

城市生活污水污泥农用对作物和土壤中汞的影响

翟丽梅*, 习斌, 刘宏斌, 刘申 (中国农业科学院农业资源与农业区划研究所, 农业部面源污染控制重点实验室, 北京 100081)

摘要: 采用田间小区试验, 研究了连续 5a 施用污泥条件下汞(Hg)在小麦/玉米轮作体系中累积及转运特征。田间试验包括 5 个处理: 施用化肥处理(S_0)和 4 个施用污泥处理, 污泥用量分别为 $4.5\text{t}/\text{hm}^2$ (S_1)、 $9\text{t}/\text{hm}^2$ (S_2)、 $18\text{t}/\text{hm}^2$ (S_3) 和 $36\text{t}/\text{hm}^2$ (S_4)。结果表明, 随着污泥施用年限的增加土壤中 Hg 累积量显著增加, 污泥中所含 Hg 的投入量与土壤中 Hg 的累积量之间存在显著的线性回归关系; 污泥中的 Hg 主要累积在表层土壤(0~20cm), 累积率达到 90% 以上; 当污泥中的 Hg 含量低于污泥农用时污染物控制标准限值(GB18918-2002)时, 在用量低于 $2400\text{t}/(\text{hm}^2\cdot\text{a})$ 条件下, 连续 5a 施用并未对小麦和玉米地上部 Hg 含量产生显著影响。

关键词: 生活污水; 汞; 小麦; 玉米

中图分类号: X171.3 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2013)11-2035-05

Effects of domestic sewage sludge on the accumulation and transfer of mercury in crop-soil system. ZHAI Li-mei*, XI Bin, LIU Hong-bin, LIU Shen (Key Laboratory of Nonpoint Source Pollution Control, Ministry of Agriculture, Institute of Agricultural Resources and Regional Planning, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100081, China). *China Environmental Science*, 2013,33(11): 2035~2039

Abstract: A field experiment was carried out to investigate the effects of domestic sewage sludge on accumulation and transfer of mercury in soil in wheat/maize rotation system. Five treatments were chosen for this work: chemical fertilizer without sewage sludge (S_0), chemical fertilizer with $4.5\text{t}/\text{hm}^2$ sewage sludge (S_1), chemical fertilizer with $9\text{t}/\text{hm}^2$ sewage sludge (S_2), chemical fertilizer with $18\text{t}/\text{hm}^2$ sewage sludge (S_3), and chemical fertilizer with $36\text{t}/\text{hm}^2$ sewage sludge (S_4). The results showed that the Hg concentration obviously increased with age of the sewage sludge utilization. There was a significant linear relationship between the input amount of Hg in sewage sludge and accumulated amounts of Hg in soil. The Hg mainly accumulated in 0-20cm topsoil and accumulation rate could reach 90%. The 5-year continuous application of sewage sludge did a little effect on the Hg concentration in crop grains and shoots when the dose of sewage sludge was less than $2400\text{t}/(\text{hm}^2\cdot\text{a})$, in which the Hg concentration of sewage sludge was less than the Chinese sludge agricultural pollution control standard limit (GB18918-2002).

Key words: domestic sewage sludge; mercury; wheat; maize

城市污泥中含有丰富的氮、磷、钾等植物营养元素和大量的有机质, 使得农业利用成为其资源化处置的重要内容^[1-2], 但其所含重金属元素是其农业利用的主要障碍之一^[3-4]。近年来, 由于我国环境污染管理制度和法规的完善与实施, 污水达标排放率不断提高, 城市污水中 Hg、Cd、As 和 Pb 等重金属含量逐年下降, 降低了污泥土地利用的环境风险, 也有利于污泥的农用^[5-7]。研究表明, 达标排放污泥, 短期内适量施用不会影响作物的可食部位品质^[8], 但重金属在土壤中迁移难、易富集, 连续施用的累积效应会对土壤环境

和作物品质产生影响, 对西班牙圣地亚哥西北部一个施用污泥长达 10a 的监测结果表明, 长期施用污泥(每 2a 施用 1 次)使得农田土壤中 Zn 和 Cu 的总量和 EDTA 提取态的含量明显增加, 增加了进入作物的风险^[9], 在法国波尔多的长期定位试验从 1974~2001 年开始每 2a 施用 1 次污泥, 该实验结果表明土壤中 Zn 和 Cu 大量累积, 玉米

收稿日期: 2013-03-07

基金项目: 中央级公益性科研院所基本科研业务费专项资金(2011-8); 北京排水集团委托项目(2007-2011)

* 责任作者, 副研究员, zhailimei@caas.cn

作物中 Zn 和 Cu 含量超标^[10].由此可以看出,科学开展污泥农用必须建立在田间连续定位试验的基础上,以此了解重金属元素在土壤中累积和向作物种迁移转运的特征.

在污泥所含的重金属元素中,汞(Hg)是一种对生物体毒性很高的元素,Hg 通过污泥进入农田土壤后,不仅通过作物吸收转运对作物品质和人体健康产生危害,还可通过向大气释放 Hg 污染环境^[11-13],因此汞是限制污泥土地利用的主要重金属元素之一^[14],并且汞的土壤环境质量限值低,现阶段针对 Hg 元素在连续施用污泥条件下,农田作物系统中的累积和迁移特征相关研究较少.鉴于此,本研究以褐潮土为例,利用连续 5a 田间试验,研究施用污泥条件下 Hg 在土壤中的年度累积特征及其向作物体内迁移转运的特征,为城市污泥合理农用和相关标准的完善提供科学依据.

1 材料与方法

1.1 供试地点与污泥

试验地点为中国农业科学院昌平褐潮土试验站.试验站(40°10'19"N,116°13'37"E,海拔 43.5m)属于大陆季风气候,年降雨量 600mm,年日照 2669h,年均温 11.7 .试验开始于 2006 年 10 月冬小麦季,供试土壤属于低肥力土壤,供试污泥为北京市生活污水,采用好氧堆肥处理,供试土壤和污泥的基本性状见表 1.

表 1 供试土壤和污泥基本性状

Table 1 The basic characteristics of soils and sewage sludge used in field experiments

指标	供试土壤	污泥	GB15618-1995 ^a [15]	GB18918-2002 ^b [16]
有机质 (%)	1.56	28.7	/	/
TN (%)	0.097	2.52	/	/
TP (%)	0.072	1.87	/	/
TK (%)	2.25	0.38	/	/
pH (H ₂ O)	8.38	8.12	/	/
Hg (mg/kg)	0.15	13.0	≤0.15	<15

注:^a一级土壤环境质量标准 (pH≥7.5); ^b污泥农用时限值 (pH ≥ 6.5)

1.2 试验设计

试验共设 5 个处理,分别为:施用化肥处理(S₀),4 个施用污泥处理 S₁、S₂、S₃ 和 S₄.其中,化肥氮用量处理(S₀)是指施用尿素纯氮(N)量小麦玉米各 180kg/hm²(其中小麦茬底肥 60kg/hm²、追肥 120kg/hm²,底肥于小麦种前撒施后耕翻入土,追肥于小麦拔节期撒施后灌溉随水入土;玉米茬 180kg/hm²,在玉米小喇叭口期一次性条施);施用污泥各处理(S₁、S₂、S₃ 和 S₄)指施用尿素纯氮(N)量小麦玉米各 90kg/hm²(其中小麦茬底肥 30kg/hm²、追肥 60kg/hm²,底肥于小麦种前撒施后耕翻入土,追肥于小麦拔节期撒施后灌溉随水入土;玉米茬 90kg/hm²,在玉米小喇叭口期一次性条施),4 个处理污泥施用量分别为 4.5,9.0,18,36t/hm².污泥(以烘干基计算)在小麦播种前以底肥形式一次施入,每年使用 1 次.以上所有处理均施用等量 P、K 肥料作为底肥,分别为 P₂O₅ 90kg/hm²、K₂O 120kg/hm²,于冬小麦、夏玉米播种前一次施入,玉米茬不施污泥.以上各处理均重复 3 次.实验从冬小麦开始,到夏玉米收获,一个小麦-玉米为一个轮作周期.土壤样品在施肥前采集作为空白对照,小麦收获后再次采集.秸秆和籽粒样品均为小麦、玉米成熟后采集.试验小区面积 48m² (6m×8m),共 15 个小区,随机排列.小麦和玉米季各个小区污泥及肥料用量见表 2.

表 2 化肥和有机肥施用量的设计(t/hm²)

Table 2 The design for application of chemical fertilizer and organic fertilizer (t/hm²)

处理	底肥				追肥	
	污泥	尿素	过磷酸钙	硫酸钾	尿素(小麦拔节期)	尿素(玉米大喇叭口期)
小麦季						
S ₀	0	130.5	600	240	260.8	-
S ₁	4.5	65.25	600	240	130.4	-
S ₂	9	65.25	600	240	130.4	-
S ₃	18	65.25	600	240	130.4	-
S ₄	36	65.25	600	240	130.4	-
玉米季						
S ₀	0	0	600	240	-	391.3
S ₁	0	0	600	240	-	195.65
S ₂	0	0	600	240	-	195.65
S ₃	0	0	600	240	-	195.65
S ₄	0	0	600	240	-	195.65

1.3 样品测定方法

土壤和污泥 pH 用酸度计法测定^[17](水土比 5:1);污泥有机质含量采用重铬酸钾法;土壤全 P 采用三酸(硝酸-高氯酸-氢氟酸)消煮,钼锑抗比色法;土壤全 N 采用半微量凯式定氮法;土壤全 K 采用三酸(硝酸-高氯酸-氢氟酸)消煮,火焰光度法^[18].供试土壤和污泥采用 EPA3050 方法(湿式消化法,美国检测标准)消解,植株样品用 HNO₃-H₂O₂ 混合酸微波消解,用原子荧光(吉天 AFS-920 中国)测定 Hg

元素的含量;分析过程用国家一级标准物质:土壤 GBW07403 和小麦 GBW10011 对样品中重金属含量测定进行分析质量控制.

1.4 数据分析

数据分析采用 SPSS13.0 和 Microsoft Excel 2007.

2 结果与分析

2.1 土壤 Hg 含量

表 3 不同处理对土壤 Hg 含量的影响(mg/kg)
Table 3 The concentrations of mercury in the soils under different treatments (mg/kg)

处理	2007 年	2008 年	2009 年	2010 年	2011 年
S ₀	0.11±0.014cd	0.18±0.10b	0.18±0.045d	0.19±0.048c	0.20±0.090bc
S ₁	0.16±0.031c	0.29±0.056b	0.35±0.046c	0.29±0.083c	0.32±0.068b
S ₂	0.25±0.070bc	0.27±0.0046b	0.41±0.080c	0.49±0.015b	0.44±0.040b
S ₃	0.30±0.046b	0.67±0.19a	0.67±0.12b	0.70±0.14b	0.69±0.044b
S ₄	0.54±0.020a	0.92±0.11a	1.06±0.13a	1.02±0.12a	1.21±0.048a

注:同列数值的不同字母表明Duncan’s多重比较差异显著(P<0.05)

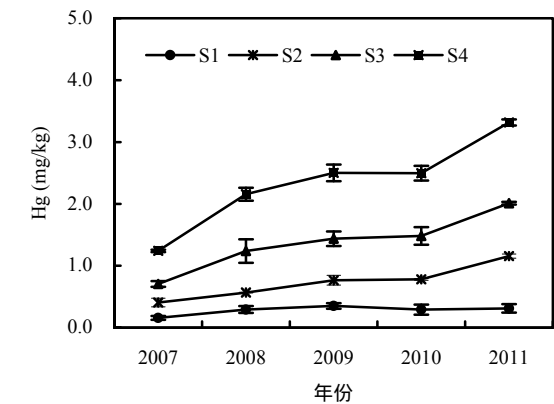


图 1 土壤中 Hg 的年度变化量
Fig.1 The annual variation of Hg in the soils

施用污泥处理与施用化肥处理土壤中 Hg 含量的对比结果表明(表 3),单次施用污泥量较高的条件下(18t/hm²和 36t/hm²),与施用化肥处理相比土壤中 Hg 含量年度累积量增加显著(P<0.05);低污泥施用量(4.5t/hm²)条件下,单次施用对土壤中 Hg 含量影响不显著,并且在连续 5a 施用的条件下,土壤中 Hg 含量也未呈现明显增加的趋势(图 1).施用污泥处理与施用化肥处理相比 Hg 累积显

著(P<0.05).本研究中污泥 Hg 含量低于污泥农用时污染物控制标准限值(GB18918-2002)^[16],在此条件下,当污泥的年用量低于 18t/hm² 时,连续施用 5a 后,土壤中 Hg 含量低于土壤环境质量二级标准限值(GB15618-1995)^[15],但当污泥用量达到 36t/hm² 时,土壤 Hg 含量在污泥连续施用的第 3a 超出了土壤环境质量二级标准限值(GB15618-1995)^[15].

2.2 作物 Hg 含量

对小麦和玉米地上部 Hg 含量的测定结果表明,2 种作物秸秆中的 Hg 含量均高于籽粒(表 4),污泥各处理第 1a 施用后对作物籽粒和秸秆中的 Hg 含量未产生显著影响.连续 5a 施用污泥,各用量条件下小麦和玉米籽粒中 Hg 含量均未超出粮食卫生标准(GB2715-2005)^[19]Hg 的限值,并且未使 Hg 向小麦和玉米地上部(籽粒与秸秆)的转移量高于化肥处理.在不同污泥施用量条件下,小麦和玉米地上部中 Hg 含量未呈现随着污泥施用量增加 Hg 含量增加的趋势.本研究所用污泥最高年用量达 36t/hm²(S4)时,连续施用 5 年后土壤中 Hg 的累积量已超出了土壤

环境质量二级标准(GB15618-1995)^[15],但未对作物地上部 Hg 的转运量产生明显影响,这可能与污泥中所含 Hg 进入土壤后,谷类作物吸收的土壤汞绝大部分(95%)积累于根,少部分(小于 5%)进入茎叶和籽粒有关^[20].同时也与污泥中 Hg 基本上存在于生物絮凝体和颗粒态组分中,在胶体及可溶性组分中所占比例不到 1%,活性较低有关^[21].

表 4 不同处理小麦与玉米 Hg 含量 (mg/kg)
Table 4 The concentrations of mercury in wheat and maize under different treatments (mg/kg)

处理	小麦		玉米	
	2007 年	2011 年	2007 年	2011 年
籽粒				
S ₀	0.0018±0.00060a	0.0072±0.00079a	0.0021±0.0012b	0.0048±0.0012a
S ₁	0.0010±0.00020a	0.0013±0.00078c	0.0023±0.0008b	0.0024±0.0014a
S ₂	0.0015±0.00090a	0.0012±0.00062c	0.0020±0.0013b	0.0045±0.0032a
S ₃	0.0011±0.00010a	0.0031±0.00030b	0.0042±0.0015a	0.0037±0.0020a
S ₄	0.0014±0.00060a	0.0028±0.00072b	0.0015±0.00086b	0.0073±0.0068a
秸秆				
S ₀	0.010±0.0010a	0.031±0.0090a	0.014±0.0042a	0.013±0.00092a
S ₁	0.015±0.0020a	0.019±0.0078ab	0.011±0.0027a	0.017±0.0045a
S ₂	0.016±0.0030a	0.015±0.0022b	0.0085±0.0020b	0.012±0.0029a
S ₃	0.014±0.0020a	0.017±0.0024ab	0.014±0.0012a	0.0022±0.0094a
S ₄	0.016±0.0020a	0.024±0.0062ab	0.015±0.0045a	0.029±0.0019a

注:同列数值的不同字母表明Duncan's多重比较差异显著(P<0.05)

2.3 Hg 累积和迁移特征

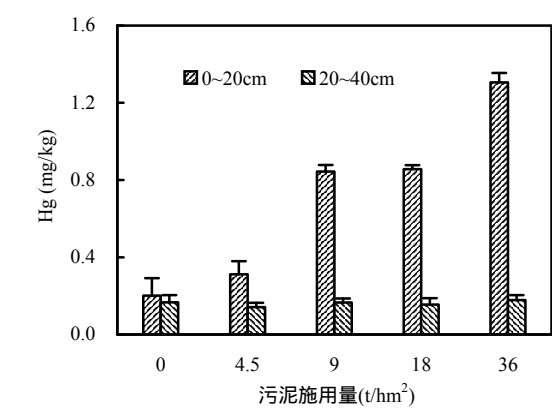


图 2 不同污泥施用量 0~40cm 土壤中汞的分布特征
Fig.2 Soil Hg concentrations in depth 0~40cm

污泥连续施用 5a 后,从土壤剖面 0~40cm 范围内 Hg 的垂直分布特征可以看出(图 2),Hg 主要累积在表层土壤 0~20cm 范围内,20~40cm 范围内土壤剖面中 Hg 含量与施用化肥处理相比差异不显著(P<0.05).表层土壤(0~20cm)中 Hg 的累积率随着污泥施用量的增加呈现上升

的趋势(表 5),Hg 的累积率均在 90%以上,最高达到了 97.1%.污泥中所含 Hg 的投入量与土壤中 Hg 的累积量之间存在显著的线性回归关系($y=0.9792x-5.2239, R^2=0.9998$).施用污泥带入土壤中的 Hg 迁出土壤的一个途径是通过作物吸收,本研究中小麦和玉米地上部吸收转运携出的 Hg 量较低,每年的携出率均低于 1%(表 5),并且随着污泥施用量的增加,作物对 Hg 的携出率降低.本研究中虽然土壤 Hg 浓度尚未达到使作物中的重金属含量超过有关的食物标准,但土壤中 Hg 的累积也会造成其他危害,其中包括累积在土壤中的 Hg 向大气中释放产生的危害.有研究表明,累积在土壤中的 Hg 向大气中释放一般发生在土壤表层<5cm 的范围内^[22],施用污泥后土壤向大气中释放甲基汞和无机汞的平均值为 12~24pg/(m²·h)和 100pg/(m²·h),而甲基汞的这一释放速率可能会使区域大气甲基汞浓度增加 5%^[23].因此,污泥农用时,除了考虑 Hg 对粮食安全的影响,还应关注其向大气释放产生的风险.

表 5 作物对 Hg 的转运特征
Table 5 Characteristics of Hg transport by crop

处理	汞投入量 [g/(hm ² ·a)]	小麦携出量 [g/(hm ² ·a)]	玉米携出量 [g/(hm ² ·a)]	土壤年均 累积率(%)	作物年均 携出率(%)
S ₁	58.5	0.083	0.093	92.3	0.30
S ₂	117	0.111	0.076	93.5	0.16
S ₃	234	0.109	0.082	94.2	0.082
S ₄	468	0.123	0.15	97.1	0.058

3 结论

3.1 污泥施入土壤后,所含 Hg 主要累积在表层土壤,累积率达 90%以上.当 Hg 含量低于污泥农用污染物控制标准限值(GB18918-2002)时,单次投入量低于 4.5t/hm²,连续施用对土壤中 Hg 累积影响不明显,增加污泥投入量,长期施用污泥导致土壤 Hg 累积明显,易产生风险.

3.2 田间污泥连续施用时,褐潮土中 Hg 的累积量不超过土壤环境质量二级标准(GB15618-1995)限量条件下,对小麦和玉米籽粒 Hg 含量影响不显著.

参考文献：

[1] 邹少文,张树清,王玉军,等.中国城市污泥的性质和处置方式及土地利用前景 [J]. 中国农学通报, 2005,21(1):198-201.

[2] 李艳霞,陈同斌,罗 维,等.中国城市污泥有机质及养分含量与土地利用 [J]. 生态学报, 2003,23(11):2464-2474.

[3] 周东兴,魏 丹,Касатиков В.А.城市污泥及其堆肥对土壤重金属积累的影响 [J]. 土壤通报, 2010,41(4):976-980.

[4] 杨丽标,邹国元,张丽娟,等.城市污泥农用处置研究进展 [J]. 农业资源与环境科学, 2008,24(1):420-424.

[5] 许田芬,谢方文,丘锦荣,等.污泥植物处理后对玉米生长及土壤重金属含量的影响 [J]. 中国环境科学, 2012,32(9):1640-1646.

[6] 申荣艳,骆永明,滕 应,等.城市污泥的污染现状及其土地利用评价 [J]. 土壤, 2006,38(5):517-524.

[7] 马学文,翁焕新,章金骏.中国城市污泥重金属和养分的区域特性及变化 [J]. 中国环境科学, 2011,31(8):1306-1313.

[8] 陈 曦,杨丽标,王甲辰,等.施用污泥堆肥对土壤和小麦重金属累积的影响 [J]. 中国农学通报, 2010,26(8):278-283.

[9] Kidd P S, Domínguez-Rodríguez M J, Díez J, et al. Bioavailability and plant accumulation of heavy metals and phosphorus in agricultural soils amended by long-term application of sewage sludge [J]. Chemosphere, 2007,66(8): 1458-1467.

[10] Jarausch-Wehrheim B, Mocquot B, and Mench M. Effect of long-term sewage sludge application on the distribution of nutrients in maize (*Zea Mays* L.) [J]. Journal of Plant Nutrition, 2001,24(9):1347-1365.

[11] Zheng Y M, Liu Y R, Hu H Q, et al. Mercury in soils of three agricultural experimental stations with long-term fertilization in China [J]. Chemosphere, 2008,72(9):1274-1278.

[12] 鲁洪娟,倪吾钟,叶正钱,等.土壤中汞的存在形态及过量汞对生物的不良影响 [J]. 土壤通报, 2007,38(3):597-600.

[13] Zagury G J, Neculita C M, Bastien C, et al. Mercury fraction, bioavailability, and ecotoxicity in highly contamination soils from chlor-alkali plants [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2006,25(4):1138-1147.

[14] Dai J Y, Xu M Q, Chen J P, et al. PCDD/F, PAH and heavy metals in the sewage sludge from six wastewater treatment plants in Beijing, China [J]. Chemosphere, 2007,66(2):353-361.

[15] GB15618—1995 土壤环境质量标准 [S].

[16] GB18918—2002 城镇污水处理厂污染物排放标准 [S].

[17] 鲁如坤.土壤农业化学分析方法 [M]. 北京: 中国农业科学出版社, 1999.

[18] 鲍士旦.土壤农化分析 [M]. 北京:中国农业出版社, 2000:70-110.

[19] GB2715—2005 粮食卫生标准 [S].

[20] 洪春来,贾彦博,杨肖娥,等.农业土壤中汞的生物地球化学行为及其生态效应 [J]. 土壤通报, 2007,38(3):590-596.

[21] 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.

[22] Carpi A, Lindberg S. Sunlight-mediated emission of elemental mercury from soil amended with municipal sewage sludge [J]. Environmental Science and Technology, 1997,31(7): 2085-2091.

[23] Carpi A, Lindberg S E, Prestbo E M, et al. Methyl mercury contamination and emission to the atmosphere from soil amended with municipal sewage sludge [J]. Journal of Environmental Quality, 1997,26(6):1650-1654.

作者简介：翟丽梅(1978-),女,河北唐山人,副研究员,博士,主要从事农业生态环境保护研究.发表论文 10 余篇.