

# 施用污泥堆肥对土壤中 Cu Zn 形态分布的影响研究

殷宪强<sup>1,2</sup>, 张增强<sup>2</sup>, 孙慧敏<sup>1</sup>, 王国栋<sup>1,2</sup>, 高娟<sup>2</sup>

(1. 西北农林科技大学资源环境学院, 陕西 杨凌 712100; 2. 西北农林科技大学生命科学院, 陕西 杨凌 712100)

**摘要:** 采用小区试验区连续提取方法, 研究了施用污泥堆肥后土壤中 Cu, Zn 的形态分布状况, 影响因素, 各形态之间的关系, 以及在土壤中的累积。结果表明: ①施用污泥堆肥后土壤中的 Cu, Zn 有效态含量和其他各形态含量均有所增加, 且其增加程度随污泥堆肥施入量的增加而增加; ②各处理土壤中 Cu 的各种形态的关系为: 残渣态 > 铁锰氧化物结合态 > 有机结合态 > 可交换态 > 碳酸盐结合态, 其中可交换态 Cu 对生物有效态 Cu 的贡献是主要的; 土壤中的 Cu 大部分以不能被植物利用的残渣态形式存在; 在 Zn 的各形态中残渣态占绝大部分, 其次为铁锰氧化物结合态, 碳酸盐结合态和有机结合态次之; ③不同蔬菜地土壤中 Cu, Zn 的累积有很大差异。生菜地土壤中 Cu 的累积高于油菜地土壤, 油菜地土壤中 Zn 的累积高于生菜地土壤。

**关键词:** 污泥堆肥; 土壤; Cu; Zn; 形态; 油菜; 生菜

**中图分类号:** X833 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672 - 2043(2004)03 - 0448 - 04

## Fractional Distribution of Copper and Zinc in a Soil Amended with Composted Sludge

YIN Xian-qiang<sup>1,2</sup>, ZHANG Zeng-qiang<sup>2</sup>, SUN Hui-min<sup>1</sup>, WANG Guo-dong<sup>1,2</sup>, GAO Juan<sup>2</sup>

(1. College of Natural Resource and Environment Science, Northwest Sci - tech University of Agriculture and Forestry, Yangling 712100, China; 2. College of Life Science, Northwest Sci - Tech University of Agriculture and Forestry, Yangling 712100, China)

**Abstract:** An experiment was conducted to study the effects of application of sludge compost in rape and lettuce soils. The experiments site was located in the Water - Saving Irrigation Experimental Station in the Northwest Agriculture and Forestry Technology University, the sewage sludge was obtained from the north stone bridge dirty water handles factory in Xi'an City, and rape and lettuce were planted. The sequential extraction proceeding was applied to measure the distribution of Cu and Zn in soil fractions. Relationship between Zn and Cu fraction distribution, affecting factor, and the accumulation of Cu and Zn in the soil was also investigated. The result showed that: 1) the available contents and fraction contents in soils applied with sludge compost increased with the application of sludge compost, and the more the sludge compost applied, the more the contents increased. 2) the copper content orders in soil fractions was followed with: Res - Cu > MnO - Cu > OM - Cu > Exe - Cu > Car - Cu, and the exchangeable copper contributed most to the available content of copper, and the copper allocated mainly in residual fraction. Zinc distributed most in residual fraction, then in iron and manganese oxide fractions, and carbonate boned fractions and organic matter boned fractions followed. 3) the significant difference of accumulation amount of Cu and Zn in rape and lettuce soil was observed. The copper accumulated in the lettuce soil was higher than that in the rape soil, and the accumulation of Zn in the rape soil was higher than that in the lettuce soil.

**Keywords:** sludge compost; soil; Cu; Zn; fraction; rape; lettuce

目前我国城市污水处理厂年产干污泥  $5.0 \times 10^6 \text{ t}^{[1]}$ , 随着城市化的进一步发展和城市污水处理率的不断提高, 污泥产量将越来越多, 污泥的合理处理与利用已成为各个城市迫切需要解决的问题之一。许多国家将污泥或污泥堆肥用于农业生产, 但是污泥中的各种有害

物质也随之进入农田生态系统。污泥中的重金属一般具有难迁移、易积累和危害大等特点而成为限制污泥土地利用的主要因子。而一些受重金属污染的土壤, 在许多情况下作物受害的程度和生物体内重金属的含量并不与土壤中该元素的全量有关, 而与该元素在土壤中存在形态有关。因此, 研究施用污泥土壤中重金属的形态分布可以了解污泥中重金属进入土壤后的归宿, 从而指示其生物有效性和长期的环境效应。前人

收稿日期: 2003 - 09 - 05

作者简介: 殷宪强(1977—), 男, 助教, 研究生, 主要从事环境生物工程方面的研究。E-mail: nwsuafyxq@sina.com

的研究表明,重金属的生物有效性和移动性与其化学形态有很大的相关性<sup>[2,3]</sup>。化学提取法是研究重金属有效性的一种重要方法,通过研究重金属随污泥施入土壤后的形态分布、迁移转化,从而为污泥中重金属的环境风险评价及污染土壤的修复提供科学依据<sup>[3]</sup>。

## 1 材料与方法

### 1.1 供试材料

试验布置在西北农林科技大学节水灌溉中心,土壤为土,质地重壤,富含 CaCO<sub>3</sub>。污泥选用西安市北石桥污水处理厂污泥。污泥经条垛式堆肥 3~4 周,堆

肥完成后风干、粉碎备用。在未种蔬菜和施肥以前以棋盘法取基础土样,风干,分别过 1 mm 和 0.25 mm 筛。蔬菜收获后采集各处理耕层土壤(0~20 cm),风干,分别过 1 mm 和 0.25 mm 筛。供试土壤及污泥的基本理化性状见表 1 和表 2。

### 1.2 试验设计

试验共设 8 个处理,每个处理重复 3 次,试验小区随机分布,每个小区面积 6 m<sup>2</sup>,试验处理方法见表 3。

### 1.3 土壤中 Cu、Zn 的形态

对土壤中重金属化学形态进行区分的方法很多,通常都采用适当的化学浸提剂有选择性地将与土壤

表 1 供试土壤及污泥的基本理化性状

Table 1 Some physical and chemical properties of the soil and sludge samples tested

项目	pH	有机质/%	全氮/%	速效氮/mg·kg <sup>-1</sup>	全磷/%	速效磷/mg·kg <sup>-1</sup>
土	8.2	1.48	1.02	335.7	0.140	8.2
污泥	7.6	21.3	2.47	1 769.6	1.49	32

表 2 土壤及污泥中的重金属含量

Table 2 The contents of some heavy metals in soil and sludge

项目	有效态/mg·kg <sup>-1</sup>					全量/mg·kg <sup>-1</sup>					
	Cu	Zn	Pb	Cd	Ni	Cu	Zn	Pb	Cd	Ni	Cr
土	0.761	0.236	0.733	0	0.1296	27.3	70.6	13.36	0.112	36.9	120.6
污泥	57.998	43.972	20.383	0.380	10.217	763.8	738.1	107.8	2.271	43.1	231.9

注:有效态采用 DTPA 浸提法测定。

表 3 污泥堆肥和化肥施用量设计

Table 3 The design of sludge and fertilizer application

小区编号	1	2	3	4	5	6	7	8
处理/t·hm <sup>-2</sup>	CK	NP	47	60	70	80	100	118

注:NP 处理为:N 为 0.167 t·hm<sup>-2</sup>,P 为 0.250 t·hm<sup>-2</sup>。

固相结合的不同形态的重金属浸提出来<sup>[5]</sup>。土壤中的 Cu, Zn 常被区分为可交换态(包括水溶态)、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机结合态及矿物残渣态 5 种形态<sup>[4,6-10]</sup>。

(1)可交换态 被土壤胶体表面吸附、可被中性盐解析、提取的部分;土壤溶液中离子态金属及其可溶态盐用蒸馏水和稀酸可以提取的部分,也易被植物吸收。

(2)铁锰氧化物结合态 可被盐酸羟胺-醋酸溶液提取的部分,为与土壤中铁、锰氧化物共沉淀或被结合部分的重金属,在还原条件下,随低价铁锰转为可溶态释放出来,因此被称为潜在有效态。

(3)有机结合态 重金属与土壤有机质结合为难溶的螯合物,它们不易被植物吸收,但在氧化条件下,

可以随有机质分解而释放出来。

(4)碳酸盐结合态 pH=5 的醋酸盐溶液提取,在弱酸条件下可释放出来,较易为植物所吸收。

(5)残渣晶格态 进入粘土矿物晶格内部的重金属,不被植物吸收,其含量不随环境条件变化而变化。

### 1.4 浸提方法(形态分级方法)

把土壤中的 Cu, Zn 连同残渣态共分成 5 个结合态,其中残渣态是指不能被上述多种选择性浸提剂所能提取的部分,它牢固地与硅酸盐矿物相结合,表 4 为连续提取法所用的提取剂及提取条件。

### 1.5 有效态 Cu、Zn 的测定

用 DTPA(pH=7.3)溶液提取,液土比为 2:1;浸提污泥液土比为 10:1,25℃水浴下振荡 2 h。样品用

表4 土壤中重金属形态的连续提取方法<sup>[11]</sup>

Table 4 The serious abstract method of heavy metals different factions in the tested soil

步骤	形态	浸提剂	液土比	条件
1	交换态	1 mol · L <sup>-1</sup> Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (pH = 7.0)	4: 1	25 °C 振荡 2 h
2	碳酸盐结合态	1 mol · L <sup>-1</sup> NaAc - HAc (pH = 5.0)	5: 1	25 °C 振荡 6 h
3	铁锰有机结合态	0.04 mol · L <sup>-1</sup> NH <sub>2</sub> OH · HCl - 25% HAc	10: 1	96 °C ± 3 °C 振荡 4 h
4	有机结合态	30% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (pH = 2.0, HNO <sub>3</sub> 调节), 85 °C 水浴蒸干, 0.2% HNO <sub>3</sub>	5: 1	25 °C 振荡 2 h
5	全量	HF - HClO <sub>4</sub> - HNO <sub>3</sub> 消化		
6	残渣态	残渣态 = 总量 - (交换态 + 碳酸盐结合态 + 铁锰有机结合态 + 有机结合态)		

注: 每次离心沉降滤去提取液后用水洗涤残渣。

Z-5000 型岛津原子吸收分光光度计测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 油菜地土壤中 Cu, Zn 的分布及影响因素研究

#### 2.1.1 污泥堆肥施用对油菜地土壤中 Cu 形态分布的影响

由图 1 可以看出, 油菜地土壤中 Cu 的各种形态的关系为: 残渣态 > 铁锰氧化物结合态 > 有机结合态 > 可交换态 > 碳酸盐结合态。其中可交换态 Cu 对生物有效态 Cu 的贡献是主要的, 除 100 t · hm<sup>-2</sup>、118 t · hm<sup>-2</sup> 处理外其余都在 50% 左右。碳酸盐结合态 Cu 除在施用 N/P 和施用污泥堆肥 70 t · hm<sup>-2</sup> 两个处理上有少量分布外, 其他处理土壤都未测出, 这可能是由于施入的污泥堆肥中有酸性物质, 使碳酸盐结合态 Cu 转化为易被植物吸收的 Cu<sup>2+</sup>。土壤中的 Cu 大部分以不能被作物利用的残渣态形式存在。施入污泥除残渣态外各种形态的含量都比空白有所增加, 这是由于污泥堆肥带入的 Cu 分配到土壤不同形态中而造成的。施入化肥也使土壤中 Cu 各个形态发生了变化, 使油菜地土壤中的全 Cu 含量比空白减少了 12.8%, 残渣态减少了 21.6%, 有效 Cu 含量增加了 16.5%。有效态 Cu 基本随着施入污泥量的增加而增加。

#### 2.1.2 污泥堆肥施用对油菜地土壤中 Zn 形态分布的影响

施入污泥后土壤中有效态 Zn 和全 Zn 含量有所

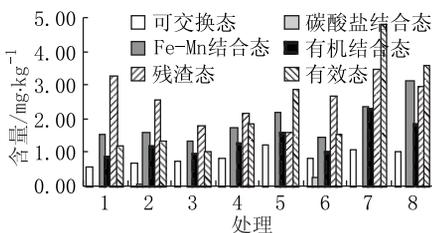


图1 油菜地土壤中 Cu 的形态变化

Figure 1 The fraction variation of Cu in the rape soil

增加, 提高了 Zn 全量及活性浓度。而且全 Zn 含量高于全 Cu。在 Zn 的各形态中残渣态仍占绝大部分, 其次为铁锰氧化物结合态, 再次为有机结合态 (见图 2), 这可能由于以下两方面的原因引起的: ①原生及次生粘土矿物是土壤固相的主要组成成分; ②在氧化铁中比例较高可能与氧化铁对 Zn 的专性吸附有关。碳酸盐结合态和有机结合态次之, 碳酸盐结合态 Zn 的含量与 pH、碳酸盐含量及粒度有关。Mcbride M B (1980) 认为, 碳酸钙固定重金属主要取决于它的粒度<sup>[12]</sup>。与 Cu 相比, Zn 在土壤中的迁移性和植物吸收能力较强<sup>[13,14]</sup>, 这可能是油菜地土壤中可交换态 Zn 的含量比 Cu 低的原因。

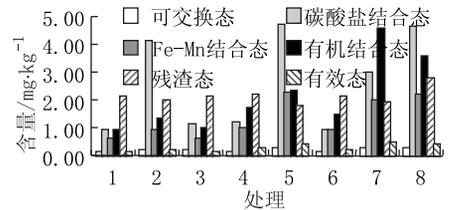


图2 油菜地土壤中 Zn 的形态变化

Figure 2 The fraction variation of Zn in the rape soil

### 2.2 生菜地土壤中 Cu, Zn 的分布及影响因素研究

#### 2.2.1 污泥堆肥施用对生菜地土壤中 Cu 形态分布的影响

由图 3 可知, 在施入污泥的生菜地土壤中, 除 80 t · hm<sup>-2</sup> 处理水平外, 全 Cu、残渣态 Cu 均比对照有不同程度的增加, 有效态 Cu 的比例与施入污泥量有很好的相关性。施用污泥后的生菜地土壤中 Cu 的各种形态的分布依然是: 残渣态 > 铁锰氧化物结合态 > 有机结合态 > 可交换态 > 碳酸盐结合态。与油菜地土壤中的 Cu 一样, 碳酸盐结合态的含量最少。这可能是由两方面的原因引起的: 一是与土壤的粒度有关, 另一个就是施入污泥后土壤的 pH 值比较低, Cu 解析在土壤溶液中被植物吸收所致。在同等施肥水平的情况下, 有机结合态高于可交换态。有机结合态因随污泥

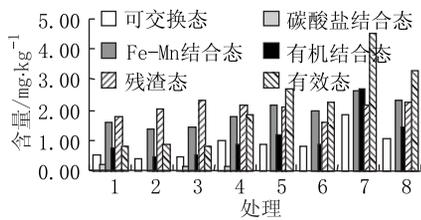


图 3 生菜地土壤中 Cu 的形态变化

Figure 3 The fraction variation of Cu in the rape soil

中的有机质施入土壤中分解而释放,所以含量也不高。残渣态 Cu 占 95% 以上。铁锰氧化物态所占比例也比较高,仅次于残渣态。

### 2.2.2 污泥堆肥施用对生菜地土壤中 Zn 形态分布的影响

由图 2 和图 4 可知,生菜地土壤中,在同等施肥水平下重金属 Zn 的全量要比油菜地土壤中的 Zn 少的多,这可能是由于生菜对土壤中的 Zn 吸收量而造成的。施入污泥也不同程度地增加了 Zn 的全量和有效态的浓度,残渣态 Zn 依然占绝大部分,但占全量的比值有所减少。在 Zn 的各形态中残渣态占绝大部分,其次为铁锰氧化物结合态,碳酸盐结合态和有机结合态次之,可交换态最小。与同种处理下的 Cu 含量相比,Zn 的有效态的浓度远远低于 Cu。这可能与 Zn 的迁移和植物吸收能力强有关<sup>[12, 13]</sup>。

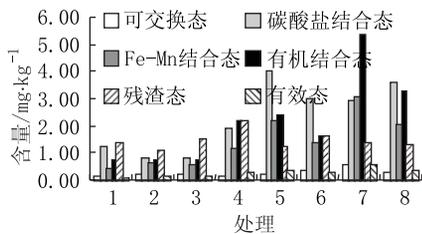


图 4 生菜地土壤中 Zn 的形态变化

Figure 4 The fraction variation of Zn in the rape soil

### 2.3 施用污泥堆肥后 Cu, Zn 在两种土壤中的累积

在同等处理水平下,生菜地土壤中的残渣态 Cu、全 Cu 的含量相对油菜地的含量都有显著性增加,生菜地土壤中的残渣态 Cu 是油菜地的 2.9 ~ 5.6 倍,全 Cu 的含量介于 2.4 ~ 5 倍左右,有效态 Cu 的含量也有明显增加。生菜地土壤施用污泥后 Cu 的累积远远高于油菜地土壤。

在同等处理水平下,油菜地土壤中的有机结合态 Zn 均比生菜地的含量高,生菜地土壤中的全 Zn 和有效态 Zn 的含量比油菜地中的明显减少。油菜地土壤

施用污泥后 Zn 的累积远远高于生菜地土壤。

## 3 结论

(1)施用污泥堆肥后土壤中的 Cu, Zn 有效态含量和其他各形态含量均有所增加,且其增加程度随污泥堆肥施入量的增加而增加。

(2)土壤中 Cu 的各种形态的关系为:残渣态 > 铁锰氧化物结合态 > 有机结合态 > 可交换态 > 碳酸盐结合态,其中可交换态 Cu 对生物有效态 Cu 的贡献是主要的。土壤中的 Cu 主要以不能被植物利用的残渣态存在。在 Zn 的各形态中残渣态占绝大部分,其次为铁锰氧化物结合态,碳酸盐结合态和有机结合态次之。土壤中的 Zn 主要以不能被植物利用的残渣态存在。

(3)污泥堆肥施用于种植蔬菜的土壤中 Cu, Zn 的累积有很大差异,生菜收获后土壤中 Cu 的累积高于油菜收获后土壤,油菜收获后土壤中 Zn 的累积高于生菜收获后土壤。

### 参考文献:

- [1] 马娜, 陈玲, 熊飞. 我国城市污泥的处置与利用[J]. 生态环境, 2003, 12(1): 92 - 95.
- [2] 李国学, 黄焕忠, 黄铭洪. 施用污泥堆肥对土壤和青菜重金属积累特性的影响[J]. 中国农业大学学报, 1998, 3(1): 113 - 118.
- [3] 周立祥, 戈乃芬. 苏州市污泥成分性质及其对蔬菜和菜地土壤的影响[J]. 南京农业大学学报, 1994, 17(2): 54 - 59.
- [4] Tessier A P, Campbell G C, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metal[J]. *Anal Chem*, 1979, 51(7): 844 - 851.
- [5] 陈世俭, 胡霭堂. 土壤铜形态及有机物质的影响[J]. 长江流域资源与环境, 1995, 4(4): 367 - 371.
- [6] 孔维屏. 土壤中 Cu 的形态及其转化[J]. 环境科学学报, 1987, 7(1): 78 - 85.
- [7] 朱燕婉, 沈壬水, 钱钦文. 土壤中金属元素的五个组分的连续提取法[J]. 土壤, 1989, 21(3): 163 - 166.
- [8] Kline J R, Rust R H. Fractionation of copper in neutron activated soils [J]. *Soil Sci Soc Am Proc*, 1966, 30: 188 - 192.
- [9] McLaren R G, Crawford D V. Studies on Soil Copper: I. The fraction of Cu in soils[J]. *J Soil Sci*, 1973, 24: 172 - 181.
- [10] Shuman L M. Zinc, manganese, and copper in soil fractions [J]. *Soil Sci*, 1979, 127: 10 - 17.
- [11] Tessier A, Campbell P G G, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metal[J]. *Analytical Chemistry*, 1979, 51(7): 844 - 850.
- [12] McBride M B. Chemical sorption of Cd on oalcite surfaces[J]. *Soil Sci Soc Am J*, 1980, 44(1): 26 - 28.
- [13] 周立祥, 胡霭堂. 城市污泥利用研究[J]. 生态学报, 1999, 19(2): 185 - 193.
- [14] 陈怀满. 土壤-植物系统中的重金属污染[M]. 北京: 科学出版社, 1996. 300 - 307.