

# 草木灰污泥联合施用对 Cd 污染土壤中 Cd 形态变化的影响\*

朱雅兰<sup>1</sup> 李 明<sup>2</sup> 黄巧云<sup>2\*\*</sup>

1. 湖北省黄石理工学院环境科学与工程学院, 黄石 435003;

2. 华中农业大学农业部亚热带农业资源与环境重点实验室, 武汉 430070

**摘要** 利用盆栽小白菜试验研究了施入草木灰、污泥和草木灰污泥混合物对镉污染土壤中 Cd 形态的影响。结果表明:草木灰、污泥和草木灰污泥混合物的施用导致了土壤中 Cd 的重新分配;土壤中生物有效性较高的有效态 Cd 含量明显降低,并转化为不易被植物吸收的惰性态 Cd。土壤水溶态和交换态 Cd 含量较对照最大降低 56.60%~68.38%;有机结合态 Cd 含量显著升高,最大升幅较对照升高 166.7%~281.1%;无机结合态 Cd 最大升幅达 72.60%~73.20%,残渣态 Cd 含量较对照升高,最大升幅为 37.93%~112.50%。因此,可以通过施入草木灰、污泥、草木灰污泥混合物来修复 Cd 污染土壤。

**关键词** 草木灰; 污泥; Cd 形态

**中图分类号** S 151.9<sup>+</sup>3; X 132 **文献标识码** A **文章编号** 1000-2421(2010)04-0447-05

随着工农业的迅速发展,工业污水回灌以及农药化肥的使用,土壤遭受到了日益严重的重金属污染<sup>[1-2]</sup>。残留在土壤中的重金属元素可能渗漏到地下水中,污染人们的生活饮用水;同时也可能通过不同途径进入食物链,在食物链不同营养级中累积放大,这些重金属元素不但对土壤环境本身和农产品质量产生威胁,也极大地影响了人类和动物的健康<sup>[2-4]</sup>。施用无机物质(如石灰、磷复合物)和有机物质(如生物固体)可以固定土壤中的重金属,降低其生物有效性<sup>[5-6]</sup>。Bolan 等<sup>[7]</sup>通过施用生物固体废料堆肥做修复剂,使新西兰 Manawatu 地区土壤中的 Cd 形成有机复合物,减轻 Cd 对芥菜(*Brassica juncea* L.)的毒性。合适的修复剂不仅对土壤生态破坏较小,甚至可改善土壤肥力和生物化学性质,提高修复效果<sup>[8]</sup>。多种物质被用于土壤金属的原位钝化修复,无机物如磷酸盐衍生物、沸石类硅酸盐、石灰等,有机质如腐殖酸、新鲜有机废弃物、堆肥等<sup>[5]</sup>。关于施用草木灰、污泥作为生物有机物料缓解土壤重金属污染的研究则较少。本试验采用盆栽小白菜试验并结合 Sposito 连续提取法测定了施用草木灰、污泥和草木灰污泥混合物后根际土及非根际土的各种 Cd 形态含量,旨在通过重金属 Cd 的形态转

化,评价草木灰、污泥草木灰污泥混合物对重金属污染土壤的修复效果。

## 1 材料与方法

### 1.1 供试材料

供试土壤采自华中农业大学南湖畔荒地,采样深度为 0~20 cm。土壤采集后,去除草根、石块后于阴凉通风处自然风干。草木灰由武汉生物发电公司提供,污泥由武汉市百威啤酒公司提供,土壤、草木灰、污泥理化性质见表 1。供试植物为小白菜 *B. campestris*,品种为五月慢,湖南省冷水江市蔬菜种子生产。

### 1.2 试验设计

采用土培盆栽试验,土壤设 2 个镉水平,共 14 个处理,每个处理重复 4 次。其中,重金属镉以 CdCl<sub>2</sub> 溶液形式加入, Cd<sup>2+</sup> 含量分别为 2.0、4.0 mg/kg(以 Cd<sub>2</sub>, Cd<sub>4</sub> 表示)。混匀搁置 3 d 后加入草木灰、污泥和草木灰污泥混合物 ( $m_{草木灰} : m_{污泥} = 1 : 1$ ),草木灰(PA)、污泥(S)和草木灰污泥混合物(M)施用量分别为 0(不添加,对照)、草木灰 10(PA10)、草木灰 40(PA40)、污泥 10(S10)、污泥 40(S40)、草木灰污泥混合物 10(M10)、草木灰污泥混合

收稿日期:2010-01-05; 修回日期:2010-04-23

\* 国家“863”高技术研究发展计划(2006AA06Z350、2007AA10Z408)资助

\*\* 通讯作者. E-mail: qyhuang@mail.hzau.edu.cn

朱雅兰,女,1964 年生,副教授.研究方向:环境监测和环境工程. E-mail: zyl525252@163.com

表 1 土壤、草木灰和污泥的基本理化性质

Table 1 Characterization of the soil, ash and sludge

试验材料 Materials	有机质/ (g/kg) O. M.	全氮 N/ (g/kg) Total N	硝态氮/ (mg/kg) NO <sub>3</sub> -N	全磷/ (g/kg) Total P	有效磷/ (mg/kg) Available P	全钾/ (g/kg) Total K	速效钾 K/ (g/kg) Available K	Cd/ (mg/kg)	pH
土壤 Soil	15.26	1.10	21.93	0.97	40.67	12.07	0.35	—	6.13
草木灰 Straw ash	110.50	0.60	25.67	12.52	688.51	24.48	15.01	—	9.31
污泥 Sewage sludge	307.43	33.52	3.20	7.69	218.93	1.31	0.59	2.33	6.48

物 40(M40) g/kg。以少量蒸馏水浇润,放置 3 d 后播种。待小白菜出苗后定苗,每盆留 8 株,播种 70 d 后收获取样。小白菜生长期均用蒸馏水浇灌并施入化肥(第 1 次追施 CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> 0.5 g/kg, KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 0.35 g/kg; 第 2 次追施 CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> 0.6 g/kg, KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 0.37 g/kg), 土壤含水率保持在 20% 左右。盆栽土壤分根际土和非根际土分别取样。根际土取样采用抖动法:抖落根系上多余的土壤,附着于根系上的为根际土;取非根际土时先将盆中的土混匀再取土,经风干后,碾磨过孔径 0.154 mm 筛,密封保存。

### 1.3 土壤、草木灰和污泥的基本理化性质测定

有机质测定采用重铬酸钾容量法;全氮采用硫酸—高氯酸消煮—凯氏定氮法;硝态氮用 2 mol/L 氯化钾浸提—流动注射法测定;全磷采用硫酸消煮—钼锑抗比色法;有效磷用 0.5 mol/L 碳酸氢钠浸提—钼锑抗比色法;全钾采用 NaOH 熔融—火焰光度计法;速效钾用 NH<sub>4</sub>OAC 浸提,火焰光度法;镉含量采用 HCl—HNO<sub>3</sub>—HClO<sub>4</sub> 消煮,火焰原子吸收分光光度法(FAAS-240);pH 值采用  $m_{\pm} : m_w = 1.0 : 2.5$  的比例加蒸馏水,玻璃棒搅匀后用 pH 计测定;基本理化性质测定参照文献[9]。实验数据采用 Sigmaplot10.0 和 SAS 分析软件进行处理。

### 1.4 土壤 Cd 形态的连续提取

采用 Sposito 等提出的连续提取方法,将土壤中镉分为水溶态和交换态、有机结合态、无机结合态以及残留态(表 2)。该测定方法中土样用量为 2.00 g,每步所加提取液均为 25 mL,每个土样设 3 个重复。最后用火焰原子吸收分光光度法测定各形态提取液中的 Cd 含量。

## 2 结果与分析

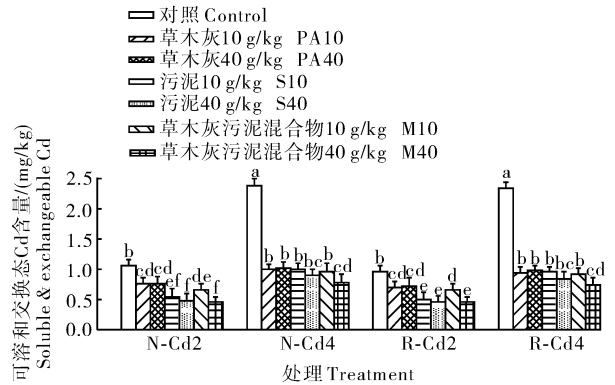
### 2.1 不同处理对土壤可溶态和交换态镉的影响

从图 1 可看出,非根际土的可溶态和交换态 Cd 含量,从最高(对照处理)的 1.06~2.39 mg/kg 降到 M40 的 0.46~0.79 mg/kg,较对照降低 56.60%~66.95%。根际土的可溶态和交换态 Cd 含量从最高(对照处理)的 0.74~0.96 mg/kg 降到

表 2 土壤 Cd 形态的提取方法

Table 2 Sequential extraction of Cd in soil

编号 Code	步骤 Step	Cd 形态 Cd form	提取剂 (1 : 12.5) Extractant	振荡条件 Vibration condition
F1	1	水溶态和交换态 Water soluble and exchangeable	0.5 mol/L KNO <sub>3</sub>	16 h, 25 °C
F2	2	有机结合态 Organic-bound	0.5 mol/L NaOH	16 h, 25 °C
F3	3	无机结合态 Inorganic-bound	0.05 mol/L NaH <sub>2</sub> EDTA	6 h, 25 °C
F4	4	残留态 Residual	4 mol/L HNO <sub>3</sub>	16 h, 89 °C



N: 非根际土 Non-rhizosphere; R: 根际土 Rhizosphere; Cd2、Cd4 表示土壤 Cd<sup>2+</sup> 含量分别为 2.0、4.0 mg/kg Cd2、Cd4 shows the contents of Cd<sup>2+</sup> in soil are 2.0, 4.0 mg/kg, respectively; 下同 The same as follows.

图 1 不同处理对土壤可溶态和交换态 Cd 含量的影响  
Fig. 1 Effect of treatment on soluble & exchangeable Cd in non-rhizosphere and rhizosphere soil

M40 的 0.41~0.74 mg/kg, 较对照处理降低 57.30%~68.38%。污泥和草木灰污泥混合物施用后,可溶态和交换态 Cd 含量显著降低,草木灰用量没有影响;污泥和草木灰污泥混合物用量增加,Cd 含量下降,但不显著。非根际土和根际土间无差异。PA、S、M 各处理间有差异,但变化趋势不明显。

### 2.2 不同处理对土壤有机结合态镉含量的影响

从图 2 可看出,非根际土有机结合态 Cd 含量从最低(对照处理)的 0.21~0.39 mg/kg 上升到

S40 的最高值 0.61 ~ 1.39 mg/kg, 升幅达 190.4%~256.4%。根际土的有机结合态 Cd 含量从最低值(对照处理)的 0.24~0.37 mg/kg 上升到 M40 的最高值 0.64~1.41 mg/kg, 升幅达 166.7%~281.1%。草木灰、污泥和草木灰污泥混合物施用, 有机结合态 Cd 含量显著升高, 草木灰和污泥用量对有机结合态 Cd 含量没有影响。草木灰污泥混合物用量增加, 有机结合态 Cd 含量升高, 但 2 mg/kg Cd<sup>2+</sup> 处理(Cd2)差异不显著, 4 mg/kg Cd<sup>2+</sup> 处理(Cd4)差异显著。草木灰、污泥和草木灰污泥混合物施用各处理之间有差异, 但不明显, 图 2 非根际土和根际土的有机结合态 Cd 含量上升程度在低处理用量时无差异, 高处理用量时为根际土 > 非根际土, 但不显著。

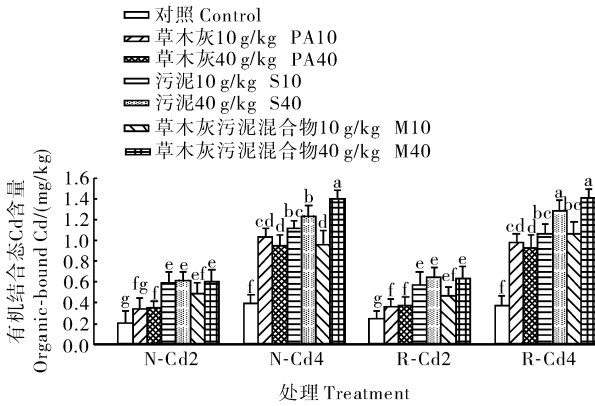


图 2 不同处理对土壤有机结合态 Cd 含量的影响

Fig. 2 Effect of treatment on organic-bound Cd in non-rhizosphere and rhizosphere soil

2.3 不同处理对土壤无机结合态镉含量的影响

从图 3 中可以看出, 草木灰、污泥和草木灰污泥混合物施用后, Cd2 处理的非根际和根际土的无机结合态 Cd 含量变化不明显, 甚至略有降低, 非根际

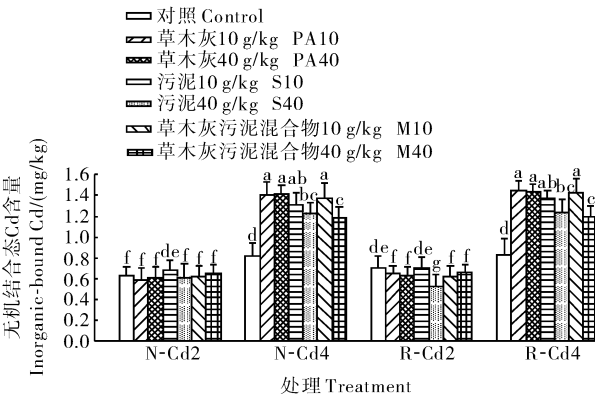


图 3 不同处理对土壤无机结合态 Cd 含量的影响

Fig. 3 Effect of treatment on inorganic-bound Cd in non-rhizosphere and rhizosphere soil

对照为 0.63 mg/kg, 在 S10 时达到最大值 0.69 mg/kg。Cd4 处理非根际土的无机结合态 Cd 从最低值 0.82 mg/kg 上升到 PA40 最高值 1.42 mg/kg, 最大升幅达 73.2%; 根际土的无机结合态 Cd 含量从对照的 0.84 mg/kg 上升到 PA10 的最高值 1.45 mg/kg, 升幅达 72.6%。Cd4 处理中草木灰、污泥和草木灰污泥混合物施用后无机结合态含量显著升高, 但不同草木灰用量之间没有明显差异, 污泥和草木灰污泥混合物用量增加, 无机结合态 Cd 含量有所下降。

2.4 不同处理对土壤残渣态镉含量的影响

从图 4 中可以看出, 非根际土的残渣态 Cd 含量从对照处理的最低值 0.24~0.58 mg/kg 上升到 S40 (M40) 的最高值 0.51~0.80 mg/kg, 升幅达 37.93%~112.50%。根际土的残渣态 Cd 含量从对照处理的最低值 0.26~0.57 mg/kg 上升到 S40 (M40) 的最高值 0.53~0.82 mg/kg, 升幅达 43.86%~103.80%。

草木灰、污泥和草木灰污泥混合物施用后, 残渣态 Cd 含量升高。不同草木灰用量之间没有显著差异。污泥和草木灰污泥混合物用量增加, 残渣态 Cd 含量升高, 但不显著。PA、S、M 各处理之间有差异, 但变化趋势不明显, 图 4 中非根际土和根际土的残渣态 Cd 含量 Cd2 处理时无差异, Cd4 处理时为根际土 > 非根际土, 但不显著。

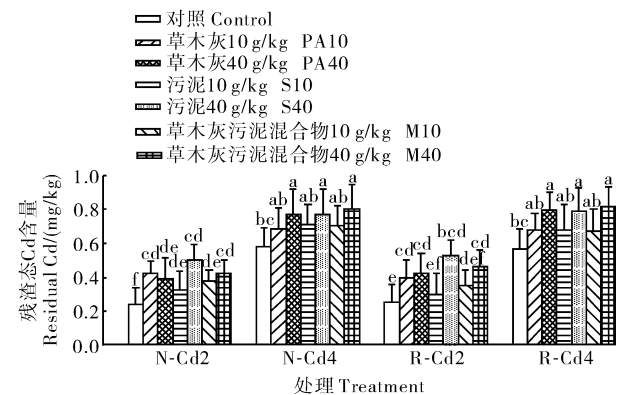


图 4 不同处理对土壤残渣态 Cd 含量的影响

Fig. 4 Effect of treatment on inorganic-bound Cd in non-rhizosphere and rhizosphere soil

3 讨论

本研究应用 Sposito 顺序浸提法, 连续提取非根际土壤和根际土壤的 4 种 Cd 形态, 结果表明: 不同 Cd 处理土壤中施入草木灰、污泥和草木灰污泥

混合物后,土壤水溶态和交换态 Cd 含量显著降低,较对照最大降低 56.60%~68.38%。有机结合态 Cd 含量显著升高,最大升幅较对照升高 166.7%~281.1%。Cd4 处理时无机结合态 Cd 含量显著升高,最大升幅达 72.60%~73.20%,残渣态 Cd 含量较对照升高,最大升幅为 37.93%~112.50%。

非根际土和根际土比较,水溶态和交换态 Cd 含量降低无差异,有机结合态和残渣态 Cd 含量在 Cd2 处理时无差异,在 Cd4 处理时为根际土>非根际土。土壤加入草木灰、污泥、草木灰污泥混合物,可促进小白菜生长,导致根系分泌物增加,提高根际细菌的活性。由于根际细菌对重金属很强的吸附能力<sup>[10-11]</sup>,导致根际土中水溶态和交换态 Cd 更易转化为有机结合态 Cd。Cd2 处理时,无机结合态 Cd 变化不明显,可能与小白菜生长引起土壤根际环境 pH、Eh 等理化性质变化有关<sup>[12]</sup>。

草木灰、污泥、草木灰污泥混合物施入后,将土壤中水溶态和交换态 Cd 转化为有机结合态 Cd。在本研究中,随着草木灰、污泥、草木灰污泥混合物用量增加,土壤有机质含量增加,有利于降低污染土壤中水溶态和交换态 Cd 的含量,增加土壤中有机结合态和残渣态等植物难利用态 Cd 的含量。有机质在土壤中 Cd 的固定钝化中起重要作用,有机质可以促进水溶态和交换态重金属向有机或碳酸盐结合态和残渣态转化<sup>[13-16]</sup>。草木灰、污泥、草木灰污泥混合物中的有机质具有大量的官能团,可以和重金属结合形成稳定复合物,同时由于草木灰和污泥中的有机物分子带有羧基、酚羟基、氨基等活性基团,基团之间以氢键结合成网络,提供了良好的吸附表面,成为良好的吸附载体<sup>[17]</sup>,从而影响土壤中 Cd 形态的转化。

另外,草木灰、污泥、草木灰污泥混合物中含有大量的磷(表 1),磷酸盐可通过生成  $Cd_3(PO_4)_2$  沉淀,从而固定 Cd 离子,降低 Cd 的生物有效性<sup>[1]</sup>。McGowen 等研究<sup>[18]</sup>发现在熔炼污染的土壤中施用高含量的磷酸氢二铵(2.3 g/kg)可以有效地固定土壤中 Cd、Pb、Zn。Seaman 等<sup>[19]</sup>的研究也认为在羟磷灰石存在的土壤中,重金属和磷酸盐形成沉淀导致金属水溶性降低。尤其是在高 Cd 污染的土壤中,Cd 和磷酸盐形成  $Cd_3(PO_4)_2$  和  $CdCO_3$  沉淀对重金属的固定起着重要作用<sup>[20]</sup>。草木灰、污泥、草木灰污泥混合物施用后,磷和有机质矿化过程中形成的其他盐,比如碳酸盐可能和重金属结合形成不

溶的复合物,限制了重金属的移动性<sup>[10,20]</sup>,因而导致无机结合态 Cd 含量增加(图 3)。

非根际土与根际土各形态 Cd 含量的差异可能是因为植物根分泌物改变其根际环境的 pH、Eh 等理化性质,通过螯合、沉淀等作用将重金属污染物滞留在根外,通过改变根际微生物的组成、活性而改变根际环境中重金属的数量和活性,降低重金属的有效性,从而减少植物对重金属的吸收<sup>[21]</sup>。

草木灰、污泥和草木灰污泥混合物的施用导致了土壤中 Cd 的重新分配。土壤中生物有效性较高的有效态 Cd 含量明显降低,并转化为不易被植物吸收的惰性态 Cd。因此,可以通过施入草木灰、污泥、草木灰污泥混合物来修复 Cd 污染土壤。

## 参 考 文 献

- [1] 杨倩,付庆灵,胡红青,等. 黄棕壤中铅镉复合污染对苜蓿生长和品质的影响[J]. 华中农业大学学报,2006,25(4):389-392.
- [2] 谭启玲,胡承孝,周后建,等. 城市污泥中重金属形态及其对潮土酶活性的影响[J]. 华中农业大学学报,2002,21(1):36-39.
- [3] CALA V, CASES M A, WALTER I. Biomass production and heavy metal content of *rosmarinus officinalis* grown on organic waste-amended soil[J]. *J Arid Environ*, 2005, 62:401-412.
- [4] 郭观林,周启星,李秀颖. 重金属污染土壤原位化学固定修复研究进展[J]. 应用生态学报,2005,16(10):1990-1996.
- [5] KNOX A S, SEAMAN J C, MENCH M J, et al. Remediation of metal- and radionuclides-contaminated soils by in situ stabilization techniques[G]//ISKANDAR I K. Environmental restoration of metals-contaminated soils. New York: Lewis Publishers, 2000:21-60.
- [6] BASTA N T, GRADWOHL R, SNETHEN K L, et al. Chemical immobilisation of lead, zinc and cadmium in smelter-contaminated soils using biosolids and rock phosphate[J]. *J Environ Qual*, 2001, 30:1222-1230.
- [7] BOLAN N S, ADRIANO D C, DURAISAMY P, et al. Immobilization and phytoavailability of cadmium in variable charge soils. III. Effect of biosolid compost addition[J]. *Plant Soil*, 2003, 256:231-241.
- [8] 谢国樑,王德汉,林丹妮. 重金属污染河涌底泥电动-竹炭联合修复研究[J]. 华中农业大学学报,2009,28(2):174-178.
- [9] 鲍士旦. 土壤农化分析[M]. 北京:中国农业出版社,2000.
- [10] 魏树和,周启星,张凯松,等. 根际圈在污染土壤修复中的作用与机理分析[J]. 应用生态学报,2003,14(1):143-147.
- [11] ROBINSON B, RUSSELL C, HEDLEY M, et al. Cadmium adsorption by rhizobacteria: implications for New Zealand pastureland[J]. *Agric Ecosyst Environ*, 2001, 87:315-321.
- [12] 常学秀,段昌群,王焕校. 根分泌物作用与植物对金属毒害的抗性[J]. 应用生态学报,2000,11(2):315-320.

- [13] ROSS S M. Retention, transformation and mobility of toxic metals in soils[M]. Chichester: John Wiley and Sons Ltd, 1994.
- [14] SHUMAN L M. Organic waste amendments effect on zinc fractions of two soils[J]. J Environ Qual, 1999, 28: 1442-1447.
- [15] WALKER D J, CLEMENTE R, BERNAL M P. Contrasting effects of manure and compost on soil pH, heavy metal availability and growth of *Chenopodium album* L. in a soil contaminated by pyritic mine waste[J]. Chemosphere, 2004, 57: 215-224.
- [16] NARWAL R P, SINGH B R. Effect of organic materials on partitioning, extractability and plant uptake of metals in an alum shale soil[J]. Water Air Soil Pollut, 1998, 103: 405-421.
- [17] 曾光明, 黄国和, 袁兴中, 等. 堆肥环境生物与控制[M]. 北京: 科学出版社, 2006.
- [18] MC-GOWEN S L, BASTA N T, BROWN G O. Use of diammonium phosphate to reduce heavy metal solubility and transport in smelter-contaminated soil[J]. J Environ Qual, 2001, 30: 493-500.
- [19] SEAMAN J C, AREY J S, BERTSCH P M. Immobilization of nickel and metals in contaminated sediments by hydroxyapatite addition[J]. J Environ Qual, 2001, 30: 460-469.
- [20] BOLAN N S, DURAISAMY V P. Role of inorganic and organic soil amendments on immobilization and phytoavailability of heavy metals; a review involving specific case studies[J]. Aus J Soil Res, 2003, 41(3): 533-555.
- [21] WALKER D J, CLEMENTE R, ROIG A, et al. The effects of soil amendments on heavy metal bioavailability in two contaminated Mediterranean soils[J]. Environ Pollut, 2003, 122: 303-310.

## Effects of Straw Ash and Sewage Sludge on Morphologic Changes of Cadmium in Cadmium Contaminated Soil

ZHU Ya-lan LI Ming HUANG Qiao-yun

1. School of Environmental Science and Engineering, Huangshi Institute of Technology, Huangshi 435003, China;

2. College of Resources and Environment, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China

**Abstract** Effects of straw ash and sewage sludge on the morphologic changes of cadmium in cadmium contaminated soil were investigated with potted cabbage. The results showed that application of straw ash, sewage sludge can lead to the redistribution of Cd in soil. Application of straw ash, sewage sludge converted soluble and exchangeable Cd in the soil into inertia and organic-bound Cd. The concentration of soluble and exchangeable Cd was decreased 56.60%-68.38%, and organic-bound fraction was increased 166.7%-281.1% in comparison with the control. Inorganic-bound Cd was significantly increased with the largest increase of 72.60%-73.20%. Residual Cd increased 37.93%-112.5% in comparison with the control. Therefore, straw ash and sewage sludge can be applied to repair Cd contaminated soil.

**Key words** straw ash; sewage sludge; cadmium-morph

(责任编辑:张志钰)