wheat system aggravated with the increase of Cd-stress level. The partition coefficients of organic-and residual-Cd increased significantly while that of carbonate Cd decreased, and sludge compost increased the unavailable Cd form. The total redistribution coefficients of Cd in soil with or without sludge compost increased with the increase of Cd-stress level, while bond strength coefficient of Cd increased. Sludge compost decreased total redistribution coefficient of Cd while increased bonding strength coefficient of Cd, which suggest that sludge compost inhibited Cd activity in soil. The exchangeable Cd contributed most to Cd contents in all wheat organs.

Key words: Heavy metals; Speciation; Sludge compost; Wheat; Bioavailability