

造纸污泥堆肥与赤红壤模拟培养中活性铝释放特性*

林云琴 王德汉** 何东文 易晓红

(华南农业大学环境科学与工程系, 广州, 510642)

摘 要 通过室内模拟培养实验, 研究赤红壤中添加富含铝盐的造纸污泥堆肥后, 土壤中活性铝的释放特性. 实验结果表明: 模拟培养过程中, 总酸溶性铝和总单核铝浓度随培养时间总体呈下降趋势, 初期下降显著, 且添加堆肥各处理的降幅均高于 CK, 其中 20% PSC 分别降低 61.64% 和 60.32%, 降幅最大; 经过 60 d 培养后, 添加堆肥各处理活性铝浓度与 CK 差异不显著; 添加造纸污泥堆肥后, 土壤中的 pH 值、有机质、有效磷均显著增加, 这些因素导致土壤中铝活性的降低, 且总单核铝是土壤中活性铝的主要存在形态.

关键词 造纸污泥堆肥, 赤红壤, 模拟培养, 活性铝.

造纸污泥堆肥是一种良好的具有高价值的有机肥料资源^[1], 但是, 造纸污泥由于在制浆造纸以及造纸废水的处理过程中大量使用了明矾, 这些铝盐主要以絮凝沉淀形式转移到污泥中, 使得造纸污泥中富集了大量的铝盐^[2]. 土壤溶液中的铝离子浓度超过一定的量, 就会对一些植物产生毒害^[3-4]. 我国华南地区广泛分布的酸性土壤, 土壤的酸化使土壤中的营养元素淋失, 固定铝的释放迅速增加, 成为活性铝^[5], 因此, 在酸性土壤上施用造纸污泥堆肥, 必须考虑铝污染问题.

本文通过模拟培养实验, 研究赤红壤中添加造纸污泥堆肥后, 土壤中的活性铝在培养过程中的释放特性, 明确活性铝在土壤中变化的影响因子, 为后续研究造纸污泥堆肥农用活铝在作物-土壤中的迁移特性、评价造纸污泥堆肥农用铝污染问题提供基础数据.

1 实验部分

1.1 实验材料

赤红壤取自华南农业大学校内, 造纸污泥堆肥 (PSC) 由广州造纸厂的污泥经好氧堆肥腐熟而得, 将取得的赤红壤和造纸污泥堆肥风干磨碎过 2 mm 筛备用. 赤红壤和造纸污泥堆肥的主要理化性质和活性铝含量见表 1.

表 1 赤红壤和造纸污泥堆肥主要的理化性质及活性铝含量

Table 1 Active aluminum concentration and other characteristics of papermill sludge compost and red soil

	pH	水分 /%	有效磷 (P ₂ O ₅) (mg·kg ⁻¹)	有机质 (mg·kg ⁻¹)	总酸溶性铝 (mg·kg ⁻¹)	总单核铝 (mg·kg ⁻¹)	酸溶性铝 (mg·kg ⁻¹)
赤红壤	5.25	42.12	3.66	2.69	4.94	0.74	4.20
造纸污泥堆肥	7.05	70.68	1470.60	249.22	146.17	103.12	43.05

注: 总酸溶性铝 = 总单核铝 + 酸溶性铝^[6-7]

1.2 实验方法

参考王德汉等人的研究成果^[1], 本实验设 5 个处理, 每个处理 3 个重复, 分别称取 0 g (CK), 6 g (3% PSC), 12 g (6% PSC), 20 g (6% PSC) 和 40 g (20% PSC) 造纸污泥堆肥与 200 g 赤红壤混匀装入塑料盒中, 再加入双蒸水使样品含水率保持在田间含水率水平 (80% 左右), 第一次加水量分别为: CK: 160 g, 3% PSC: 164.8 g, 6% PSC: 169.6 g, 10% PSC: 176 g, 20% PSC: 192 g. 之后每 2 d 加一次水,

2008 年 10 月 15 日收稿.

* 广东省自然科学基金 (06025856), 华南农业大学校长基金 (05E0806) 资助.

** 通讯作者, E-mail: dehanwang@scau.edu.cn, Tel (fix): 020-85287672

记录每个样品的总重量(含塑料盒)，保证每次加水后每个样品总重量与第一次相同。实验为期2个月，第一天取一次样，以后每隔10d取一次样，实验结束共取5次样，土样风干、磨碎、过100目筛，备测。

活性铝(总酸溶性铝、总单核铝)采用8-羟基喹啉(pH 8.3)分光光度法测定^[8]，pH值、有效磷、有机质等指标分析方法详见《土壤农业化学分析方法》^[9]。所有数据均作3个重复，利用DUNCAN($p = 0.05$)检验进行显著性差异分析。

2 结果与讨论

2.1 培养过程中总酸溶性铝的变化

总酸溶性铝含量代表土壤中活性铝的总量，由图1可见，培养过程中各处理总酸溶性铝浓度基本符合“随处理堆肥用量的增加而增加”的规律，在第0天添加堆肥的处理较CK表现出较显著差异，主要是由于堆肥中的总酸溶性铝浓度远高于赤红壤(表1)，但第60天各处理总酸溶性铝浓度差异不显著，可见添加造纸污泥堆肥会增加土壤中活性铝含量，但由于堆肥pH值较高，含有较多的有机质、有效磷等(表1)，在培养过程中能有效降低铝的活性^[10-11]。

培养初期(0—10 d)，各处理(除了CK)总酸溶性铝浓度降低幅度最大，随后变化平缓，主要是由于添加造纸污泥堆肥后，土壤的pH值、有机质和有效磷等含量急剧增加(见图3—5)，这些物质能有效降低土壤中活性铝含量。总体来看，整个培养过程各处理总酸溶性铝下降率分别为CK: 21.65%，3%PSC: 53.88%，6%PSC: 37.30%，10%PSC: 33.84%，20%PSC: 61.64%，其中CK总酸溶性铝浓度降低幅度最小，说明添加造纸污泥堆肥有助于土壤体系活性铝的去除。

2.2 培养过程中总单核铝的变化

总单核铝代表土壤中高活性铝，具有最强的生物毒性。由图2可见，第0天各处理总单核铝浓度均随堆肥的用量增加而增加，添加堆肥的处理较CK有显著性差异(除3%PSC)，主要是由于堆肥中的总酸溶性铝浓度远高于赤红壤(表1)，而第60天所有处理间总单核铝浓度差异不显著，说明添加造纸污泥堆肥会增加土壤中高活性铝含量，但培养过程中也能有效降低铝的活性。

从整个培养过程来看，各处理(除了CK)总单核铝浓度呈下降趋势，平均降幅约为55%—60%，其中20%PSC降幅最高，达60.32%。主要是由于堆肥的添加缓解了土壤的酸化，降低了铝活性，同时堆肥中的有机质、有效磷也能有效络合土壤中的活性铝^[10-11]，这种变化趋势与上图总酸溶性铝的变化趋势相同。而CK总单核铝浓度呈上升趋势，增幅为45%，说明酸性土壤在不添加堆肥等土壤改良剂的条件下，高活性铝会随培养时间不断溶出。

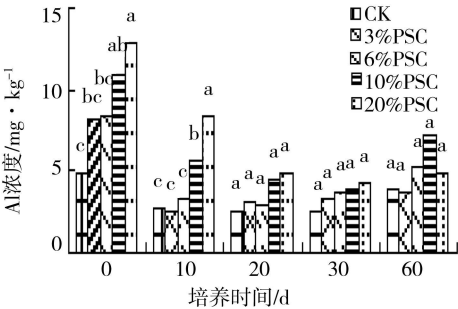


图1 不同取样时间各处理土壤中总酸溶性铝浓度

Fig 1 The total active aluminum concentration of soil for each treatment during cultivating

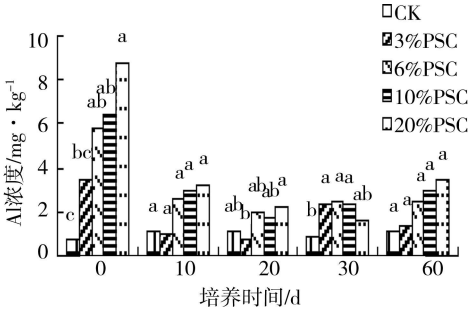


图2 不同取样时间各处理土壤中总单核铝浓度

Fig 2 The total monomeric aluminum concentration of soil for each treatment during cultivating

2.3 培养过程中高活性铝占总活性铝的含量变化

由表 2 可见，不同取样时间总单核铝占总酸溶性铝的比例不同，其中 CK 总单核铝的比例均低于 50%，说明酸溶性铝是赤红壤中活性铝的主要存在形态，铝毒效应较小；添加造纸污泥堆肥后，培养过程中总单核铝的比例约为 30%—70%，其中 50% 以上出现的频率较高，说明添加造纸污泥堆肥后，土壤中的活性铝主要以总单核铝的形态存在，在总酸溶性铝相同的情况下，添加堆肥的处理土壤铝毒效应高于 CK，这点在堆肥农用时要引起注意。

表 2 总单核铝在总酸溶性铝中的百分含量 (%)

处理	取样时间 /d				
	0	10	20	30	60
CK	15.12	39.54	46.56	36.67	28.15
3%PSC	42.75	40.04	22.75	71.19	37.40
6%PSC	70.18	75.89	68.48	67.30	48.23
10%PSC	59.55	53.32	38.00	60.51	40.41
20%PSC	67.46	38.58	46.29	37.94	69.77

2.4 培养过程中 pH 值的变化

由图 3 可见，添加造纸污泥堆肥各处理的 pH 值显著高于 CK，说明添加造纸污泥堆肥对酸性土壤起到一定的缓冲作用，在一定程度上能减轻土壤酸化。在培养过程中，添加污泥堆肥后的土壤 pH 值在初期升高较快，可能原因是堆肥自身所含较高的 OH⁻ 在培养初期释放较多，且其可促进土壤粘粒表面的 OH⁻ 交换而释放出羟基，从而导致 pH 值升高。10d 后，pH 值较为平稳。

pH 值的变化与活性铝的溶出特性表现出了某些相关性。在酸性条件下，铝通常以 Al³⁺ 的形式存在，铝溶解度随 pH 值降低而增加；在碱性的条件下，Al 主要是以 Al(OH)⁴⁻ 的形态存在，铝溶解度随 pH 增加而增加。在中性偏碱性条件下，Al 主要是以微溶的 Al(OH)₃ 形式存在，在缺乏 Al 结合配位体时，可抑制其它 Al 单体的溶解，铝溶解度随 pH 值增加而降低。结合图 1—3 可以看出，随着培养前期土壤 pH 值(中性偏碱性)的上升，活性铝(总酸溶性铝和总单核铝)的浓度大幅度降低，土壤中大部分总单核铝在酸度为中性或以上时能转化为活性较弱的 Al—F、Al—SO₄ 等形式^[12]。

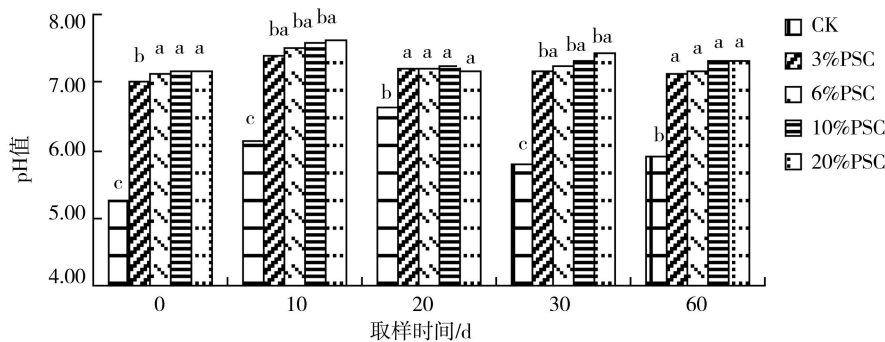


图 3 不同取样时间各处理土壤 pH 值

Fig. 3 The variation of soil pH for each treatment during cultivating

2.5 培养过程中有效磷浓度的变化

土壤中有有效磷浓度随着造纸污泥堆肥量的增加而增加，主要是由于造纸污泥堆肥有效磷含量较高。添加堆肥的各处理有效磷浓度在整个培养期间较 CK 均有显著差异，而添加不同堆肥量的处理间有效磷浓度差异性随培养时间推移而降低。随着培养时间的推移，土壤中的有效磷浓度基本上呈下降趋势，主要是由于土壤中的有效磷发生了络合等反应，形成 Ca—P、Al—P、Fe—P、O—P 等物质^[10]，且堆肥添加量越多，络合作用越强，土壤中有有效磷的降低幅度越大，这种变化趋势与之前讨论的活性铝在赤红壤中的溶出规律较一致，都呈现下降趋势，且 20% PSC 有效磷与活性铝浓度降低的

幅度均最大。

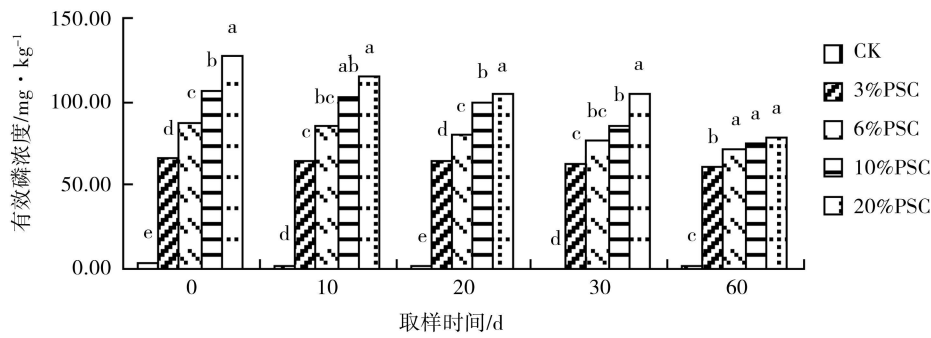


图 4 不同取样时间各处理土壤有效磷浓度

Fig 4 The variation of effective phosphate concentration in soil for each treatment during cultivating

2.6 培养过程中有机质浓度的变化

土壤中存在动植物残体、微小生命体及其分解、合成的各种有机物质，以及微小的异源有机物质，这些有机质的大量存在对土壤中活性铝的溶出和铝离子的形态分布会产生一定的影响。特别是其大分子腐殖酸中含有许多活性基团，可以与部分铝络合反应，而且腐殖酸主要带负电荷，可以大量地吸附阳离子，使部分 Al^{3+} ， $Al(OH)_2^+$ ， $Al(OH)_2^+$ 等毒性较大的活性铝转化为毒性较小的形态，从而降低了造纸污泥堆肥中活性铝的毒性^[11]。由图 5 可见随着添加造纸污泥堆肥量的增加，土壤有机质含量较显著增加，这是因为造纸污泥堆肥中含有大量的有机质(表 1)，结合图 1、2、5 发现，堆肥用量越多的处理活性铝降低值也越大，说明土壤有机质的含量对于土壤活性铝浓度有较明显的影响。总体来看，在整个培养过程有机质浓度基本保持在一个相对稳定的状态。

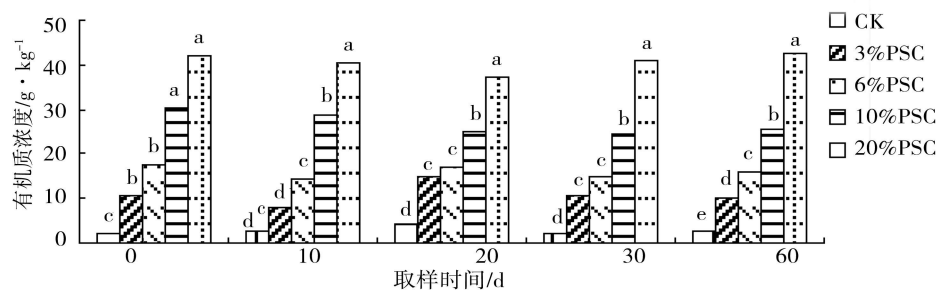


图 5 不同取样时间各处理土壤有机质浓度

Fig 5 The variation of OM concentration in soil for each treatment during cultivating

3 结论

- (1) 各处理总酸溶性铝浓度随培养时间总体呈下降趋势，且添加堆肥的各处理降幅均高于 CK，在培养初期下降趋势最明显；添加堆肥后，土壤中的总酸溶性铝显著增加，随着培养时间的推移，20d后各处理间差异不显著。
- (2) 添加堆肥的各处理总单核铝浓度随培养时间推移呈下降趋势，平均降幅高达 53%—60%，初期下降较明显，而 CK 总单核铝浓度呈上升趋势，增幅为 43%，说明酸性土壤在不添加堆肥等土壤改良剂的条件下，高活性铝会随培养时间不断溶出。培养 10d 后各处理间总单核铝浓度差异不显著。
- (3) 添加造纸污泥堆肥后，总单核铝在土壤活性铝中的比例高于 CK，说明在总酸溶性铝相同的情况下，添加堆肥的处理产生的土壤铝毒效应会高于 CK，其可能存在的铝毒效应及处理方法将在后续研究成果中介绍。
- (4) 模拟培养过程中，土壤中的 pH 值在培养初期上升，之后保持较平稳，有效磷总体呈下降趋势，这些均与土壤中活性铝的变化趋势相一致。添加造纸污泥堆肥后，土壤中的 pH 值、有机质、

有效磷均显著增加，这些也是添加堆肥后土壤中活性铝浓度降低的主要原因。

参 考 文 献

[1] 王德汉, 彭俊杰, 戴苗, 造纸污泥作为肥料资源的评价与农利用 [J] . 环境保护, 2003 (3) : 47— 50

[2] 武书彬, 造纸工业水污染控制与治理技术 [M] . 化学工业出版社, 2001, 124— 135

[3] Cronan C S, Grigal D E, Use of Calcium /Aluminum Ratios as Indicators of Stress in Forest Ecosystems [J] . *J. Environ. Qual.*, 1995 **24** : 209— 226

[4] Sverdrup H, DeVries W, Calculating Critical Loads for Acidity with the Simple Mass Balance Method [J] . *Water Air Soil Pollut.*, 1994 **72** : 143— 162

[5] 王维君, 我国南方一些酸性土壤铝存在形态的初步研究 [J] . 热带亚热带土壤科学, 1995 **4** (1) : 1— 8

[6] 徐仁扣, 有机酸对酸性土壤中铝的溶出和铝离子形态分布的影响 [J] . 土壤, 1998, **30** (4) : 214— 217

[7] Xu R K, Ji G L, Chemical Species of Aluminum Ion in Acid Soils [J] . *Pedosphere*, 1998 **8** (2) : 127— 133

[8] 李九玉, 徐仁扣, 季国亮, 8 羟基喹啉 (pH 8.3) 分光光度法测定酸性土壤中的可溶性铝 [J] . 土壤, 2004, **36** (3) : 307— 309

[9] 鲁如坤, 土壤农业化学分析方法 [M] . 中国农业科技出版社, 2000, 258— 296

[10] 李淑仪, 蓝佩玲, 赤红壤磷的有效性研究 [J] . 生态环境, 2003 **12** (2) : 170— 171

[11] 臧小平, 土壤铝毒与植物钙镁营养 [M] . 广西农业科学, 1997, 80— 82

[12] 许中坚, 徐东梅, 刘广深, 红壤中铝、锰和铁在酸雨作用下的释放特征 [J] . 水土保持学报, 2004, **18** (3) : 20— 27

RESEARCH ON ACTIVE ALUM INUM RELEASE BEHAVIOR
BY SMULATING EXPERMENT WITH PAPER MILL SLUDGE
COMPOST AND RED SOIL

LN Yun-qin WANG De-han HE Dong-wen YI Xiao-hong
(College of Natural Resources and Environment, South China Agricultural University, Guangzhou, 510642, China)

ABSTRACT

The aim of this study was to find the release behavior of active aluminum in red soil added with paper mill sludge compost (PSC) by simulating cultivating experiment. The result showed that active aluminum concentration decreased during cultivating, especially in the initial stage (0—10d); the active aluminum concentration of CK reduced less than other treatments added with PSC and 20% PSC decreased most greatly, which was about 60%; at the end of cultivating, the active aluminum concentration of treatments added with PSC was almost equal to the original red soil, so that there was almost no aluminum pollution when applying PSC in agriculture; the decrease of active aluminum in soil with PSC was because of the high pH, OC concentration and effective Phosphate concentration in PSC; what's more, the proportion of most active aluminum to total active aluminum (by weight) was more than 50% in all treatments except CK.

Keywords paper mill sludge compost, red soil, simulating experiment, active aluminum.