

北京市城市污泥土地利用的重金属污染风险评估

李雅婷^{1,2}, 杨军², 雷梅², 陈同斌², 郑国砥², 刘树庆¹

(1. 河北农业大学 资源与环境科学学院, 河北 保定 071001; 2. 中国科学院地理科学与资源研究所 环境修复中心, 北京 100101)

摘要: 重金属污染风险是限制城市污泥土地利用的重要因素。通过调查北京市污泥施用区土壤、作物的重金属含量, 评估北京市的城市污泥农用重金属污染风险, 筛选北京市城市污泥土地利用优先控制重金属。与对照区相比, 北京市城市污泥施用区表层土壤的 Hg、Zn 和 Cu 含量分别增加 3 731%、86.3% 和 63.0%, 累积趋势较明显。污泥施用区小麦籽粒的 Zn 含量显著高于对照区, As、Cd、Cr、Cu、Hg、Ni、Pb 含量与对照区小麦籽粒的差异并不显著; 污泥施用区小麦籽粒的 Cu 超标率为 18.2%, 高于对照区的。结合土壤重金属累积特征以及小麦籽粒重金属含量情况, 北京市城市污泥土地利用 Cu 污染风险较大, 优先控制的重金属是 Cu, 其次为 Hg。

关键词: 城市污泥; 土地利用; 重金属污染风险

中图分类号: X705 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2015)09-0117-04

Pollution Risk Assessment of Heavy Metals in Sewage Sludge for Land Application in Beijing

LI Ya-pin^{1,2}, YANG Jun², LEI Mei², CHEN Tong-bin², ZHENG Guo-di²,
LIU Shu-qing¹

(1. College of Resources and Environmental Sciences, Hebei Agricultural University, Baoding 071001, China; 2. Center for Environmental Remediation, Institute of Geographic Science and Natural Resources Research, CAS, Beijing 100101, China)

Abstract: The pollution risk of heavy metals is an important factor limiting the land application of sewage sludge. The contents of heavy metals in the soils and crops in sludge applied areas in Beijing were investigated to assess the pollution risk of heavy metals in sewage sludge for the agricultural application and select the heavy metals to be controlled in priority. Compared with the control area, the contents of Hg, Zn and Cu in the surface soils in the sludge applied areas showed obvious accumulation of heavy metals with increments of 3 731%, 86.3% and 63.0% respectively. The content of Zn in wheat seed in the sludge applied areas was significantly higher than that in the control area, while the contents of As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni and Pb showed no significant difference. The content of Cu in wheat seed in the sludge applied areas was higher than that in the control area, with an over-limit rate of 18.2%. The pollution risk of Cu was relatively higher according to the characteristics of heavy metal accumulation in soil and the analysis of heavy metal level in wheat seed, thus Cu should be controlled in priority, followed by

基金项目: 环保公益性行业科研专项(201009015)

通信作者: 杨军 E-mail: yangj@igsrr.ac.cn

the Hg.

Key words: sewage sludge; land application; pollution risk of heavy metals

重金属污染风险是限制城市污泥土地利用的重要因素,国内外学者关于污泥施用重金属污染风险进行了大量的研究^[1-2]。中国城市污泥 Cd、Cu、Ni 和 Zn 存在不同程度的超标,是城市污泥土地利用优先控制的元素^[3]。Mantovi 等人对长期施用污泥的果园、麦地调查,发现表层重金属累积现象明显^[4]。Nyamangara 等人研究表明,长期施用污泥后重金属最多迁移到 75 cm,对浅层地下水的污染风险并不高^[5]。Chaudri 等人通过小区试验,发现在控制污泥施用量的条件下重金属对农作物品质的影响不大^[6]。国内部分学者也通过室内盆栽或小区试验研究施用污泥条件下重金属对农产品品质的影响^[7]。

不同区域气候、土壤类型以及土壤化学、物理性质均不同,在具体某一区域的研究结果并不一定适合其他区域。笔者通过调查北京市污泥施用区土壤、作物重金属含量,评估北京市的城市污泥农用重金属污染风险,筛选北京市城市污泥土地利用优先控制重金属,为北京市污泥土地利用提供参考依据。

1 材料与方法

1.1 研究区域概况

调查区域(大兴区庞各庄)位于北京市东南郊,属大陆性季风气候,年降雨量约为 620 mm,主要土壤类型为褐潮土、砂姜潮土,农作物类型以小麦、玉米为主。施用区从 2003 年春季开始施用污泥,污泥主要来自高碑店污水厂、卢沟桥污水厂、黄村污水厂,截至 2007 年,部分农田连续施用污泥 5 年,也有部分农田仅施用 1~2 次,污泥施用量不等。不同时期污泥中重金属含量见表 1。

表 1 不同时期污泥中重金属含量

Tab. 1 Heavy metal concentrations in sewage sludge in different periods mg · kg⁻¹

项目	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
2006 年 11 月	20.9	1.05	30.2	208	41.5	23.0	1 048
2007 年 11 月	27.0	1.68	52.0	221	43.4	83.9	1 189

1.2 样品采集

通过现场调查,对有污泥施用历史的土壤均进行采集,同时采集对应的小麦籽粒样品。共采集表层土壤 12 个、小麦籽粒样品 9 个(部分农田未种小

麦)。对照区采集表层土壤 14 个、小麦样品 13 个,对照区距离污泥施用区约 1 km 左右。

1.3 样品分析及测定

土壤样品自然风干,研磨过 100 目尼龙筛,通过微波消解系统(MARS 5)采用美国环保局推荐土壤消解方法(USEPA 3051)处理土壤样品。小麦样品用去离子水清洗,烘干至恒重,用粉碎机粉碎,称取粉碎后的样品 1.00 g,通过 MARS 5 处理小麦样品。

采用 ICP-OES 测定定容后土壤样品的 Cr、Cu、Ni、Zn 含量,ICP-MS 测定 Cd、Pb 含量,ICP-MS 测定植物样品的 Cd、Cr、Cu、Ni、Pb、Zn 含量;采用氢化物发生-原子荧光光谱法测定土壤、植物样品的 As、Hg 含量,原子荧光测定分析过程所用试剂均为优级纯,所用水均为超纯水(亚沸水)。分析中加入国家标准植物样品(GSV-3)进行质量控制,各重金属的回收率均在国家标准参比物质的允许范围内。

2 结果与讨论

2.1 污泥施用对土壤的重金属污染风险

2.1.1 对照区土壤重金属含量

经 Shapiro-Wilk 正态分布检验,对照区土壤重金属含量均服从正态分布,从变异系数来看(见表 2),Hg 的变异系数最大,这表明在当前的采样尺度下,相对于其他重金属,Hg 的空间变异系数最大;Ni 的变异系数最小,Zn、Cr、Cu、Pb 的变异系数也均未超过 10%,表明对照区土壤中 Ni、Zn、Cr、Cu、Pb 含量相对均一,变异性小,受人类活动影响程度小。

表 2 对照区土壤重金属含量统计

Tab. 2 Concentrations of heavy metals in soil of control area

项目	重金属含量/(mg · kg ⁻¹)						变异系数/%
	最小值	中值	最大值	算术均值	几何均值	标准差	
As	6.07	8.23	9.69	8.15	8.05	1.28	15.7
Cd	0.15	0.19	0.21	0.187	0.187	0.021	11.2
Cr	26.3	31.0	33.6	30.5	30.4	2.30	7.54
Cu	14.2	16.0	18.9	16.2	16.1	1.37	8.45
Hg	ND	0.014	0.03	0.013	0.007	0.01	76.9
Ni	19.6	21.7	23.7	21.8	21.7	1.35	6.19
Pb	10.1	12.4	13.3	11.9	11.9	1.04	8.74
Zn	44.9	49.7	57.0	50.2	50.1	3.52	7.01

注: ND 表示未检出。

2.1.2 污泥施用区土壤重金属含量

经 Shapiro - Wilk 正态分布检验,除 Cd、Cu,污泥施用区土壤重金属含量均服从正态分布,平均值如表 3 所示。从变异系数来看,Hg、Zn 和 Cu 变异系数较大,表明施用区土壤的 Hg、Zn 和 Cu 含量差异大,变异性强,受人类活动影响的特征明显。

表 3 污泥施用区土壤重金属含量

Tab. 3 Concentrations of heavy metals in soil of sludge application sites

项目	重金属含量/(mg·kg ⁻¹)						变异系数/%
	最小值	中值	最大值	算术均值	几何均值	标准差	
As	8.67	9.81	11.36	9.86	9.83	0.78	7.91
Cd	0.197	0.244	0.352	0.245	0.289	0.038	7.34
Cr	30.7	36.2	41.0	36.0	35.9	3.28	9.11
Cu	22.6	25.6	35.3	26.4	26.2	4.02	15.2
Hg	0.27	0.518	1.43	0.498	0.243	0.439	88.2
Ni	23.3	26.9	32.2	27.4	27.3	2.83	10.3
Pb	13.3	15.1	16.1	15.0	15.0	0.78	5.20
Zn	65.8	89.8	149	93.5	90.9	24.2	25.9

2.1.3 污泥土地利用后重金属在土壤中的累积

检测得污泥施用区的 As、Cd、Cr、Cu、Hg、Ni、Pb、Zn 含量平均为 9.86、0.245、36.0、26.4、0.498、27.4、15.0、93.5 mg/kg,对照区的 As、Cd、Cr、Cu、Hg、Ni、Pb、Zn 含量平均为 8.15、0.187、30.5、16.2、0.013、21.8、11.9、50.2 mg/kg。

经差异显著性检验,污泥施用区土壤的 As、Cd、Cr、Cu、Hg、Ni、Pb、Zn 含量均显著高于对照区土壤重金属含量($p < 0.05$)。Hg、Zn 和 Cu 含量分别增加了 3.731%、86.3% 和 63.0%,累积趋势较明显,施用污泥对土壤中 Zn、Hg、Cu 含量有明显的贡献;As、Cr、Ni、Pb 含量增幅较低,分别为 21.0%、18.0%、25.7%、26.1%;相对于对照区,施用区土壤 Cd 含量增加了 31.0%,污泥施用导致土壤 Cd 含量增加。从对照区及污泥施用区土壤中 Zn、Cu 含量的变异系数来看,施用污泥后,土壤中 Zn、Cu 含量变化幅度较大,受人类活动影响的特征明显。

2.2 污泥施用对农作物的重金属污染风险

2.2.1 对照区小麦籽粒重金属含量

经 K - S 方法检验,对照区小麦籽粒的重金属含量均服从正态分布,As、Cd、Cr、Cu、Hg、Ni、Pb 和 Zn 平均含量分别为 0.047、0.020、0.812、6.57、0.004、0.335、0.166 和 30.5 mg/kg。与国家食品卫生标准(As、Cd、Cr、Pb 标准引用 GB 2762—2005 食

品中污染物限量,Cu 标准引自 GB 15199—94,下同)相比,对照区部分小麦籽粒的 Cr、Pb 含量超标,超标率分别为 28.6%、21.4%,其他重金属未超标。

2.2.2 施用区小麦籽粒重金属含量

污泥施用区小麦籽粒的 As、Cd、Cr、Cu、Hg、Ni、Pb 和 Zn 平均含量分别为 0.042、0.021、0.768、7.84、0.005、0.290、0.153 和 35.2 mg/kg。与国家食品卫生标准污染物限量相比,污泥施用区小麦籽粒 Cr、Cu 和 Pb 超标,超标率分别为 18.2%、18.2% 和 27.3%,其他重金属未超标。

独立样本 t 检验,污泥施用区小麦籽粒 As、Cd、Cr、Cu、Hg、Ni、Pb 含量与对照区小麦籽粒相应重金属含量之间差异并不显著,施用区小麦籽粒 Zn 含量显著高于对照区小麦籽粒 Zn 含量。

土壤重金属含量与小麦籽粒重金属含量的相关系数如下:As、Cd、Cr、Cu、Hg、Ni、Pb、Zn 分别为 -0.065、0.285、-0.072、0.304、0.307、-0.152、0.018、0.433($p < 0.05$)。方差统计表明,污泥施用区小麦籽粒 Cu 含量与对照区小麦籽粒 Cu 含量差异并不显著,但污泥施用区小麦籽粒 Cu 的超标率为 18.2%,而对照区 Cu 的超标率为零;从富集系数来看,小麦籽粒从土壤吸收 Cu 的能力比较强,仅次于 Zn,长期大量施用城市污泥可能导致小麦籽粒 Cu 超标。施用区小麦籽粒 Zn 含量显著高于对照区小麦籽粒 Zn 含量,施用区土壤 Zn 含量也显著高于对照区土壤 Zn 含量;小麦籽粒 Zn 含量与土壤 Zn 含量呈显著正相关,表明土壤 Zn 含量显著影响小麦籽粒 Zn 含量,进一步证明,施用城市污泥导致小麦籽粒 Zn 含量升高。基于当前污泥的施用情况,从小麦食品卫生健康的角度考虑,北京市城市污泥施用对小麦籽粒 Cu、Zn 污染风险较大。同时考虑当前我国饮食中普遍缺 Zn 的现状,北京市城市污泥施用应优先控制 Cu 污染风险。

2.3 不同土地利用类型的污泥重金属累积比较

表 4 为不同土地利用方式下污泥重金属在土壤中的累积特征。从有限的资料来看,施用污泥后,果园土壤中重金属的含量远远高于草地、麦地以及菜地。相对于林木、果树,农作物对重金属的富集能力较强,容易从土壤中吸收重金属并进入食物链,危害人体健康的风险较大,因此农田土壤施用污泥的标准更严格,污泥的施用量受到严格的控制。从统计的施用年限来看,施用年限的长短与土壤中重金属

的含量高低关系不明显,影响土壤重金属含量的主要因素是污泥施用量和污泥中重金属含量。

表4 不同土地利用类型的土壤重金属含量

Tab.4 Heavy metal concentrations in different land use types of soil with sewage sludge

项目	施用年限/a	重金属/(mg·kg ⁻¹)						参考文献
		Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	
果园	>20	33.2	471	303	95.5	32.5	1 582	[8]
果园	18	44.5	512	341	159	337	1 506	[9]
牧场	27	—	—	43	22.5	53.1	196	[5]
麦地	12	0.36	58.3	60.7	48.4	15.8	93.9	[10]
麦地	8	5.17	34.5	106	17.2	55	129	[11]
玉米地	>10	ND	42.9	132	24.9	46.8	147	[12]
菜地	40	0.32	—	40.5	—	0.93	113	[13]
麦地	5	0.25	36.0	26.4	27.4	15.0	93.5	本研究

3 结论

① 与对照区相比,污泥施用区表层土壤的Hg、Zn和Cu含量分别增加3731%、86.3%和63.0%,累积趋势较明显。

② 污泥施用区小麦籽粒的Zn含量显著高于对照区,As、Cd、Cr、Cu、Hg、Ni、Pb含量与对照区小麦籽粒相应重金属含量之间差异并不显著;污泥施用区小麦籽粒Cu超标率为18.2%,高于对照区的。

综上所述,北京市城市污泥土地利用Cu污染风险较大,故优先控制的重金属是Cu,其次为Hg。

参考文献:

- [1] 易庆国,伍淳明,尹贤军等.一种城镇污泥处理处置资源化综合利用新技术[J].中国给水排水,2014,30(18):71-73.
- [2] 郑国砥,陈同斌,高定等.城市污泥土地利用对作物的重金属污染风险[J].中国给水排水,2012,28(15):98-101.
- [3] 杨军,郭广慧,陈同斌等.中国城市污泥的重金属含量及其变化趋势[J].中国给水排水,2009,25(13):122-124.
- [4] Mantovi P, Baldoni G, Toderi G. Reuse of liquid, dewatered and composted sewage sludge on agricultural land: effects of long-term application on soil and crop [J]. Water Res 2005, 39(2/3): 289-296.
- [5] Nyamangara J, Mzezewa J. The effect of long-term sewage sludge application on Zn, Cu, Ni and Pb levels in a clay loam soil under pasture grass in Zimbabwe [J]. Agr Ecosyst Environ, 1999, 73(3): 199-204.
- [6] Chaudri A, McGrath S, Gibbs P et al. Cadmium availa-

bility to wheat grain in soils treated with sewage sludge or metal salts [J]. Chemosphere, 2007, 66(8): 1415-1423.

- [7] 李国学,黄焕忠,黄铭洪.使用污泥堆肥对土壤和青菜(*Brassica chinensis*)重金属积累特性的影响[J].中国农业大学学报,1998,3(1):113-118.
- [8] Richards B K, Steenhuis T S, Peverly J H et al. Metal mobility at an old, heavily loaded sludge application site [J]. Environ Pollut, 1998, 99(3): 365-377.
- [9] Kelly J J, Haggblom M, Jii R L T. Effects of the land application of sewage sludge on soil heavy metal concentrations and soil microbial communities [J]. Soil Biol Biochem, 1999, 31(10): 1467-1470.
- [10] Mantovi P, Baldoni G, Toderi G. Reuse of liquid, dewatered, and composted sewage sludge on agricultural land: effects of long-term application on soil and crop [J]. Water Res 2005, 39(2/3): 289-296.
- [11] Walter I, Cuevas G. Chemical fractionation of heavy metals in a soil amended with repeated sewage sludge application [J]. Sci Total Environ, 1999, 226(2/3): 113-119.
- [12] Kidd P S, Dominguez-Rodriguez M J, Diez J et al. Bio-availability 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.
- [13] Udom B E, Mbagwu J S C, Adesodun J K et al. Distributions of zinc, copper, cadmium and lead in a tropical ultisol after long-term disposal of sewage sludge [J]. Environ Int 2004, 30(4): 467-470.



作者简介:李雅婷(1988-),女,河北石家庄人,硕士研究生,主要研究方向为废弃物资源化与重金属污染修复。

E-mail: liyabin957@163.com

收稿日期:2014-05-12