

DOI: 10.7524/AJE.1673-5897.20180925001

马双进, 陈启敏, 张永利, 等. 熟污泥改良土壤中 Cd 的形态分布特征和生物有效性[J]. 生态毒理学报, 2018, 13(6): 360-368

Ma S J, Chen Q M, Zhang Y L, et al. Morphological distribution and bioavailability of Cd in soil amended with sludge [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2018, 13(6): 360-368 (in Chinese)

熟污泥改良土壤中 Cd 的形态分布特征和生物有效性

马双进, 陈启敏, 张永利, 胡亚虎[#], 南忠仁^{*}, 王厚成

兰州大学 资源环境学院 甘肃省污染预警与控制重点实验室, 兰州 730000

收稿日期: 2018-09-25 录用日期: 2018-11-05

摘要: 通过苜蓿盆栽实验和 Tessier 五步提取法, 研究了不同比例的堆肥污泥施入黄土后, 土壤中 Cd 的形态分布和生物有效性及重金属在施污土壤-苜蓿中的迁移转化规律。结果表明: 不同比例的污泥施入黄土后, 随着污泥施入量的增加, 土壤中 Cd 的主要赋存形态由对照组的不可利用态(残渣态)向潜在有效态(铁锰氧化态)转化, 污泥的施入提高了重金属 Cd 的生物有效性; 苜蓿的种植对施污根际土中 Cd 的活性产生了钝化作用, 使施污黄土根际土壤中潜在有效态 Cd 主要向不可利用态的 Cd 转化; 苜蓿各器官对 Cd 均有富集和转移能力, 苜蓿各部位重金属 Cd 含量的分布规律为: 根部>茎叶部; 线性回归分析结果表明: 碳酸盐结合态 Cd 是苜蓿茎叶部和根部吸收 Cd 的主要贡献形态; 因此在实际生产时须严格控制污泥的施用量, 以避免 Cd 在苜蓿体内富集危害动物和人体健康。

关键词: 熟污泥; Cd; 苜蓿; 形态分布特征; 生物有效性

文章编号: 1673-5897(2018)6-360-09 中图分类号: X171.5 文献标识码: A

Morphological Distribution and Bioavailability of Cd in Soil Amended with Sludge

Ma Shuangjin, Chen Qimin, Zhang Yongli, Hu Yahu[#], Nan Zhongren^{*}, Wang Houcheng

Key Laboratory for Environment Pollution Prediction and Control, Gansu Province, College of Earth and Environmental Sciences, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China

Received 25 September 2018 accepted 5 November 2018

Abstract: The morphological distribution and bioavailability of cadmium (Cd) in soil and the migration and transformation of Cd in soil-alfalfa system were studied by carrying out pot experiments. Cooked sludge were added to loess at the ratios of (0%, 0.5%, 1.5%, 3%, 6%, 10% and 15%). With the increases in sludge ratios, some Cd in unusable state (or residual state) in the soil was transformed to potential available state (iron-manganese oxidation state). Also, the sludge application increased the bioavailability of Cd. The planting of alfalfa had a passivation effect on the morphology of Cd in the rhizosphere soil, where the form of Cd was transformed from the potential available state to the unusable state. All organs of alfalfa plants had the ability to accumulate and transfer Cd. The

基金项目: 国家重点研发计划项目(2018YFC1802905); 国家自然科学基金项目(51178209, 91025015, 41501337); 兰州大学中央高校基本科研业务费专项资金项目(lzujbky-2015-214, lzujbky-2015-138)

作者简介: 马双进(1992-), 男, 汉族, 甘肃通渭人, 硕士研究生, 研究方向为重金属污染过程控制和生态修复, E-mail: mashj17@lzu.edu.cn;

*** 通讯作者 (Corresponding author),** E-mail: zhongrennan@126.com

共同通讯作者 (Co-corresponding author), E-mail: huyh@lzu.edu.cn

regularities of the distribution of Cd in the organs of alfalfa plant were root > stem and leaf. A stepwise regression analysis showed the carbonate-bound Cd was the main contributor to the accumulation of Cd in the leaves and roots of alfalfa. Therefore, the application amount of sludge must be strictly controlled in agricultural practices to avoid the accumulation of Cd in alfalfa that may pose risks to animals and human health.

Keywords: cooked sludge; Cd; alfalfa; morphological distribution; bioavailability

位于西北干旱半干旱地区的马兰黄土为风积黄土的代表,以粉状土为主,pH 值和碳酸盐含量高,有机质含量低(0.7% ~ 1.5%),营养缺乏且易被侵蚀产生水土流失,难以满足植物的生长需求。堆肥污泥中含有丰富的营养物质和植物生长所需微量元素,施入黄土后可以增强黄土肥力、改善黄土土质、增加植物产量^[1]。但由于城市污泥中含有大量的重金属成为污泥大规模土地利用的主要限制因素^[2],有学者研究发现,城市污泥中 Cd 的超标率最高,应在土地利用(尤其是碱性土壤)中优先关注^[3]。人体摄入 Cd 的主要来源为农作物,而农作物的生产与土壤污染紧密相连^[4-5],因此如何缓解和抑制农田土壤中 Cd 污染对农作物和人体的危害引起学者的广泛关注。

重金属在土壤中的赋存形态能够很好地反映其生物可利用性^[6],进而决定土壤中各种重金属对环境的影响^[7]。重金属生物有效形态的含量和分布、存在比例及其富集迁移转化能力在很大程度上决定了重金属在环境中的行为和生态毒理学意义^[8]。因此研究重金属在土壤中的形态分布特征和生物有效性对于研究堆肥污泥施入黄土后对土壤污染及作物的种植有着重要的参考价值。

目前,国内外关于污泥土地利用的研究已经比较多,Venegas 等^[9]和 Parraga-Aguado 等^[10]学者研究发现堆肥污泥通过改变土壤的物理、化学和生物特性,在恢复缺乏营养的贫瘠土壤方面显示出积极的效果。但堆肥污泥中存在的有毒重金属(Cd、Cu 和 Zn),植物通过根部吸收并将这些金属运输到幼苗,

最终导致植物中毒^[11-12],是目前应用于土壤最大的环境问题^[13-15]。国内研究大多数集中在我国东部的发达地区^[16-18],西北地区施加污泥改性黄土的研究相对比较少,在改性后的土壤上种植苜蓿的研究还鲜有报道。紫花苜蓿是一种抗逆性强、生物产量高、气候适应性极强、营养丰富的豆科牧草,有较好的固氮和保水能力^[19-20],在我国西北黄土高原地区种植紫花苜蓿具有显著的生态经济效益^[21]。本文通过苜蓿盆栽实验和 Tessier 五步提取法,研究了不同比例的堆肥污泥施入黄土后,土壤中 Cd 的形态分布和生物有效性及重金属在施污土壤-苜蓿中的迁移转化规律。以期为西北干旱区施污黄土中重金属 Cd 安全评价及农业生产提供科学依据。

1 材料与方法 (Materials and methods)

1.1 供试材料

实验供试土壤为马兰黄土,采自榆中县兰州大学榆中校区萃英山周边郊区,采样点坐标为 35°57'07.4"N,104°08'49.4"E。土样取回后置于塑料膜上阴凉处自然风干,压碎,剔除植物残体、石头等异物,过 2 mm 尼龙筛,装袋备用。

实验供试堆肥污泥,是由取自兰州市七里河污水处理厂曝气池的脱水污泥和农田麦秆(干质量比为 7 : 1)混合后,进行 2 个月的人工翻堆,通过静态好氧堆肥化的稳定化污泥,然后将堆肥污泥碾碎装袋备用。供试黄土和堆肥污泥理化性质及 Cd 含量见表 1。

表 1 供试黄土和堆肥污泥理化性质及 Cd 含量

Table 1 Physico-chemical properties and concent of Cd of tested loess and sewage sludge

材料 Material	pH	EC ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	有机质(OM)/(g·kg ⁻¹) Organic matter (OM)/(g·kg ⁻¹)	总氮/(g·kg ⁻¹) TN/(g·kg ⁻¹)	总磷/(g·kg ⁻¹) TP/(g·kg ⁻¹)	CEC/ (Cmol(+))·kg ⁻¹)	总 Cd /(mg·kg ⁻¹) TCd/(mg·kg ⁻¹)
风干黄土 Dry loess	8.12	886.5	7.21	0.43	0.82	1.54	0.11
堆肥污泥 Compost sludge	6.83	3 142	210.1	30.76	18.42	31.93	1.46

注:EC 表示土壤电导率;CEC 表示土壤阳离子交换量;TCd 表示总 Cd。

Note: EC represents the soil electrical conductivity; CEC represents the soil cation exchange capacity; TN represents total nitrogen; TP represents total phosphorus; TCd represents the total Cd.

实验供试植物为紫花苜蓿(*Medicago sativa*),购自于甘肃省农科院。

1.2 实验设计

根据对该试验区域黄土 Cd 污染水平的长期调查,并结合《城镇污水处理厂污泥处置 农用污泥》(GJ/T 309—2009)和《农用污泥中污染物控制标准》(GB 4284—1984),根据污泥与黄土不同配比设 7 个处理方案(具体的实验方案设计见表 2),每个处理方案设 3 个重复。污泥按干质量 0%、0.5%、1.5%、3%、6%、10% 和 15% 的比例与黄土充分混合,装于塑料盆中(高 25.5 cm,内径 26.2 cm),每盆装入均匀混合土壤 16 kg,加去离子水保持含水率为田间持水量的 60%,稳定 30 d,然后按照农作制度于 2014 年 7 月 8 日在每个实验盆中播下 10 颗苜蓿种子,待苜蓿盛花期沿土面上方 5 cm 处剪取苜蓿地上茎叶部分,同时进行浇灌。根据苜蓿属多年生植物的特性,视其日照情况,自 2014 年 7 月 8 日种后到 2015 年 9 月共刈割苜蓿 4 批,于第 4 次刈割时分离植物根系,并采集相应的土壤样品,以四分法分取 50 g 待测。每次刈割的植物茎叶部测定苜蓿的主枝长度,于实验室用清水冲洗干净,将紫花苜蓿根部用大量自来水冲洗。于烘箱中先 105 ℃ 烘 1 h 杀青,75 ℃ 连续烘 24 h 至恒重,测其生物量(干质量)。然后使用粉碎机粉碎,过 60 目尼龙筛后装袋备测。

1.3 分析方法

土壤的理化性质指标的测定采用土壤农业化学分析方法中的常规分析方法^[22]。

土壤样品中 Cd 的形态含量采用 Tessier 五步提取法进行测定^[23],土壤样品 Cd 含量的消解采用 HNO₃-HCl-HF-H₂O₂(3:1:1:1, V/V)用微波消解仪(Anton Paar, Multiwave PRO)中 180 ℃ 消解 25 min。Cd 的浓度采用石墨炉原子吸收光谱(GF-AAS) (Thermo Fisher iCE 3000, India)进行测定。植物样品的消解采用 HNO₃-H₂O₂(5:1, V/V)混合酸法消解。消解完成后过滤并用 5% 的 HNO₃ 转移至

50 mL 的容量瓶中,待测。

1.4 质量控制与保证

试验中均采用 20% 平行样、GSS-8 标准土样和 GSV-2 灌木枝叶标准样品进行质控,误差控制在 5% 以内。试剂均为优级纯,所用器皿在使用前均用 10% 硝酸浸泡 24 h 以上。

1.5 数据处理

本文采用 Excel 2007 软件对土壤的理化性质、苜蓿各部位重金属含量和形态比例等数据进行计算整理;采用 SPSS 17.0 统计软件对数据进行显著性和线性逐步回归分析;采用 Origin 8.0 软件进行图形的绘制。文中所有的数据均为平均值±标准差($n=3$)。

重金属形态相对变化率为苜蓿种植后与种植前施污根际土壤中重金属 Cd 各形态所占比例的差值;

Cd 富集系数(BCF):苜蓿不同部位的 Cd 浓度与土壤中相应浓度的比值,计算公式如下:

$$BCF = \frac{C_{Cd_p}}{C_{Cd_s}}$$

C_{Cd_p} 为苜蓿各器官中重金属 Cd 的含量($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$);

C_{Cd_s} 为土壤中重金属 Cd 的含量($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)。

Cd 转移系数(TF)为苜蓿地上不同部位的 Cd 浓度与根中相应浓度的比值,计算公式如下:

$$TF = \frac{C_{Cd_s}}{C_{Cd_r}}$$

C_{Cd_s} 为苜蓿地上部位各器官中重金属 Cd 的含量($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$); C_{Cd_r} 为苜蓿根部重金属 Cd 的含量($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)。

2 结果与分析 (Results and analysis)

2.1 施加污泥后土壤中重金属 Cd 的形态含量变化与分布特征

堆肥污泥中重金属 Cd 的 Tessier 五步提取形态如表 3 所示,堆肥污泥中 Cd 主要以 T3 为主,占 60.15%;T2 和 T4 次之,分别占 14.52% 和 14.55%。

表 2 实验设计方案
Table 2 Design of experiments

处理水平 Treatment level	P0 (0%)	P1 (0.5%)	P2 (1.5%)	P3 (3%)	P4 (6%)	P5 (10%)	P6 (15%)
污泥比例 Sludge ratio	0	0.5	1.5	3	6	10	15
黄土比例 Loess ratio	100	99.5	98.5	97	94	90	85

堆肥污泥施入黄土后土壤中重金属 Cd 的含量与分布情况如表 4 所示,与对照组(P0)相比,随着黄土中施加堆肥污泥比例的增加,土壤中 Cd 形态的总含量呈现出显著的增加趋势。但各形态之间的变化不尽相同,其中 T2、T3、T4 形态的含量随着污泥施加比例的增加而显著增加,T1、T5 形态的含量随着污泥添加比例的增加不断减少。由表 4 可知,对照组中(P0)Cd 形态含量为 $T5 > T2 > T3 > T4 > T1$,施加污泥后 Cd 形态含量为 $T3 > T2 > T4 > T5 > T1$,随着污泥施加量的增加,T3 形态的含量不断增加,T5 形态的含量不断减少。由此可见堆肥污泥施入黄土后可引起 Cd 形态含量的变化,产生这种现象的原因可能是堆肥污泥中含有较高的 T3 形态的 Cd 所致(表 3)。宋琳琳等^[24]研究发现,不同污泥处理后土壤中 Cd 的存在形态主要为可还原态。

重金属的形态直接影响着重金属的移动性和生物利用率^[25],张朝升等^[26]根据各形态生物利用性的大小,将重金属的形态划分为:T1、T2 易被植物所吸收为有效态;T3、T4 是有效态重金属的直接提供者,为潜在有效态;T5 不易被生物吸收为不可利用态。为了研究污泥施入黄土后土壤中重金属 Cd 的形态

组成,本实验利用形态分配系数 K 即各形态所占百分比来反映 Cd 各形态在土壤中的分布规律。从表 4 可以看出,对照组中 Cd 的形态分布特征为: K_{T5} (30.81%) $> K_{T2}$ (28.99%) $> K_{T3}$ (23.40%) $> K_{T4}$ (12.87%) $> K_{T1}$ (3.93%),说明 T5 和 T2 为黄土中 Cd 的主要存在形态,T1 的含量很少,此结果与金诚^[27]的研究结果相一致。污泥施入黄土后 Cd 的形态分布特征为: K_{T3} (42.78%) $> K_{T2}$ (32.02%) $> K_{T4}$ (12.43%) $> K_{T5}$ (11.34%) $> K_{T1}$ (1.34%),表明污泥施入黄土后增加了土壤中 T3 的含量即潜在有效态的含量,相对提高了土壤中 Cd 的活性,随着污泥施入量的持续增加,各处理水平下 K_{T3} 、 K_{T2} 和 K_{T4} 均呈增加趋势,而 K_{T5} 和 K_{T1} 则不断减少。说明堆肥污泥的施入促进了实验土壤中 Cd 活性的释放,增强了土壤中 Cd 的毒性,加大了对农作物的潜在危害。

施污黄土中 T3、T2、T4 态的 Cd 含量随着污泥施入量的增加而增加,可能是因为堆肥污泥中含有较高的 T3 态 Cd 所致。当堆肥污泥施入黄土时,能够引起土壤有机质等物质的含量发生变化,进而影响土壤环境中重金属的赋存形态、迁移转化趋势及生物有效性^[28]。

表 3 堆肥污泥中重金属 Cd 各形态所占的比例

Table 3 The proportion of various forms of heavy metal Cd in compost sludge

	总量/(mg·kg ⁻¹)	Cd/(mg·kg ⁻¹)				
	Total content/(mg·kg ⁻¹)	T1	T2	T3	T4	T5
堆肥污泥 Compost sludge	1.46	0.093(7.08)	0.192(14.52)	0.799(60.51)	0.192(14.55)	0.044(3.34)

注:1)T1 表示可交换态,T2 表示碳酸盐结合态,T3 表示铁锰氧化态,T4 表示有机结合态,T5 表示残渣态。下同。2)括号内的数字代表各形态占总量的百分比(%)。

Note: 1) T1 represents exchangeable; T2 represents carbonate bound; T3 represents Fe-Mn oxide bound; T4 represents organic bound; T5 represents residual. The same below. 2) The numbers in parentheses represent the percentage of each form (%).

表 4 施加污泥对土壤重金属含量的影响

Table 4 Effect of sewage sludge application on heavy metal Cd content in soil

处理水平 Treatment level	总量/(mg·kg ⁻¹)	Cd/(mg·kg ⁻¹)				
	Total content/(mg·kg ⁻¹)	T1	T2	T3	T4	T5
P0	0.112g	0.008b (3.93)	0.059e (28.99)	0.048g (23.40)	0.026d (12.87)	0.063a (30.81)
P1	0.183f	0.012a (5.61)	0.054f (26.25)	0.058f (28.00)	0.027cd (13.08)	0.056b (27.05)
P2	0.197e	0.011a (5.00)	0.060de (28.44)	0.062e (29.31)	0.028bc (13.30)	0.050c (23.95)
P3	0.208d	0.008b (3.88)	0.061d (28.46)	0.066d (30.63)	0.028bc (13.05)	0.051c (23.98)
P4	0.214c	0.004c (1.85)	0.063c (28.87)	0.082c (37.52)	0.023e (10.39)	0.047d (21.37)
P5	0.227b	0.002d (0.72)	0.074b (31.33)	0.096b (40.71)	0.029b (12.16)	0.035e (15.08)
P6	0.239a	0.004c (1.43)	0.079a (32.02)	0.105a (42.78)	0.031a (12.43)	0.028f (11.34)

注:1)括号内的数字代表各形态占总量的百分比(%)。2)同列不同字母表示各处理之间的差异性显著($P < 0.05$)。

Note: 1) The numbers in parentheses represent the percentage of each form (%). 2) Different letters in the same column indicate significant differences between treatments ($P < 0.05$).

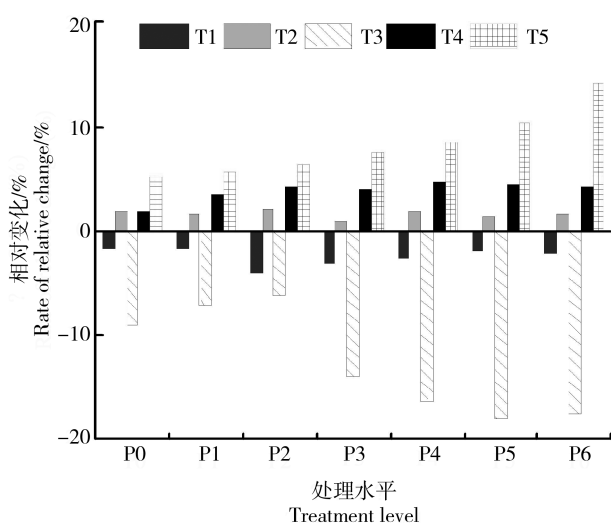


图1 苜蓿种植前后根际土壤中Cd各形态的相对变化率

Fig. 1 Relative change rate of Cd in rhizosphere soil before and after alfalfa planting

2.2 苜蓿的种植对施污土壤中重金属Cd形态分布的影响

为了研究苜蓿的种植对土壤中重金属Cd各形态的影响,本实验对苜蓿种植后施加污泥的土壤中的Cd各形态的含量进行分析,可以看出苜蓿种植后根际土壤中重金属Cd的含量较种前有所降低,这可能是苜蓿在生长的过程中吸收了具有较强生物活性的重金属所致。重金属Cd的各形态所占的比例较种前发生了显著的变化,种植苜蓿前后施污土壤中Cd各形态所占比例的相对变化率如图1所示。苜蓿的种植使施污黄土中铁锰氧化态Cd的比例减少,降低幅度为7.14%~18.04%;增加了根际土壤中残渣态Cd的比例,增加幅度为5.17%~14.11%,碳酸盐结合态和有机结合态的增加幅度为0.82%~1.95%和1.89%~4.79%。说明在苜蓿生长的过程中根际土壤中部分潜在有效态(T3)的Cd主要向不可利用态(T5)的Cd转化,同时也有一部分转化为活性较高的形态(T2和T4)。因此苜蓿的种植在一定的程度上钝化了土壤中Cd的活性。

植物能够通过根际作用来改变根部周围的土壤环境,从而对根际土壤中重金属的形态分布产生一定的影响^[24]。有学者研究发现,在施加污泥的土壤中种植小白菜会使土壤中不可利用态Cd向潜在有效态Cd转化,本研究中苜蓿种植后根际土壤中部分潜在有效态Cd主要向不可利用态的Cd转化^[29]。产生这种现象的原因可能与堆肥污泥的pH(6.83)较低有关,随着污泥施加比例的增加,土壤的pH不断

降低,导致土壤中T3的形成减少^[30]。

2.3 土壤中Cd的生物有效性

2.3.1 不同处理组苜蓿各部位重金属Cd的含量和分布

堆肥污泥施入黄土后苜蓿各部位重金属Cd的含量与分布情况如表5所示,随着黄土中施加堆肥污泥比例的增加,苜蓿根部和茎叶部对重金属Cd的吸收量呈现出不显著($P < 0.05$)的“低促高抑”现象。随着施加污泥比例增加,苜蓿根部和茎叶部对土壤中Cd的吸收量较对照组分别增加了3~5.4和1~3.5倍,并且在污泥施加水平为P5时达到最大,分别为0.78、0.20、0.19、0.14和0.14 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

但由于植物根部对重金属的吸收有特殊的机制,使得苜蓿对重金属Cd的吸收大多积累在根部,而在茎叶部的积累较少。在较低污泥施加比例(P1~P2)的土壤中,苜蓿茎叶部对Cd的吸收量与对照组(P0)无显著差异。在较高污泥施加比例(P4~P6)的土壤中,苜蓿茎叶部对Cd的吸收量与对照组(P0)之间差异显著,但各处理水平之间没有显著性差异。因此,从苜蓿对重金属Cd的吸收可以看出,较低比例的堆肥污泥施入黄土后茎叶中重金属Cd含量均低于我国《饲料卫生标准》(GB13078—2017)限值($\text{Cd} \leq 1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$),不会对苜蓿产生毒害作用。

2.3.2 苜蓿不同部位Cd含量与土壤中Cd各形态含量的关系

为了探究堆肥污泥施入黄土后土壤中重金属Cd的各生物有效态含量对苜蓿吸收Cd含量的影响程度,将苜蓿不同部位重金属总吸收量与具有生物有效性的各形态的含量做多元线性逐步回归分析,寻找出对苜蓿吸收重金属贡献最大的一种或几种有效形态。结果见表6。

表6中结果显示,苜蓿茎叶和根系对Cd的吸收量与施污土壤中T2(碳酸盐结合态)Cd的含量呈显著($P < 0.01$)正相关;即苜蓿茎叶部和根部吸收Cd贡献最大的形态为T2(碳酸盐结合态),周婷等^[31]的研究结果也表明T2(碳酸盐结合态)为油菜根系吸收重金属Cd贡献最大的形态。

产生这种现象的原因可能是苜蓿的种植和堆肥污泥的施入造成了土壤pH的减小,导致T2(碳酸盐结合态)释放到土壤溶液中,进而使苜蓿根部周围有机酸等分泌物的组成与数量在重金属的胁迫作用下发生了改变,导致根际土壤的氧化还原电位(Eh)、pH、有机酸等的含量发生改变^[32]。反过来这种变化

又将调节重金属 Cd 在苜蓿根部的化学过程以及在苜蓿茎叶部位的迁移^[31]。

2.3.3 Cd 的生物富集与转移能力

苜蓿作为一种抗逆性强、生物产量高、气候适应性极强、营养丰富的豆科牧草类饲料。其地上部分可供动物食用,而且 Cd 在苜蓿茎叶部位的富集量

及 Cd 从苜蓿根部向地上部分的转移量将直接影响到动物的健康以及间接地危害人类的生命健康。因此引入重金属富集系数(bioconcentration factor, BCF)和转移系数(transfer factor, TF)来评价苜蓿对重金属的富集能力和重金属向地上部位的迁移能力。

表 5 堆肥污泥施入黄土后苜蓿体内重金属的分布
Table 5 Distribution of heavy metals in the alfalfa after application of sludge into loess

处理水平 Treatment level	Cd/(mg·kg ⁻¹)				
	茎叶部(Stem and leaf)				根部(Root)
	第一茬(First)	第二茬(Second)	第三茬(Third)	第四茬(Fourth)	
P0	0.10 ±0.02e	0.10 ±0.02de	0.04 ±0.01e	0.06 ±0.01cd	0.14 ±0.02e
P1	0.11 ±0.01de	0.10 ±0.01e	0.04 ±0.01e	0.05 ±0.01d	0.42 ±0.03d
P2	0.13 ±0.02d	0.12 ±0.02de	0.05 ±0.01e	0.06 ±0.01cd	0.43 ±0.02cd
P3	0.15 ±0.01c	0.13 ±0.01cd	0.07 ±0.01d	0.06 ±0.01cd	0.48 ±0.02cd
P4	0.16 ±0.01bc	0.14 ±0.02bc	0.09 ±0.01c	0.08 ±0.02bc	0.57 ±0.01b
P5	0.20 ±0.01a	0.19 ±0.01a	0.14 ±0.02a	0.14 ±0.01a	0.78 ±0.07a
P6	0.18 ±0.01ab	0.16 ±0.01b	0.11 ±0.01b	0.12 ±0.03b	0.75 ±0.02a

注:第一茬、第二茬、第三茬、第四茬分别表示苜蓿茎叶的收割次数。同列不同字母表示各处理之间的差异性显著($P < 0.05$)。
Note: The first, the second, the third, and the fourth represent the number of times that the stalks and leaves are braked. Different letters in the same column indicate significant differences between treatments ($P < 0.05$).

表 6 苜蓿各部位重金属含量与土壤中重金属形态含量的逐步回归方程
Table 6 The stepwise regression equation between heavy metal content in the alfalfa and their concentration in the soil

重金属元素 Heavy metal element	部位 Parts	逐步回归方程 Stepwise regression equation	R^2	R^2	F	P
Cd	茎叶(Stem and leaf)	$Y=8.758 T2^{*} * +0.861$	0.938	0.919	14.875	<0.01
	根系(Root system)	$Y=11.969 T2^{*} * +1.306$	0.954	0.947	14.092	<0.01

注:** $P < 0.01$ 。
Note: ** $P < 0.01$.

表 7 苜蓿—土壤系统中重金属 Cd 富集系数和转移系数
Table 7 BCFs and TFs of heavy metals Cd in alfalfa-soil system

处理水平 Treatment level	BCF					TF			
	第一茬	第二茬	第三茬	第四茬	根	第一茬	第二茬	第三茬	第四茬
	First	Second	Third	Fourth	Root	First	Second	Third	Fourth
P0	0.89	0.89	0.36	0.54	1.25	0.71	0.71	0.29	0.43
P1	0.55	0.55	0.22	0.27	2.30	0.26	0.24	0.10	0.12
P2	0.66	0.61	0.25	0.30	2.18	0.30	0.25	0.12	0.14
P3	0.72	0.63	0.34	0.29	2.31	0.31	0.27	0.15	0.13
P4	0.75	0.65	0.42	0.37	2.66	0.28	0.27	0.16	0.14
P5	0.88	0.84	0.62	0.62	3.44	0.26	0.28	0.18	0.18
P6	0.75	0.67	0.46	0.50	3.14	0.24	0.24	0.15	0.13

注:第一茬、第二茬、第三茬、第四茬分别表示苜蓿茎叶的收割次数。BCF 表示富集系数,TF 表示转移系数。
Note: The first, the second, the third, and the fourth represent the number of times that the stalks and leaves are braked. BCF represents bioconcentration factor; TF represents transfer factor.

苜蓿—土壤系统中重金属 Cd 富集系数和转移系数如表 7 所示,在苜蓿的茎叶部和根部,随着堆肥污泥使用量的增加 Cd 的 BCF 值显著增大,且根部的 BCF 值显著大于茎叶部,说明重金属 Cd 主要富集在苜蓿的根部,在茎叶部较少;TF 值均小于对照组(P0),且随着污泥施加量的增加在不断增大;其中 Cd 的 BCF 值和 TF 值均在 P5(10%)处理水平下达到最大值。产生这种现象的原因可能是:堆肥污泥施入黄土后,其中的有毒有害物质对苜蓿的生长产生了抑制现象,且随着污泥施入量的增加,抑制作用越来越明显,影响了苜蓿根部络合物的分泌以及重金属向植物体内转移所需载体的产生,进而导致重金属 Cd 在苜蓿各部位的 BCF 值和 TF 值与污泥的施入量之间没有明显的相关性^[3]。

综上所述重金属 Cd 可以在苜蓿体内富集和迁移,重金属 Cd 容易被苜蓿的根部富集,然后转移到茎叶部,最后进入食物链危害动物和人体健康。虽然本研究中污泥按比例施入黄土后苜蓿体内的 Cd 含量未超过我国《饲料卫生标准》(GB13078—2017),但在实际中堆肥污泥施入黄土时,须严格控制施用量,以避免 Cd 在苜蓿体内富集危害动物和人体健康。

综上所述:(1)苜蓿各部位重金属 Cd 含量的分布规律为:根部>茎叶部,各部位 Cd 含量($Cd < 1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)均符合我国《饲料卫生标准》(GB13078—2017)的相关限值。

(2)污泥施入黄土后增加了土壤中 T3(铁锰氧化态)Cd 的含量即潜在有效态的含量,相对提高了土壤中 Cd 的活性,增强了土壤中 Cd 的毒性,加大了对农作物的潜在危害。

(3)苜蓿的种植使施污黄土根际土壤中部分潜在有效态 Cd 主要向不可利用态的 Cd 转化。增加了根际土壤中残渣态 Cd 的比例,因此苜蓿的种植在一定的程度上钝化了施污根际土中 Cd 的活性。

(4)苜蓿各器官对 Cd 均有不同程度的富集,BCF 值:根部 > 茎叶部,可见重金属 Cd 容易被苜蓿富集而进入食物链,因此在实际中使用堆肥污泥施入黄土时,须严格控制施用量,以避免 Cd 在苜蓿体内富集危害动物和人体健康。

通讯作者简介:南忠仁,男,博士,教授,博士生导师,主要从事干旱区生态退化机理与修复技术、土壤与地下水污染控制修复技术和管理对策研究,在国内外学术刊物上发表论文著作 157 篇,其中 SCI 论文 29 篇。

共同通讯作者简介:胡亚虎,男,博士,讲师,主要从事污染土壤的植物修复,在国内外学术期刊上发表学术论文 20 篇。

参考文献 (References):

- [1] 苟剑锋,高冬香,曾正中,等. 污泥施入黄土后重金属 Cu, Zn, Cd 的淋滤迁移[J]. 环境工程学报, 2015, 9(6): 3002-3008
Gou J F, Gao D X, Zeng Z Z, et al. Leaching and migration of Cu, Zn, Cd from sludge applied into loess [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2015, 9(6): 3002-3008 (in Chinese)
- [2] 王喜艳,鄂勇,付春雷,等. 施污土壤与污泥中 Cu, Pb, Cd, Zn 的形态分布[J]. 土壤通报, 2008, 39(3): 665-669
Wang X Y, E Y, Fu C L, et al. Fractional distribution of copper, lead, cadmium and zinc in the soil amended with composted sludge and in sludge itself [J]. Chinese Journal of Soil Science, 2008, 39(3): 665-669 (in Chinese)
- [3] 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, 34(10): 2455-2461
Guo G H, Chen T B, Yang J, et al. Regional distribution characteristics and variation of heavy metals in sewage sludge of China [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2014, 34(10): 2455-2461 (in Chinese)
- [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(1): 283-289
- [5] 刘冲,李虎,赵一莎,等. 城市污泥对 Cd 在黄土中的形态分布及再分配的影响[J]. 环境科学学报, 2015, 35(10): 3218-3224
Liu C, Li H, Zhao Y S, et al. Effect of sewage sludge amendments on the speciation distribution and redistribution of Cd in loess [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2015, 35(10): 3218-3224 (in Chinese)
- [6] 雷鸣,廖柏寒,秦普丰. 土壤重金属化学形态的生物可利用性评价[J]. 生态环境学报, 2007, 16(5): 1551-1556
Lei M, Liao B H, Qin P F. Assessment of bioavailability of heavy metal in contaminated soils with chemical fractionation [J]. Ecology and Environment, 2007, 16(5): 1551-1556 (in Chinese)
- [7] Wang S L, Nan Z R, Liu X W, et al. Availability and speciation of Cu, Zn, and Pb added to irrigated desert soil [J]. Polish Journal of Environmental Studies, 2010, 19(4): 865-869
- [8] 许振岚,陈红. 城市污泥人工土壤中重金属生物有效性及综合毒性研究[J]. 浙江大学学报: 理学版, 2010,

- 37(3): 300-305
- Xu Z L, Cheng H. Bioavailability and comprehensive toxicity of heavy metals in artificial soil composed of sewage sludge [J]. Journal of Zhejiang University: Science Edition, 2010, 37(3): 300-305 (in Chinese)
- [9] Venegas A, Rigol A, Vidal M. Changes in heavy metal extractability from contaminated soils remediated with organic waste or biochar [J]. Geoderma, 2016, 279: 132-140
- [10] Parraga-Aguado I, Alvarez-Rogel J, Gonzalez-Alcaraz M N, et al. Metal mobility assessment for the application of an urban organic waste amendment in two degraded semi-arid soils [J]. Journal of Geochemical Exploration, 2017, 173: 92-98
- [11] Elloumi N, Belhaj D, Jerbi B, et al. Effects of sewage sludge on bio-accumulation of heavy metals in tomato seedlings [J]. Spanish Journal of Agricultural Research, 2016, 14: 1-13
- [12] López R, Burgos P, Madrid F, et al. Source separate collection of recyclables reduces chromium and nickel content in municipal solid waste compost [J]. Clean-Soil, Air, Water, 2015, 43(3): 427-433
- [13] Smith S R. A critical review of the bioavailability and impacts of heavy metals in municipal solid waste composts compared to sewage sludge [J]. Environment International, 2009, 35: 142-156
- [14] Liu H. Relationship between organic matter humification and bioavailability of sludge-borne copper and cadmium during long-term sludge amendment to soil [J]. Science of the Total Environment, 2016, 566-567(566): 8-14
- [15] Santos S, Costa C A, Duarte A C, et al. Influence of different organic amendments on the potential availability of metals from soil: A study on metal fractionation and extraction kinetics by EDTA [J]. Chemosphere, 2010, 78: 389-396
- [16] 赵晓莉, 徐德福, 李泽宏, 等. 城市污泥的土地利用对黑麦草理化指标和品质的影响[J]. 农业环境科学学报, 2010, 29(s1): 59-63
- Zhao X L, Xu D F, Li Z H, et al. Influence of municipal sludge land application to ryegrass physical and chemical properties and quality [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2010, 29(s1): 59-63 (in Chinese)
- [17] 马利民, 陈玲, 吕彦, 等. 污泥土地利用对土壤中重金属形态的影响[J]. 生态环境学报, 2004, 13(2): 151-153
- Ma L M, Chen L, Lv Y, et al. Effects of sewage sludge application to land on species of heavy metals in soil [J]. Ecology and Environment, 2004, 13(2): 151-153 (in Chinese)
- [18] 王新, 周启星, 陈涛, 等. 污泥土地利用对草坪草及土壤的影响[J]. 环境科学, 2003, 24(2): 50-53
- Wang X, Zhou Q X, Chen T, et al. Effects of land utilization of sewage sludge on grass and soils [J]. Environmental Science, 2003, 24(2): 50-53 (in Chinese)
- [19] 王鑫, 马永祥, 李娟. 紫花苜蓿营养成分及主要生物学特性[J]. 草业科学, 2003, 20(10): 39-41
- Wang X, Ma Y X, Li J. Nutritional components and main biological characteristics of alfalfa [J]. Pratacultural Science, 2003, 20(10): 39-41 (in Chinese)
- [20] 孙建华, 王彦荣, 余玲. 紫花苜蓿生长特性及产量性状相关性研究[J]. 草业学报, 2004, 13(4): 80-86
- Song J H, Wang Y R, Yu L. Growth characteristics and their correlation with the yield of *Medicago sativa* [J]. Acta Prataculturae Sinica, 2004, 13(4): 80-86 (in Chinese)
- [21] 温晓霞, 翁琴, 李生焯, 等. 黄土高原苜蓿草业开发利用探讨[J]. 干旱地区农业研究, 2003, 21(3): 160-163
- Wen X X, Weng Q, Li S Y, et al. Development and utilization of alfalfa prataculture on the loess plateau [J]. Agricultural Research in the Arid Areas, 2003, 21(3): 160-163 (in Chinese)
- [22] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京: 中国农业科技出版社, 2000: 78-79
- [23] 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
- [24] 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, 23(10): 2701-2707
- Song L L, Tie M, Zhang C H, et al. Effects of applying sewage sludge on chemical form distribution and bioavailability of heavy metals in soil [J]. Chinese Journal of Applied Ecology, 2012, 23(10): 2701-2707 (in Chinese)
- [25] 刘霞, 刘树庆. 土壤重金属形态分布特征与生物效应的研究进展[J]. 农业环境科学学报, 2006, 25(S1): 407-410
- Liu X, Liu S Q. Progress in research on relationship between heavy metal speciation and bioavailability in soils [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2006, 25(S1): 407-410 (in Chinese)
- [26] 张朝升, 陈秋丽, 张可方, 等. 大坦沙污水厂污泥重金属形态及其生物有效性的研究[J]. 农业环境科学学报, 2008, 27(3): 1259-1264
- Zhang C S, Chen Q L, Zhang K F, et al. Chemical forms and bioavailability of heavy metals in the sludge of Datansha Wastewater Treatment Plant [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2008, 27(3): 1259-1264 (in Chinese)
- [27] 金诚. 施用污泥堆肥对黄土性质及镉铜锌生物有效性

- 的影响研究[D]. 兰州: 兰州大学, 2017: 24-26
- Jin C. Effects of municipal sludge compost application on loess properties and bioavailability of cadmium, copper and zinc [D]. Lanzhou: Lanzhou University, 2017: 24-26 (in Chinese)
- [28] 周立祥, 沈其荣, 陈同斌, 等. 重金属及养分元素在城市污泥主要组分中的分配及其化学形态[J]. 环境科学学报, 2000, 20(3): 269-274
- Zhou L X, Shen Q R, Chen T B, et al. Distribution and chemical form of heavy metals in the principal components of undigested sludge [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2000, 20(3): 269-274 (in Chinese)
- [29] 于瑞莲, 徐加庆, 胡恭任, 等. 施用污泥对小白菜生长及其迁转重金属的影响[J]. 生态学杂志, 2011, 30(1): 82-86
- Yu R L, Xu J Q, Hu G R, et al. Effects of applying sewage sludge on pakchois growth and transfer of heavy metals [J]. Chinese Journal of Ecology, 2011, 30(1): 82-86 (in Chinese)
- [30] 李元, 祖艳群. 重金属污染生态与生态修复[M]. 北京: 科学出版社, 2016: 37-40
- [31] 周婷, 南忠仁, 王胜利, 等. 干旱区绿洲土壤 Cd/Pb 复合污染下重金属形态转化与生物有效性[J]. 农业环境科学学报, 2012, 31(6): 1089-1096
- Zhou T, Nan Z R, Wang S L, et al. Speciation and bioavailability of heavy metals under combined pollution of cadmium and lead in arid oasis soils [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2012, 31 (6): 1089-1096 (in Chinese)
- [32] 陈有, 陶澍, 邓宝山, 等. 不同作物根际环境对土壤重金属形态的影响[J]. 土壤学报, 2001, 38(1): 54-59
- Chen Y, Tao S, Deng B S, et al. Effects of rhizosphere environment of different crops on heavy metal forms in soil [J]. Acta Pedologica Sinica, 2001, 38(1): 54-59 (in Chinese)
- [33] 王社平, 程晓波, 姚岚, 等. 施用城市污泥堆肥对土壤和青椒重金属积累的影响[J]. 农业环境科学学报, 2015, 34(9): 1829-1836
- Wang S P, Cheng X B, Yao L, et al. Effects of sewage sludge compost application on heavy metal accumulation in soil and green pepper [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2015, 34(9): 1829-1836 (in Chinese) ◆