

## 垃圾堆肥对铬污染土壤的修复机理研究

黄启飞<sup>1</sup>, 高定<sup>1</sup>, 丁德蓉<sup>2</sup>, 陈同斌<sup>1</sup>

(1: 中国科学院地理科学与资源研究所, 北京 100101; 2: 西南农业大学, 四川 重庆 400716)

**摘要:** 运用二次通用旋转组合试验设计, 通过模拟土培试验, 研究垃圾堆肥对铬污染土壤中有效铬含量的影响、铬的形态变化。结果表明, 垃圾堆肥可显著减少铬污染土壤中有效铬含量, 垃圾堆肥主要是促进水溶态铬向结晶形沉淀态铬转化; 垃圾堆肥用于修复铬污染土壤是安全的。

**关键词:** 垃圾堆肥; 铬污染; 土壤修复

**中图分类号:** X53      **文献标识码:** A

### Remediating mechanism of waste compost to chromium-polluted soil

HUANG Qi-fei<sup>1</sup>, GAO Ding<sup>1</sup>, DING De-rong<sup>2</sup>, CHEN Tong-bin<sup>1</sup>

(1: Institute of Geographic Sciences and Natural Resources Research, CAS, Beijing 100101, China;

2: Southwest Agriculture University, Chongqing 400716, China)

**Abstract:** Orthogonal modular design of two factors was used to study the remediating mechanism of waste compost to chromium-polluted Soil. The result showed that waste compost could decrease the content of available Cr notably; waste compost could make water soluble Cr change into crystalline-precipitated Cr; waste compost was safe to remedy polluted soil.

**Key words:** waste compost; pollution of Cr; remediation of soil

目前, 我国部分地区农田受铬的污染已很严重。铬污染能够抑制植物生长, 铬在可食部分的残留还会通过食物链影响人体健康, 故对铬污染土壤的修复已引起国内外的广泛重视<sup>[1-5]</sup>。国内外目前采用的修复方法, 虽都有一定的改良效果, 但都有一定的局限性<sup>[6, 7]</sup>。根据有机质对 Cr<sup>6+</sup> 的还原作用原理<sup>[8-10]</sup>, 利用城市生活垃圾堆肥修复铬污染农田具有较大的经济和环境效益。本研究的目的是探讨城市生活垃圾堆肥对铬污染土壤修复作用的原因, 以期在城市生活垃圾堆肥的大量消纳和修复铬污染土壤提供理论依据。

#### 1 材料和方法

##### 1.1 供试材料

供试土壤为紫色土, 采自西南农大桑园, 土壤质地为重壤。城市生活垃圾采自重庆北碚区金刚碑垃圾场, 以好氧发酵法堆制, 除去杂物过 3 mm 筛。土壤和垃圾堆肥中的铬含量分别为 57.05、40.50 mg/kg, 有效铬均未检出。

##### 1.2 试验设计及处理

###### 1.2.1 试验设计

采用 20 cm × 20 cm 米氏盆和 25 cm × 30 cm 瓦

氏盆, 分别模拟旱地状态和淹水状态的土壤。每盆均装土 5 kg, 运用二次通用旋转组合设计, 垃圾堆肥用量 (kg/盆) 的 5 个水平为 0、0.15、0.50、0.85、1.00, Cr<sup>6+</sup> 浓度 (mg/kg) 的 5 个水平分别为 0、74、250、426、500。将 Cr<sup>6+</sup> (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 配成水溶液) 按试验编码量与垃圾堆肥混入盆土。

###### 1.2.2 模拟土培试验

土壤装盆后在第 1、7、14、21、28 d 各浇水 1000 ml 并取土, 模拟旱地土壤状态; 土壤装盆后浇水 4000 ml, 至瓦氏盆呈淹水状态; 模拟淹水土壤, 在第 7、14、21、28 d 取土。土壤样品风干研磨过 1 mm 筛, 分析有效铬含量。第 28 d 土样进行铬形态分析。

###### 1.3 分析方法

有效铬含量分析采用夏增禄法<sup>[11]</sup>。用 1 mol/L 中性 NH<sub>4</sub>Ac 浸提有效态铬, 土液比 1:5 (2 g:10 ml), 振荡 1 h, 离心过滤。滤液加 KMnO<sub>4</sub> 氧化后, 比色测定。

铬形态分析采用 J H Grove 和 B G Ellis 法<sup>[12]</sup>, 分别用 H<sub>2</sub>O、NH<sub>4</sub>Cl、CuSO<sub>4</sub>、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、Na 盐溶液(0.1 mol/L 柠檬酸钠-0.2 mol/L 硫代硫酸钠-0.3

基金项目: 国家“九五”科技攻关项目(40071075)

作者简介: 黄启飞(1973-), 男, 博士研究生, 从事废弃物资源化研究。E-mail: huang feih@263.net

收稿日期: 2001-04-02

表1 外源铬-垃圾堆肥对土壤有效铬含量回归方程

土壤	方程	$F_2$	$F_1$
旱地土壤	$Y_{7d} = 152.77 + 121.96X_1 - 42.60X_2 - 35.01X_1X_2$	136.77**	4.47
	$Y_{14d} = 126.05 + 106.27X_1 - 43.54X_2 - 32.85X_1X_2$	170.85**	0.54
	$Y_{21d} = 87.78 + 92.68X_1 - 38.33X_2 + 13.82X_1^2 + 12.07X_2^2 - 25.15X_1X_2$	89.94**	4.38
	$Y_{28d} = 76.18 + 71.97X_1 - 43.76X_2 + 12.19X_2^2 - 32.84X_1X_2$	25.64**	13.86
淹水土壤	$Y_{7d} = 130.26 + 104.46X_1 - 42.76X_2 - 27.31X_1X_2$	164.75**	1.68
	$Y_{14d} = 74.00 + 97.93X_1 - 34.78X_2 + 30.28X_1^2 + 11.58X_2^2 - 24.59X_1X_2$	51.57**	3.24
	$Y_{21d} = 52.14 + 82.91X_1 - 34.45X_2 + 29.88X_1^2 + 13.85X_2^2 - 33.19X_1X_2$	136.84**	4.95
	$Y_{28d} = 38.39 + 78.32X_1 - 37.58X_2 + 36.33X_1^2 + 12.18X_2^2 - 34.51X_1X_2$	352.84**	5.47

mol/L 碳酸氢钠混合液) 浸提水溶态铬 (WS)、可交换态铬 (EX)、有机结合态铬 (OC)、无定形沉淀态铬 (AP)、结晶形沉淀态铬 (CP)。原子吸收分光光度法测定。

其他分析均为常规分析方法。

## 2 结果与讨论

### 2.1 垃圾堆肥对土壤有效铬的钝化影响

#### 2.1.1 回归方程的配置

以外源铬浓度 ( $X_1$ ) 与垃圾堆肥用量 ( $X_2$ ) 为自变量, 以不同时间土壤有效铬含量 ( $Y$ ) 为因变量, 根据模拟试验结果建立二元回归方程 (表 1)。

回归方程  $F_1 < F_{0.01(3, 4)} = 16.7$ , 失拟项不显著。

$F_2 > F_{0.01(5, 7)} = 7.46$ , 达到极显著水平, 表明试验数据与数学模型基本符合。方程与实际情况拟合较好, 可以用于分析。方程表明, 垃圾堆肥与土壤中有效铬的含量呈负相关。垃圾堆肥与外源铬的交互作用将减少土壤中有效铬的含量。

#### 2.1.2 垃圾堆肥对土壤中有效铬含量的影响

为研究垃圾堆肥对土壤中有效铬的作用, 将  $X_1$  定为 0 水平 (250 mg/kg),  $X_2$  为 - 水平 (不施垃圾堆肥), 代入表 1 方程, 可得到土壤对有效铬的净化规律。将  $X_2$  定为 0 水平 (0.50 kg/盆),  $X_1$  为 0 水平, 则得到垃圾堆肥施入土壤后, 有效铬含量的变化规律 (图 1)。

图 1 表明, 当外源铬浓度为 250 mg/kg 时, 不施垃圾堆肥, 土壤自身也有巨大的净化容量, 土壤对有效铬的钝化作用随着时间延长而逐渐减弱。在旱地土壤中, 1~7 d 平均钝化有效铬的速率为 5.28 mg/(kg·d); 在 8~14 d, 15~21 d, 22~28 d 则分别为 3.63, 3.07, 0.53 mg/(kg·d)。在淹水土壤中, 不施垃圾堆肥, 土壤在各时段平均钝化速率为 8.47, 6.34, 2.54, 1.81 mg/(kg·d), 和旱地土壤变化趋势相同。无论是从固定有效铬的总量还是平均钝化速率来看, 淹水土壤都比旱地土壤大 (快)。氧化还原状况的不同是造成这种差异的原因。

施加垃圾堆肥后, 土壤中的有效铬含量明显下降。如 7 d 时, 不施垃圾堆肥, 土壤中有有效铬含量为 213.01 mg/kg, 而施加 0.50 kg/盆的垃圾堆肥后, 土壤中有有效铬含量下降了 28.28%。14、21、28 d 则分别下降 32.82%、47.15%、53.10%, 表明随着时间延长, 垃圾堆肥作用越来越明显。相对旱地土壤而言, 淹水土壤施垃圾堆肥后, 有效铬含量下降幅度更大。7 d 时, 不施垃圾堆肥, 土壤中有效铬含量为 190.72 mg/kg, 施 0.50 kg/盆垃圾堆肥, 土壤中有有效铬含量则为 130.26 mg/kg, 下降了 31.70%。14、21、28 d 则分别下降 49.43%、59.44%、66.87%。因此, 加强水浆管理有利于垃圾堆肥对土壤有效铬的钝化作用<sup>[13, 14]</sup>。

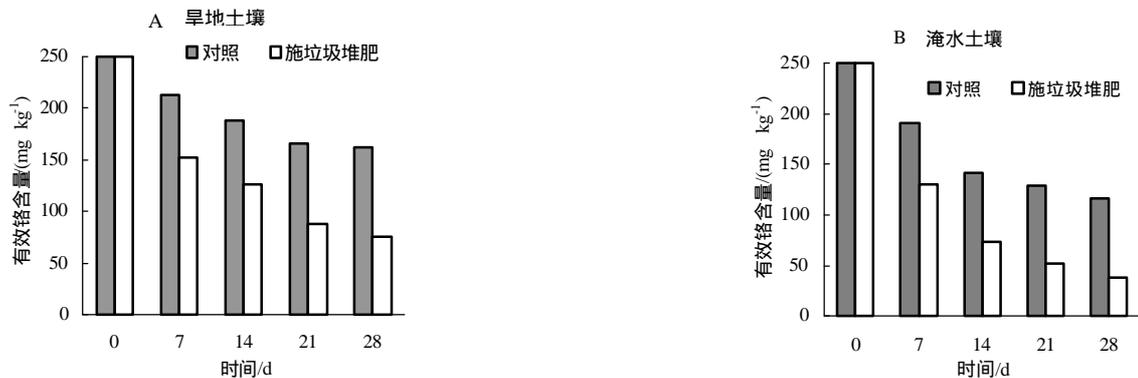


图1 土壤中有效铬含量的变化

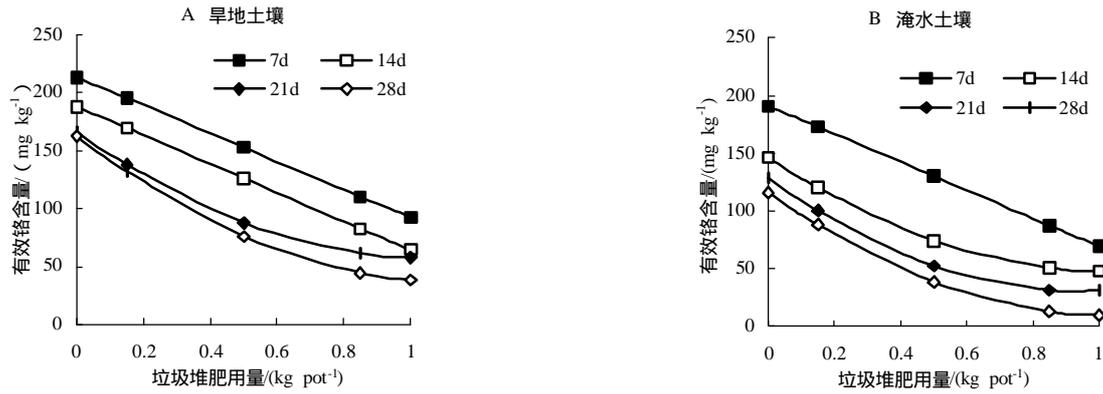


图2 垃圾堆肥用量对有效铬含量的效应

施垃圾堆肥后，旱地土壤在各时段的平均钝化速率为 13.89, 3.82, 5.47, 1.66 mg/(kg·d)。相对不施垃圾堆肥的土壤，分别提高了 160.07%, 5.23%, 78.18%, 213.21%。虽然平均钝化速率有波动，总的趋势还是逐渐减弱，在淹水土壤中，各时段平均钝化有效铬的速率为 17.11, 8.04, 3.12, 1.96 mg/(kg·d)，相对不施垃圾堆肥土壤而言，分别提高了 102%, 26.81%, 22.84%, 8.29%。

对平均钝化速率进行成对数据 *t* 检验， $T=2.15 > C=t_{0.10(7)}=1.90$ ，表明垃圾堆肥施入使土壤的平均钝化速率显著加快。施垃圾堆肥后的淹水土壤，平均钝化速率仍比旱地土壤快。但从平均钝化速率变化的百分率来看，旱地土壤则更为明显。

总体而言，施垃圾堆肥的土壤对有效铬的钝化作用更加剧烈。淹水情况下，更有利于对有效铬的钝化。

2.1.3 垃圾堆肥用量对土壤中有效铬含量的影响

将表 1 中方程  $X_1$  定为 0 水平 (250 mg/kg)，可得不同时期，垃圾堆肥用量对土壤中有效铬含量的效应方程，效应曲线如图 2。

图 2 表明，垃圾堆肥对有效铬的作用有两种不同的曲线表示。第 7 d、14 d，垃圾堆肥对有效铬的作用表现为简单的直线关系。在 (0, 1.00) 范围，

随着垃圾堆肥用量增加，有效铬含量以不变的速率下降。直线的斜率反映出垃圾堆肥对有效铬的作用强度，7 d、14 d 斜率变化不大，分别为 -42.60, -43.54。21 d 时，效应曲线发生明显变化，在 (0, 0.15), (0.15, 0.50), (0.50, 0.85), (0.85, 1.00) 各范围的斜率分别为 -67.46, -50.40, -26.26, -9.20。表明垃圾堆肥用量虽在增加，但对有效铬的作用强度逐渐变得缓和，表明垃圾堆肥用量到一定程度后，继续增加，对有效铬的减少并无太大贡献，28 d 曲线更清楚地反映了这一特点。0.85 kg/盆施用量可使土壤中有有效铬在 28 d 降至 44.61 mg/kg，1.00 kg/盆施用量可使有效铬在 28 d 降至 38.68 mg/kg，修复效果没有明显增强，垃圾堆肥用量却要增施 17.65%。垃圾堆肥的大量施用，要耗费巨大的人力、物力。因此，要最大限度地发挥垃圾堆肥的作用，又要使投资较省。

此次试验结果表明，要利用垃圾堆肥的长期效应；要利用垃圾堆肥长期效应的某个范围。当土壤污染水平在 250 mg/kg 时，施 225 t/hm<sup>2</sup>~337.5t/hm<sup>2</sup> 垃圾堆肥比较合理。

在淹水情况下，垃圾堆肥的作用也大致可分成长期和短期效应。但是垃圾堆肥短期效应作用的时间更短 (1 周)。

表 2 各形态铬回归方程

土壤	方 程	$F_2$	$F_1$
旱地土壤	$Y_{WS} = 74.63 + 73.55X_1 - 40.82X_2 + 7.35X_1^2 + 11.33X_2^2 - 34.06X_1X_2$	32.15**	13.80
	$Y_{EX} = 10.41 + 9.08X_1 - 4.45X_2 - 3.13X_1X_2$	28.93**	11.87
	$Y_{AP} = 6.25 + 4.39X_1 + 1.16X_2 + 1.30X_1X_2$	9.24**	6.03
	$Y_{CP} = 57.87 + 60.78X_1 + 18.06X_2 + 23.68X_1^2 - 2.40X_2^2 + 5.74X_1X_2$	17.73**	4.47
淹水土壤	$Y_{WS} = 34.71 + 65.38X_1 - 29.77X_2 + 28.06X_1^2 + 9.81X_2^2 - 26.36X_1X_2$	263.54**	0.32
	$Y_{EX} = 6.41 + 2.08X_1 - 1.20X_2 + 0.77X_1^2 - 1.55X_1X_2$	30.34**	7.78
	$Y_{AP} = 14.62 + 10.55X_1 + 3.28X_2 + 3.54X_1X_2$	24.68**	8.98
	$Y_{CP} = 92.64 + 89.36X_1 + 18.43X_2 + 23.59X_1^2 - 2.67X_2^2 + 12.46X_1X_2$	84.23**	1.34

2.2 垃圾堆肥对土壤铬形态的影响

2.2.1 回归方程的配置

以外源铬浓度 ( $X_1$ ) 与垃圾堆肥用量 ( $X_2$ ) 为自变量, 以土壤中各种形态铬含量 ( $Y$ ) 为因变量, 根据模拟试验结果建立二元回归方程 (表 2)。

上述方程表明, 在旱地土壤和淹水土壤中, 外源铬与各形态铬都呈正相关。在旱地土壤中, 外源铬对各种形态的铬影响顺序为:  $WS > CP > EX > AP$ , 在淹水土壤中为  $CP > WS > AP > EX$ 。表明外源铬加入主要是引起水溶态铬和结晶形沉淀态铬增加。垃圾堆肥与结晶形沉淀态铬和无定形沉淀态铬都呈正相关, 影响顺序为  $CP > AP$ 。表明垃圾堆肥的施用将减少土壤中水溶态和可交换态铬的含量, 而结晶形沉淀态铬与无定形沉淀态铬含量将会增加。

2.2.2 垃圾堆肥对土壤铬形态转化的影响

将  $X_1$  定为 0 水平,  $X_2$  分别为 -、0 水平, 由回归方程得各形态含量的变化 (图 3)。

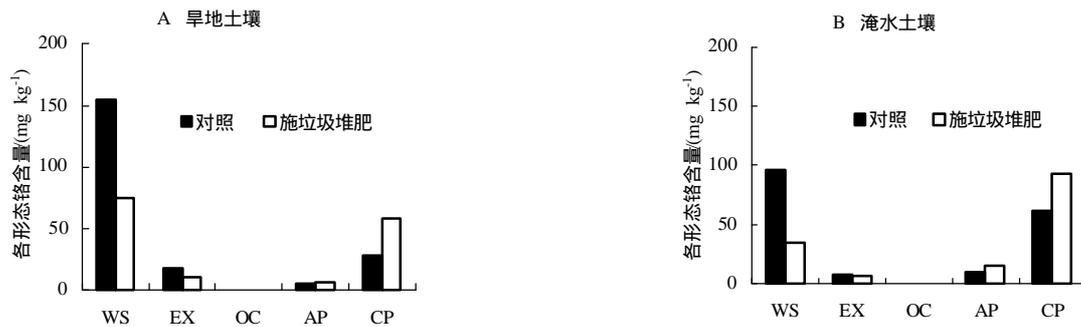


图 3 土壤中各形态铬含量的变化

图 3 表明, 垃圾堆肥使水溶态铬和可交换态铬含量显著下降。当污染水平为 250 mg/kg 时, 不施垃圾堆肥, 水溶态铬含量为 154.97 mg/kg, 施加 0.50 kg/盆垃圾堆肥后, 水溶态铬下降至 74.63 mg/kg, 下降了 51.84%。可交换态铬下降了 37.67%。结晶形沉淀态铬含量由 27.53 mg/kg 增至 57.87 mg/kg, 增加了 110.21%。无定形沉淀态铬则增加了 35.58%。

在淹水土壤中, 水溶态铬含量由 96.42 mg/kg 降至 34.71 mg/kg, 下降了 64.00%, 可交换态铬下降了 21.06%。结晶形沉淀态铬和无定形沉淀态铬则增加了 51.27%, 46.49%。

垃圾堆肥施入使各形态铬的分配系数发生了变化, 主要是对水溶态铬和结晶沉淀态铬的分配系数产生影响。施垃圾堆肥后, 旱地土壤中水溶态铬的分配系数下降了 26.01%, 淹水土壤则下降了 31.47%。结晶形沉淀态的分配系数则上升了 25.29%、27.59%。因为水溶态铬和可交换态铬是有效态铬, 结晶形沉淀态铬和无定形沉淀态铬是无效态铬。分配系数的此种变化, 可以大大减缓铬对植物的危害。

试验中, 有机结合态铬大多未检出, 和 J. H. Grove 和 B. G. Ellis 试验中发现的现象相同<sup>[12]</sup>。

2.2.3 垃圾堆肥用量对土壤中铬形态转化的影响

将表 2 中方程  $X_1$  定为 0 水平, 可得垃圾堆肥用量对土壤中各形态铬的效应方程。由方程作出的

效应曲线反映了各形态铬含量随垃圾堆肥用量变化的效应 (图 4)。

图 4 表明, 垃圾堆肥的施入, 主要是影响水溶态铬和结晶形沉淀铬的变化。水溶态铬的变化趋势和图 1 类似: 在 (0.85, 1.00) 范围, 下降幅度明显减弱。与之对应, 结晶形沉淀态铬在 (0.85, 1.00) 范围和水溶态铬形成共轭关系: 结晶形沉淀态铬的

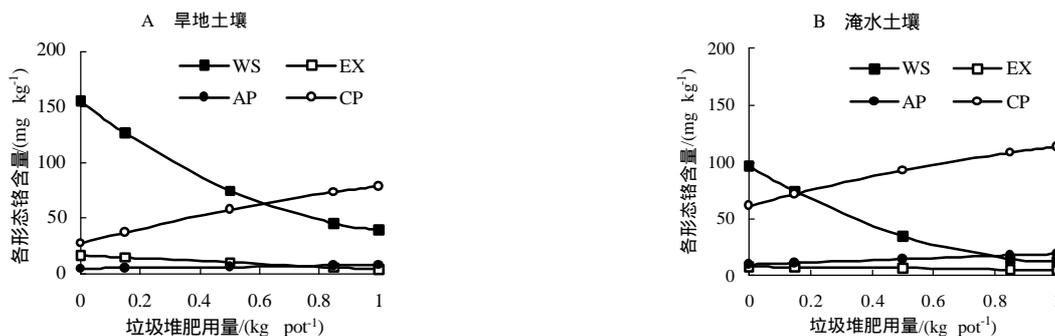


图 4 垃圾堆肥对各形态铬含量的效应

增加幅度在(0.85, 1.00)范围明显减弱, 垃圾堆肥用量增加了17.5%, 结晶形沉淀态铬含量仅从73.53 mg/kg增至78.61 mg/kg。在淹水土壤中, 水溶态铬和结晶形沉淀态铬变化也有这种特点。垃圾堆肥用量对各形态铬分配系数(%)的影响也反映了这一规律。旱地土壤水溶态铬在(0.85, 1.00)范围内分配系数仅下降3.79%, 而在(0, 0.15)、(0.15, 0.50)、(0.50, 0.85)范围内则为7.19%、18.82%、15.83%。结晶形沉淀态铬分配系数在(0.85, 1.00)范围内仅增加4.69%, 而在(0, 0.15)、(0.15, 0.50)、(0.50, 0.85)范围则为6.80%、18.49%、16.88%。从各形态铬分配系数的变化来看, 垃圾堆肥用量在(0.15, 0.85)范围, 各形态铬的变化最为明显, 因此, 确定最佳施肥量是必要的。不仅要使绝大部分有效态铬转化为无效态铬, 而且要尽可能地节省投资。

综上所述, 从土壤中铬的形态变化来看, 垃圾堆肥对土壤中铬的作用, 主要是促进水溶态铬向结晶形沉淀态铬转化。这种转化的长期效应, 也受垃圾堆肥用量的影响。在垃圾堆肥用量适量时, 这种转化趋势最为明显。

垃圾堆肥施入土壤, 重金属累积是引人注意的问题<sup>[15, 16]</sup>。施用垃圾堆肥后, 当施用量不超过0.50 kg/盆(225 t/hm<sup>2</sup>), 重金属含量与对照基本接近。当垃圾堆肥用量超过0.50 kg/盆后, 土壤中重金属量有一定的增加, 但无明显的规律性, 基本趋势是随着垃圾堆肥用量的增加而增加。当垃圾堆肥用量达到1.00 kg/盆(450 t/hm<sup>2</sup>)时, 土壤中Pb含量达40.19 mg/kg, 比对照增加22.91%。尽管增幅较大, 但还没有超出土壤重金属容量标准。当垃圾堆肥用量达到1.00 kg/盆时, Hg、As、Zn、Cu含量分别比对照增加73.08%、14.30%、2.25%、22.12%, 也没有超过土壤重金属容量标准。因此, 施用垃圾堆肥修复铬污染土壤是安全的。但是, 长期施用(如5年)的效应, 还有待长期定位监测。

### 3 结论

在短时期内(2周内), 垃圾堆肥用量和土壤中有效铬含量的关系呈直线负相关。垃圾堆肥对土壤有效铬含量的长期效应是(3周后): 随着垃圾堆肥用量增加, 有效铬含量的减少趋势变得缓和。垃圾堆肥的长期效应比短期效应作用强度大得多。因

此要根据垃圾堆肥长期效应的某个施肥量区间确定最佳施肥量。

垃圾堆肥施入铬污染土壤, 主要是影响水溶态铬和结晶形沉淀态铬的含量。水溶态铬和结晶形沉淀态铬的变化在施肥量(0.85~1.00 kg/盆)范围内最为明显。

垃圾堆肥用于修复铬污染土壤至少在短期内是安全的。

### 参考文献:

- [1] 曹仁林, 赵玉刚, 陶战, 等. 土壤中铬与植物生长 [J]. 农业环境保护, 1982, 15(3): 15 - 19.
- [2] 廖自基. 微量元素的环境化学及生物效应 [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1992. 269 - 293.
- [3] BARTLETT R J, KIMBLE J M. Behavior of chromium in soils. I. Trivalent forms [J]. *J Environ Qual*, 1976, 5(4): 379 - 383.
- [4] BARTLETT R J, KIMBLE J M. Behavior of chromium in soils. II. Hexavalent forms [J]. *J. Environ. Qual.*, 1976, 5(4): 383 - 386.
- [5] BISHNOI N R, DUA A, GUPTA V K, et al. Effect of chromium on seed germination, seedling growth and yield of peas [J]. *J Agriculture Ecosystems Environment*, 1993, 47(1): 47 - 57.
- [6] 李惠英, 邓波儿, 刘同仇, 等. 铬污染土壤施入有机肥的改良效果 [J]. 农业环境保护, 1992, 11(5): 236 - 237.
- [7] 王小平, 赵学蕴, 金维续, 等. 有机肥对铬污染土壤解毒效果的研究 [J]. 环境科学, 1986, 7(3): 18-21.
- [8] 陈英旭, 朱荫涓, 袁可能, 等. 土壤对Cr(Ⅵ)吸附和还原动力学 [J]. 环境科学学报, 1989, 9(2): 137 - 143.
- [9] 陈英旭, 骆永明, 朱永官, 等. 土壤对Cr(Ⅵ)吸附和沉淀作用的影响因素 [J]. 土壤学报, 1994, 31(1): 77 - 84.
- [10] 陈英旭, 何增耀, 吴建平, 等. 外源铬在土壤中的形态变化 [J]. 农业环境保护, 1995, 14(3): 105 - 110.
- [11] 夏增禄. 土壤环境容量及其应用 [M]. 北京: 气象出版社, 1988. 141 - 142.
- [12] GROVE J H, ELLIS B G. Extractable chromium as related to soil pH and applied chromium [J]. *J Soil Sci Soc Am*, 1980, 44(2): 238 - 242.
- [13] 朱月珍. 影响土壤中铬迁移转化的几个因素 [J]. 土壤学报, 1985, 22(4): 390 - 393.
- [14] 朱月珍. 土壤中六价铬的吸附与还原 [J]. 环境化学, 1982, 1(5): 359 - 364.
- [15] 陈英旭, 朱祖祥, 何增耀, 等. 土壤中铬的有效性与污染生态效应 [J]. 生态学报, 1995, 15(1): 79 - 84.
- [16] 穆从如, 李森照, 王立军, 等. 铬在水体、土壤和作物中的迁移转化规律 [J]. 中国环境科学, 1982, 2(1): 19 - 23.