

再生水-土壤-果蔬体系中砷的迁移

蔡亭亭, 王文全, 郑春霞

(新疆农业大学 草业与环境科学学院, 新疆 乌鲁木齐 830052)

摘要:以小白菜、萝卜和葡萄为试材,采用再生水灌溉和污泥施肥,经过 2011~2012 年 2 a 的田间小区试验,采用原子吸收光谱仪氢化物发生装置分析了灌溉水、土壤和果蔬样品中 As 的含量。结果表明:灌溉用清水和再生水中 As 的含量均未超出国家农田灌溉水质标准(GB5084-2005)中 As 的限量标准,清水中 As 含量高于再生水中 As 的含量;根据国家《农用污泥中污染物控制标准(GB4284-84)》,污泥中 As 含量连续 2 a 均未超标;对土壤中 As 含量的测定值显示 2012 年>2011 年>本底值,说明清水灌溉、再生水灌溉及污泥施肥均可造成表层土壤中 As 的累积,但尚未超过国家标准的限量规定;2011 年蔬菜样品地上部分及葡萄中 As 含量有检出,表现为清水灌溉>再生水灌溉,2012 年果蔬样品中均未检测出 As;果蔬样品中 As 含量均未超出《GB2764-2012 食品中污染物限量》的规定。

关键词:砷;再生水;污泥;土壤;果蔬

中图分类号:X 53 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-0009(2014)05-0169-04

再生水又称中水,是指城市或生活污水经过二级或二级以上的处理后达到一定的水质标准,可在一定范围内重复使用的非饮用水^[1]。污泥是指城市生活污水、工业废水处理过程中产生的固体废物^[2]。用再生水灌溉和污泥施肥是缓解农业水资源紧张状况、培肥农田土壤的重要措施。再生水和污泥中含有丰富的氮、磷、钾、有机质和植物生长所需要的其它营养物质,同时,也含有重金属、病原菌及寄生虫卵等有毒有害物质。再生水灌溉和污泥施肥会导致污染物特别是重金属随水进入土壤,经过植物生长过程中的吸收又进入农作物中,完成污染物从水体-土壤-作物的迁移转化,如果灌溉和施用不当,会造成生态环境的污染,并通过食物链威胁人类健康^[3]。

自然界中,砷以多种形态存在,有机砷化合物毒性低,而无机砷化合物毒性高^[4]。砷的化合物在自然环境中广泛存在,对蔬菜的污染主要是含砷农药的使用,如砷酸铅、砷酸钙、亚砷酸钠等,就会残留较多的含砷农药。砷对人体有很大的毒害性,在体内有积累中毒作用,因此砷是必检的有害元素。

为了了解砷在再生水-土壤-蔬菜体系中的迁移特

性,经过 2011~2012 年 2 a 的田间小区试验,采用原子吸收光谱仪氢化物发生装置分析了污水、再生水、土样及果蔬中砷的含量。

1 材料与方法

1.1 试验材料

该试验的对照清水为地下水,采自乌鲁木齐市水塔山;灌溉用再生水为虹桥污水厂生产的再生水,经管道输送至试验地。污泥采自七道湾污水厂并进行了风干处理。2011 年小白菜栽培品种为“秋田绿星”,萝卜栽培品种为“秋田南京红”。2012 年小白菜品种为“新选四季小白菜”,产自甘肃省武威市搏盛种业有限公司;萝卜品种为“四季青”萝卜,产自安徽省阜南县蔬菜研究所。试验用葡萄品种为“红提”。

供试仪器:TAS-990 原子吸收分光光度计, HG-A 型氢化物发生器,砷空心阴极灯。试样进液量(3.0±0.2)mL,硼氢化钾进液量(3.0±0.2)mL,加热电压 110 V,载气流量 150 mL,空气开。As 波长 197.3 nm,仪器与试样、硼氢化钾溶液必须放置在同一平面上。线性范围为 10~80 ng/mL,灵敏度为 0.15 ng/mL/1%。

1.2 试验方法

1.2.1 蔬菜栽培试验设置 设置 1.0 m×1.0 m 的样方,设立再生水灌溉区,在苗出齐后用再生水灌溉,2011 年每小区每次灌水 6 kg,共计灌溉 8 次,3 次重复;2012 年每小区每次灌水 8 kg,共计灌溉 13 次。污泥施肥区:2011 年播种前每小区施用干污泥 60 g,2012 年播种前每小区施用干污泥 80 g。再生水灌溉+污泥施肥区:

第一作者简介:蔡亭亭(1988-),女,硕士研究生,研究方向为废弃物处理与资源化利用。

责任作者:王文全(1968-),女,硕士,副教授,现主要从事环境监测与污染防治等教学与科研工作。E-mail:wwq6804@163.com。

基金项目:新疆自治区高校科研计划重点资助项目(XJEDU2010I26);新疆自治区土壤学重点学科资助项目。

收稿日期:2013-11-15

2011 年每小区每次灌水 6 kg, 共计灌溉 8 次, 播种前施用干污泥 60 g; 2012 年每小区每次灌水 8 kg, 共计灌溉 13 次, 播种前施用干污泥 80 g。清水对照区: 等量清水灌溉。分别于 2011、2012 年 7 月和 8 月采集了试验地灌溉用清水和再生水, 对水样进行了基本理化性质检验和 As 含量分析。2011 年 7 月 27 日播种, 播种前采集表层土壤样本进行本底检验。10 月 2 日收获蔬菜和表层土壤样本。2012 年 7 月 29 日在相同的试验小区播种, 9 月 24 日收获。收获的蔬菜鲜样分为地上部分和地下部分, 在 60℃ 下烘干至恒重, 进行重金属 As 含量分析。将土壤样品风干并研磨过筛, 进行理化性质检验和 As 含量分析。

1.2.2 葡萄栽培试验设置 试验用葡萄品种为“红提”, 栽培于 2003 年。单因素试验, 设置 2 个处理: 再生水灌溉, 即 2011 年共灌溉 5 次, 每次每株灌溉再生水 2 kg, 每株累积灌溉再生水 10 kg; 2012 年灌溉 5 次, 每次每株灌溉 4 kg, 每株累积灌溉 20 kg; 清水对照即等量清水灌溉。每处理 3 次重复, 每个重复 25 株。初次灌水前采集

表层土壤样本进行本底检验。2011 年 8 月 20 日及 2012 年 8 月 18 日葡萄成熟期收取果实及对表层土壤进行 As 含量测定。

1.2.3 As 含量分析方法 在测量水样时, 取 25.0 mL 已酸化的水样, 或适量水样经酸化稀释至 25.0 mL, 其 pH 值均需调整至 2 以下, 置于 100 mL 烧杯中, 分别加入 1 mL 2.5 N 硫酸溶液及 2 mL 5% 过硫酸钾溶液, 以表玻璃覆盖后, 加热至约 90℃, 并在此温度下维持 30~40 min, 反应后冷却至室温。然后分别加入浓盐酸 2.5 mL 及 20% 碘化钾溶液 10 mL, 以 2 次水稀释定量至 50 mL。静置 1 h 后, 待五价 As 还原成三价 As 即可进行分析。

在测定土壤和蔬菜时, 称取制备好的土样和蔬菜各 0.1 g 于 25 mL 比色管中, 加入 5 mL 王水(硝酸 1 : 盐酸 3), 水浴加热 1.5 h(沸水浴), 消解过程中隔 2 min 摇匀 1 次, 冷却后加 2.5 mL 浓盐酸, 用去离子水定容到 25 mL, 摇匀, 隔夜测试。吸取 5 mL 隔夜放置的消解液加入浓盐酸 0.5 mL 和硫脲-抗坏血酸溶液 2 mL, 定容至 10 mL, 混合均匀, 静置 15 min 后上机测试。

表 1

水样基本理化性质

Table 1

Basic physical and chemical properties of water samples

年份/年	水样	pH	BOD ₅ 含量 /mg · L ⁻¹	COD _{Cr} 含量 /mg · L ⁻¹	SS 含量 /mg · L ⁻¹	总盐含量 /mg · L ⁻¹	总氮含量 /mg · L ⁻¹	总磷含量 /mg · L ⁻¹	氨氮含量 /mg · L ⁻¹	硝态氮含量 /mg · L ⁻¹
2011	清水(CK)	7.65	10	—	136	686	7.73	—	—	9.46
	再生水	7.44	75	111.44	92	834	22.12	3.00	3.76	0.63
2012	清水(CK)	7.36	36	127.7	40	1 368	8.23	0.01	0.34	14.91
	再生水	7.48	86	108.8	54	1 560	23.10	0.20	25.37	—

注: “—”为未检出, 下同。

表 2

污泥基本理化性质

Table 2

Basic physical and chemical properties of sludge

年份/年	pH	总氮含量 /g · kg ⁻¹	总磷含量 /g · kg ⁻¹	硝态氮含量 /g · kg ⁻¹	碱解氮含量 /g · kg ⁻¹	有机质含量 /g · kg ⁻¹	总盐含量 /g · kg ⁻¹
2011	7.99	28.42	5.28	0.68	1.33	82.25	6.95
2012	7.00	7.05	23.13	0.43	0.30	119.92	6.96

1.3 项目测定

采用连续流动式氢化物原子吸收光谱法检测水样、土壤和果蔬样本中 As 的含量。

2 结果与分析

2.1 水样中 As 含量的测定

由表 3 可知, 与《农田灌溉水质标准(GB5084-2005)》相比, 2011 年和 2012 年灌溉用清水和再生水中 As 含量均低于农田灌溉水质标准, 清水中 As 含量比再生水中的含量更大, 这与该试验采用的清水是地下水有关。

表 3 水样中 As 的含量分析

Table 3 As content analysis of water sample

mg/L

样品	2011 年水样	2012 年水样	农田灌溉水质标准(GB5084-2005)
清水	0.0043	0.0009	总砷 ≤ 0.05
再生水	0.0023	0.0007	

由表 4 可知, 根据国家《农用污泥中污染物控制标准(GB4284-84)》, 该试验施用的污泥中 As 含量经连续 2 a 检测均未超标。

表 4 污泥中 As 的含量分析

Table 4

As content analysis of sludge

mg/kg

污泥样品	2011 年	2012 年	农用污泥中污染物控制标准 (GB4284-84)
七道湾厂污泥	1.3042	9.7600	在中性和碱性土壤上(pH ≥ 6.5) 砷及其化合物(以 As 计) ≤ 75

2.2 土壤中 As 的测定

由表 5 和表 6 可以看出, 土壤本底及连续两年蔬菜收获后土壤中 As 的含量均未超出《土壤环境质量标准 GB15618—1995》中 As 的标准。小白菜地 2011 年用再生水灌溉的土壤中 As 的含量最高, 其次为污泥施肥的土壤, 2012 年用污泥施肥的土壤 As 增加值较高, 其中清水灌溉和污泥施肥的土壤 As 增加值最高; 萝卜地 2011

年用再生水灌溉和污泥施肥的土壤 As 的含量也较高,但 2012 年用再生水灌溉的土壤 As 增加值较高;而葡萄地土壤两年均为清水灌溉土壤 As 含量增加值较高,且与再生水灌溉土壤差异显著。所有处理的测定值均显示 2012 年>2011 年>本底值,测定值逐年上升,说明无论是清水灌溉、再生水灌溉或用污泥施肥,均可造成表层土壤中 As 的累积,虽然未超过国家标准的限量规定,但应引起足够重视。

表 5 土壤中 As 的含量分析

Table 5 As content analysis of soil mg/kg				
样品	处理	本底	2011 年	2012 年
小白菜地	清水(CK)	3.8324a	6.8632a	10.6250a
	再生水	4.6463a	10.1207b	10.8680a
	清水+污泥	2.5911a	9.7447b	14.3200a
	再生水+污泥	2.5586a	9.0705b	13.7700a
萝卜地	清水(CK)	3.7629ab	8.9455a	15.1400a
	再生水	5.2148b	11.0663a	17.9200a
	清水+污泥	2.2678a	10.2276a	14.2400a
	再生水+污泥	3.5221ab	10.1378a	14.1300a
葡萄地	清水	4.7396a	13.3215b	22.6215b
	再生水	5.8355a	9.2179a	14.2013a

注:在 $P=0.05$ 的水平下,同列同种果蔬字母相同表示没有显著差异,字母不同表示有显著差异。

表 6 土壤中 As 的限量国家标准(GB15618-1995)

Table 6 As limits in soil specified by national standards (GB15618-1995) mg/kg					
级别	一级	二级	三级	四级	五级
土壤 pH 值	自然背景	<6.5	6.5~7.5	>7.5	>6.5
旱地≤	15	40	30	25	40

2.3 果蔬中 As 含量的测定

由表 7 可以看出,2011 年清水灌溉和清水+污泥处理的小白菜地上部分 As 的含量可检出,其它处理的小白菜均未检出;再生水、清水+污泥处理萝卜地上部分的 As 可检出,其中清水+污泥处理的萝卜中 As 含量高于再生水灌溉的萝卜,这可能与清水中 As 含量较高有关。2 种蔬菜的地下部分均未检出 As 含量。2011 年葡萄果实中 As 含量可检出,且清水灌溉葡萄中 As 含量高于再生水灌溉葡萄中 As 含量。2012 年 3 种果蔬中均未检测出 As,这可能与 2012 年灌溉用清水和再生水中 As 含量均较小有关。连续 2 a 的检测未发现 As 在果蔬可食用部分的累积。

根据食品安全国家标准《GB2764-2012 食品中污染物限量》的规定,总砷限量标准为 ≤ 0.5 mg/kg。鉴于小白菜可食用部分为地上部分,含水率为 96.6%;萝卜可食用部分为地下部分未检出 As 含量;葡萄可食用部分为果实,含水率为 81.8%;则 3 种果蔬可食用部分 As 含量均未超标。

根据 2011 年的数据,对蔬菜地上部分中 As 的含量与相应的土壤样本中 As 的含量进行相关分析显示,蔬

菜地上部分与土壤中 As 含量呈负相关($r=-0.5406$),说明蔬菜地上部分中的 As 可能主要来自与土壤。而连续 2 a 小白菜和萝卜的地下部分中 As 含量均未检出,可见 2 种蔬菜对 As 从根部到地上部分(茎、叶)具有较好的转运能力。

表 7 果蔬干样中 As 的含量分析

Table 7 As content analysis in dried fruit and vegetable samples

mg/kg			
果蔬样品	处理	2011 年	2012 年
小白菜	清水	0.5641	—
	再生水	—	—
	清水+污泥	0.0406	—
	再生水+污泥	—	—
	清水	—	—
	再生水	—	—
	清水+污泥	—	—
	再生水+污泥	—	—
萝卜	清水	—	—
	再生水	0.1175	—
	清水+污泥	0.3836	—
	再生水+污泥	—	—
	清水	—	—
	再生水	—	—
	清水+污泥	—	—
	再生水+污泥	—	—
葡萄	清水	0.7697	—
	再生水	0.5107	—

3 讨论与结论

试验结果表明,2011 年灌溉水中 As 含量高于 2012 年,且清水>再生水;但 2012 年施用的污泥中 As 含量高于 2011 年,土壤中 As 含量也高于 2011 年。2011 年蔬菜地上部分样品有 As 的检出,且清水灌溉>再生水灌溉,而 2012 年蔬菜中 As 均未检出,这可能与水样、污泥和土壤中 As 的存在形态不同有关。诸多研究表明^[5-6],As 的存在形态可能比总量更重要,因为生物有效性和毒性依赖于 As 的形态。As 主要以水溶态、交换态和固定态 3 种形态存在于土壤中,其中水溶态 As、交换态 As 为土壤活性 As,它们的有效性相对较高,易被植物吸收,而固定态 As(如钙型 As、铁型 As、As 型砷)则不易被生物吸收。也有研究者按照生态地球化学土壤样品元素形态分析方法,将土壤无机砷分成水溶态、离子交换态、碳酸盐态、腐植酸结合态、铁锰氧化物结合态、强有机结合态和残渣态^[7]。土壤中的 As 以残渣态为主。如李月芬等^[7]的试验表明,在土壤 As 各形态中,残渣态含量远远大于其它形态 As 含量,是洮南市和通榆县土壤 As 的主要形态。残渣态是最稳定的形态,其生物有效性及活动性很差,说明土壤中 As 元素主要是以不易迁移转化、且不能被植物吸收利用的形态存在,即土壤中砷 As 活性较小,淋溶作用较弱,不易向土壤深层迁移。目前对污泥中 As 的形态研究较少。参考底泥,

金赞芳等^[8]曾发现西湖底泥和运河底泥中残渣态 As 含量大于 50%。该试验通过 2 a 的果蔬种植和灌溉,显示表层土壤 As 有累积现象,但是否有向深层土的迁移以及土壤、污泥中 As 的形态均未涉及,尚需通过进一步的研究加以证实。

水样中水溶态 As 可能占有较大比例,水体悬浮物中交换态 As 也占一定比例^[9-10],这就造成了灌溉水中的 As 具有较强的生物有效性。20 世纪 80 年代初,新疆奎屯垦区发现了中国大陆第一个地方性砷中毒病区^[11]。余艳华^[12]的试验表明奎屯垦区水体 As 含量超标率为 58.62%,其中灌溉水均未超标,而自流井水超标严重;罗艳丽等^[13]在奎屯垦区某荒地上一口自流井中采集水样,井水中 As 浓度高达 0.83 mg/L,超出饮用水标准近 17 倍,该井边上采集的植物藜草和芦苇根部 As 含量分别达到为 251.40 mg/kg 及 92.91 mg/kg。因此,无论采用何种灌溉水,地下水、河水、污水或再生水,均有必要加强对灌溉水中 As 的监测。因为 As 的污染既有自然来源,又有人为来源,对水源中 As 的监测尤为重要。

试验结果表明,灌溉用清水和再生水中 As 的含量均未超出国家农田灌溉水质标准(GB5084-2005)中 As 的限量标准,清水中 As 含量高于再生水中 As 的含量;根据国家《农用污泥中污染物控制标准(GB4284-84)》,污泥中 As 含量连续 2 a 均未超标。对土壤中 As 含量的测定显示 2012 年>2011 年>本底值,说明清水灌溉、再生水灌溉或污泥施肥均可造成表层土壤中 As 的累积,虽然未超过国家标准的限量规定,但应引起足够重视。

2011 年蔬菜样品地上部分及葡萄中 As 含量有检出,表现为清水灌溉>再生水灌溉。2 a 蔬菜地下部分样品中均未检测出 As。果蔬样品中 As 含量均未超出《GB2764-2012 食品中污染物限量》的规定。

参考文献

- [1] 周杨. 浅谈生活污水中水回用[J]. 中国环境管理, 2011(9): 38-39.
- [2] 邱桃玉, 蒋永衡, 刘德江, 等. 城市污泥农用多种效应及前景分析[J]. 新疆农业科学, 2006, 43(S1): 64-67.
- [3] 李中阳, 樊向阳, 齐学斌, 等. 再生水灌溉下重金属在植物-土壤-地下水系统迁移的研究进展[J]. 中国农村水利水电, 2012(7): 5-8.
- [4] 云洪霄, 张磊, 李筱薇, 等. 大米中无机砷测定方法的研究[J]. 卫生研究, 2010, 39(3): 316-320.
- [5] 孙媛媛. 几种调理剂对土壤砷形态及生物有效性的影响研究[D]. 北京: 中国农业科学院, 2011.
- [6] 李道林, 程磊. 砷在土壤中的形态分布与青菜的生物学效应[J]. 安徽农业学报, 2000, 27(2): 131-134.
- [7] 李月芬, 王冬艳, 汤洁, 等. 吉林西部土壤砷的形态分布及其与土壤性质的关系研究[J]. 农业环境科学学报, 2012, 31(3): 516-522.
- [8] 金赞芳, 陈英旭, 柯强. 运河和西湖底泥砷的吸附及形态分析[J]. 浙江大学学报(农业与生命科学版), 2001, 27(6): 652-656.
- [9] 张娟, 许金泉. 兰坪沱江中砷污染的化学形态及迁移转化规律[J]. 昆明理工大学学报, 2000, 25(2): 75-80.
- [10] 黄清辉, 马志玮, 李建华, 等. 2006 年春季长江口砷形态分析及其生物有效性[J]. 环境科学, 2008, 29(8): 2131-2136.
- [11] 王连方, 郑宝山, 王生玲, 等. 新疆水砷及其对开发建设的影响[J]. 地方病通报, 2002, 17(1): 21.
- [12] 余艳华. 新疆奎屯垦区土壤-植物-水体中重金属污染现状评价[D]. 乌鲁木齐: 新疆农业大学, 2007.
- [13] 罗艳丽, 余艳华, 郑春霞, 等. 新疆奎屯垦区土壤砷含量及耐砷植物的筛选[J]. 干旱区资源与环境, 2010, 24(2): 192-194.

Transport of Arsenic in Reclaimed Water-Soil-Fruit and Vegetable System

CAI Ting-ting, WANG Wen-quan, ZHENG Chun-xia

(College of Grassland and Environment Sciences, Xinjiang Agricultural University, Urumqi, Xinjiang 830052)

Abstract: Taking Chinese cabbage, radish and grape as test materials, using recycled water for irrigation and sludge for fertilization, after 2011 and 2012 two years field experiments. Atomic absorption spectrometer hydride generating device was used to analyze the As content of irrigation water, soil, fruit and vegetable samples. The results showed that As content of irrigation-purpose clean water and reclaimed water were within As limits stated by national standard for farmland irrigation water quality (GB5084-2005), and As content of clean water was higher than that of reclaimed water; according to the Standard of Pollutants Control in Farm Sludge (GB4284-84), the As content in the sludge did not exceed the limits stated by the Standard for two consecutive years. Concerning the measured value of As content in soil, it was 2012>2011>background value, which indicated that As accumulation in the surface soil as a result of clean water irrigation, irrigation with reclaimed water and sludge fertilizer, but did not yet exceeded the limits specified by the national standard. As was detected in the aboveground parts of vegetable samples and grape in 2011, and the result showed that As content with clean water irrigation>that with reclaimed water irrigation. No As was detected in the vegetable and grape samples in 2012. As content in the fruit and vegetable samples did not exceeded the limits of contaminants in Food GB2764-2012.

Key words: arsenic; reclaimed water; sludge; soil; fruit and vegetable