

PAM与粉煤灰改良沙土中重金属的迁移和富集规律\*

赵智<sup>1</sup> 唐泽军<sup>1</sup> 杨凯<sup>2</sup> 刘景奇<sup>1</sup> 许理<sup>1</sup>

(1. 中国农业大学水利与土木工程学院, 北京 100083; 2. 悉尼大学农业与环境学院, 悉尼 2006)

**摘要:** 探讨复合施用聚丙烯酰胺(PAM)和粉煤灰改良沙土时,重金属(以Cr、As、Ni为例)在土壤、植物当中的运移规律,以及PAM在粉煤灰改良土壤中对重金属运移规律的影响。采取田间小区试验的方法,设计3种PAM施用量(0、60和120 mg/kg)和4种粉煤灰施用量(0.5%、10%和15%),其中不添加PAM和粉煤灰的处理为对照。试验结果表明:添加粉煤灰后,表层沙土当中Cr、Ni元素含量增加,而粉煤灰施用量为15%时As元素含量减少。在粉煤灰改良土壤中添加PAM能够将更多重金属固定在土壤表层,从而抑制重金属的淋洗,同时减少玉米对Cr、As、Ni的吸收。

**关键词:** 粉煤灰 聚丙烯酰胺 重金属 玉米 沙土 富集

**中图分类号:** S156.5      **文献标识码:** A      **文章编号:** 1000-1298(2013)07-0083-07

Metal Transportation and Accumulation in Sandy Soil Amended by Fly Ash and PAM

Zhao Zhi<sup>1</sup> Tang Zejun<sup>1</sup> Yang Kai<sup>2</sup> Liu Jingqi<sup>1</sup> Xu Li<sup>1</sup>

(1. College of Water Resources and Civil Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China

2. Faculty of Agriculture and Environment, The University of Sydney, Sydney 2006, Australia)

**Abstract:** Polyacrylamide (PAM) was added to fly ash to amend sandy soil. The migration of heavy metals, such as Cr, As and Ni in soil-plant system and the influence of PAM on it were investigated, respectively. The experimental design included three PAM application rates (0, 60 mg/kg and 120 mg/kg) and four fly ash application rates (0, 5%, 10% and 15%). The treatment without fly ash and PAM was prepared as a control. The results showed that the addition of fly ash increased the concentrations of Cr and Ni in the surface sandy soil, while there was a decline in As concentration at high fly ash application rates (15%). The addition of PAM could stabilize a large quantity of heavy metals within topsoil to control their leaching risk as well as reduce the amounts of Cr, As and Ni absorbed by corn.

**Key words:** Fly ash Polyacrylamide Heavy metal Corn Sandy soil Accumulation

引言

粉煤灰(Fly ash, FA)不仅能够增大酸性土壤pH值,改善土壤结构,还能够提高土壤持水保肥能力<sup>[1~3]</sup>。许多研究已经证实粉煤灰能够有效地改良沙土,并促进植物的成长<sup>[4]</sup>。

适量施用粉煤灰能够增加作物产量的一个主要原因是,粉煤灰中含有大量的Ca、K和Na,以及植物

需要的微量元素B、Zn、Cu、Mn等<sup>[4~5]</sup>。适量粉煤灰能够促进植物的生长、增加产量,但是粉煤灰过量施用会导致诸多不良后果<sup>[6]</sup>,粉煤灰缺少植物所必需的N和P<sup>[7]</sup>,同时有害元素(如Ni、Pb、Cd、Se、Al等,其中大多为重金属)的含量一般高于土壤。Sinha等指出粉煤灰过量施用,必然引起一定的副作用。粉煤灰和土壤中都存在一定量的重金属,不同的重金属或者同种重金属的不同存在形态有不同的迁移

收稿日期: 2013-01-09 修回日期: 2013-01-24

\* 国土资源部公益基金资助项目(201011016-9)

作者简介: 赵智,博士生,主要从事农业水土工程及节水灌溉研究,E-mail: papayamango@sina.com

通讯作者: 唐泽军,博士生导师,主要从事水土保持与荒漠化防治工程、水文水资源研究,E-mail: tangzejun@sina.com

特性以及植物有效性<sup>[8]</sup>,因此了解重金属在粉煤灰改良土壤当中的迁移规律以及植物有效性对粉煤灰安全应用非常重要。粉煤灰大部分呈碱性,pH 值介于 10~12 之间,同时具有较高的含盐量,其电导率介于 0.63~55 dS/m<sup>[9]</sup>,粉煤灰的高碱性和含盐量也影响粉煤灰当中重金属的存在形式和植物有效性。

粉煤灰中有害元素的危害研究已有文献报道,许多研究尝试利用污泥与粉煤灰混合降低危害<sup>[10~13]</sup>。有机高分子化合物聚丙烯酰胺(Polyacrylamide, PAM)使用方便、有效、经济<sup>[14]</sup>。PAM 在控制土壤侵蚀以及改善土壤结构方面表现出了诸多优点<sup>[15~19]</sup>。PAM 可以与废水中的悬浮物形成不溶于水的絮凝状沉淀,以去除重金属。此外 PAM 的酰胺基还可与许多物质亲和、吸附形成氢键,生成络合物<sup>[20]</sup>。

本文以 Cr、As、Ni 为例,研究粉煤灰改良沙土后重金属在土壤-植物体系内的迁移规律。以及 PAM 对粉煤灰改良土壤中重金属迁移规律的影响,尝试通过 PAM 的化学作用,抑制粉煤灰重金属的迁移,以减小对植物的危害。

1 方法与材料

野外试验于 2011 年 5 月至 9 月份进行,地点位于内蒙古自治区鄂尔多斯市万通农牧业科技园(N40°17.853',E110°26.696')。试验期间平均气温为 20℃,平均风速为 2.5 km/h,降水量为 172 mm。试验地土质为典型沙土,耕作层的土壤容重为 1.56 g/cm<sup>3</sup>,表层土壤田间持水率为 10.3% 且垂直分布均匀,沙土和粉煤灰的属性详见表 1。试验所用粉煤灰取自达拉特电厂,试验开始前已经自然风干。所用 PAM 为阴离子型,分子量大于 300 万。

表 1 粉煤灰与沙土理化性质对比  
Tab.1 Physical and chemical properties of fly ash and soil

| 参数                        | 数值    |       | 参数                         | 数值     |        |
|---------------------------|-------|-------|----------------------------|--------|--------|
|                           | 粉煤灰   | 沙土    |                            | 粉煤灰    | 沙土     |
| 比重                        | 2.91  | 2.73  | B 质量比/mg·kg <sup>-1</sup>  | 162.78 | 42.76  |
| 粉粒质量分数/%                  | 69.9  | 9.8   | As 质量比/mg·kg <sup>-1</sup> | 10.91  | 7.28   |
| 粘粒质量分数/%                  | 2.7   | 1.5   | Cd 质量比/mg·kg <sup>-1</sup> | —      | 0.39   |
| 砂粒质量分数/%                  | 27.7  | 88.6  | Cr 质量比/mg·kg <sup>-1</sup> | 110.68 | 32.85  |
| pH 值                      | 10.8  | 8.9   | Cu 质量比/mg·kg <sup>-1</sup> | 50.24  | 12.96  |
| 电导率/μS·cm <sup>-1</sup>   | 489.1 | 166.0 | Hg 质量比/mg·kg <sup>-1</sup> | 5.30   | 6.14   |
| 有机质质量比/g·kg <sup>-1</sup> | —     | 2.37  | Mn 质量比/mg·kg <sup>-1</sup> | 732.94 | 249.65 |
| P 质量分数/%                  | 0.052 | 0.042 | Ni 质量比/mg·kg <sup>-1</sup> | 41.57  | 9.85   |
| K 质量分数/%                  | 1.28  | 1.98  | Pb 质量比/mg·kg <sup>-1</sup> | 27.26  | 8.96   |
| Ca 质量分数/%                 | 5.73  | 2.16  | Zn 质量比/mg·kg <sup>-1</sup> | 67.38  | 14.02  |

1.1 试验设计

粉煤灰和 PAM 在作物种植前均匀平铺在小区表面,经过机具深耕和人工翻土后,均匀施加到 0~30 cm 深度土层。试验为正交试验,粉煤灰的施用量依次为沙土质量的 5%、10%、15%;PAM 的施用量依次为 60 mg/kg 和 120 mg/kg,并以既不添加粉煤灰也不添加 PAM 的处理作为对照,各处理设置及代码如表 2 所示。采用田间小区试验,小区随机排列,每个处理设置 3 次重复。每个小区的面积为 3.2 m×4.2 m,小区边缘用宽 15 cm、高 20 cm 的土埂围挡。为防止小区间的相互干扰,小区之间设有 1 m 宽隔离带。由于玉米在当地种植广泛,试验作物选择为玉米。

1.2 取样和分析

土壤的取样时间是 2011 年 9 月份,玉米收获后,土壤取样时在每个小区对角线上均匀选取 3 点,每点取相同质量土壤均匀混合,样品经风干、碾碎

表 2 处理设置及其代码

| Tab.2 Experiment design         |          |      |       |       |
|---------------------------------|----------|------|-------|-------|
| PAM 施用量<br>/mg·kg <sup>-1</sup> | 粉煤灰施用量/% |      |       |       |
|                                 | 0        | 5    | 10    | 15    |
| 0                               | F0(对照)   | F5   | F10   | F15   |
| 60                              | P1       | F5P1 | F10P1 | F15P1 |
| 120                             | P2       | F5P2 | F10P2 | F15P2 |

后,过 100 目筛并保存于塑料密封袋内待测。植物的取样在玉米成熟期进行,在每个小区内选取 3 株玉米,冲洗表面泥土后风干,然后按照玉米的根、茎、叶片、穗粒分别碾碎,过 100 目筛,保存于塑料密封袋内待测。

用 pH 计和电导率仪分别测量土壤的酸碱性和电导率,土与水的质量比例为 1:5。植物及土壤元素测量采用 ICP-OES 法。植物采用 HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 法消解,土壤采用 HF-HClO<sub>4</sub> 法消解。试验数据均用软件 SPSS 16.0 进行方差分析,均值的差异采用

Tukey 检验,显著性差异的检验水平为  $P < 0.05$ 。

2 试验结果

2.1 粉煤灰和 PAM 对土壤重金属残留的影响

仅添加粉煤灰后,沙土当中 Cr 的含量(质量比)随粉煤灰的用量增大而增加,F5、F10、F15 处理当中的 Cr 含量比对照依次增加了 2.01、3.31、4.67 mg/kg。在粉煤灰处理中加入 PAM 后,沙土当中的 Cr 含量比只添加粉煤灰的处理要高(除 F5P1 处理外)。10% 粉煤灰施用量与 PAM 混合后土壤表层 Cr 含量增加较明显,15% 施用量的粉煤灰和 PAM 混合时土壤 Cr 含量只略有增加(如图 1 所示)。

单独添加粉煤灰时,土壤中 Ni 元素的残留量( $y$ )与粉煤灰的施用量( $x$ )表现出了比较好的线性关系: $y = 1.9045x + 7.5545$  ( $R^2 = 0.9597$ )。只添加 60 mg/kg 的 PAM 使土壤中残留的 Ni 含量增加了 5.26 mg/kg,PAM 用量较高时(120 mg/kg)土壤中 Ni 的质量比约为 13.78 mg/kg,比对照高 3.90 mg/kg(图 1)。混合施用 PAM 和粉煤灰时,不同处理间 Ni 元素含量变化规律与 Cr 元素相似,5% 和 10% 施用量的粉煤灰与 PAM 混合时,施用 2 种改良剂处理当中 Ni 元素含量明显高于对照和单独使用粉煤灰的处理。但是,粉煤灰施用量达到 15%,与 PAM 混合使用时,沙土表层 Ni 元素含量不会明显增加。

粉煤灰单独使用时,施用量越多土壤中保持的 As 越少。单独添加粉煤灰时土壤 As 含量的变化与 Cr 和 Ni 不同,这可能是由于 As 属于类金属,在土壤中的存在形式和溶解性与重金属存在差异。F15 处理 As 的含量只有对照处理的 63%。而单独施用 PAM 会增加土壤中 As 含量,120 mg/kg 的 PAM 施入粉煤灰改良的沙土后,会促进土壤保持更多的 As(图 1)。10% 施用量的粉煤灰与 120 mg/kg PAM 混合,比单独施用粉煤灰时土壤 As 含量增加了 7 mg/kg。15% 施用量粉煤灰与 120 mg/kg PAM 混合,比单独施用粉煤灰时土壤 As 含量增加了 11 mg/kg。

综上所述,在粉煤灰改良沙土中添加 PAM 后,PAM 能够抑制粉煤灰中 Cr、As、Ni 的迁移,使土壤表层累积了更多的重金属。从而避免了重金属对深层土壤或者地下水的污染。粉煤灰中含有一定量的重金属,施入沙土后会引发土壤中重金属含量的改变,但是还会有较多重金属随水分渗漏到深层土壤,而添加 PAM 可以促进土壤保持更多的重金属。这是由于 PAM 施入土壤后与粉煤灰中的重金属发生

了络合反应或者絮凝反应,或者由于 PAM 改善了土壤结构<sup>[18]</sup>,增强了土壤对重金属的吸附作用。

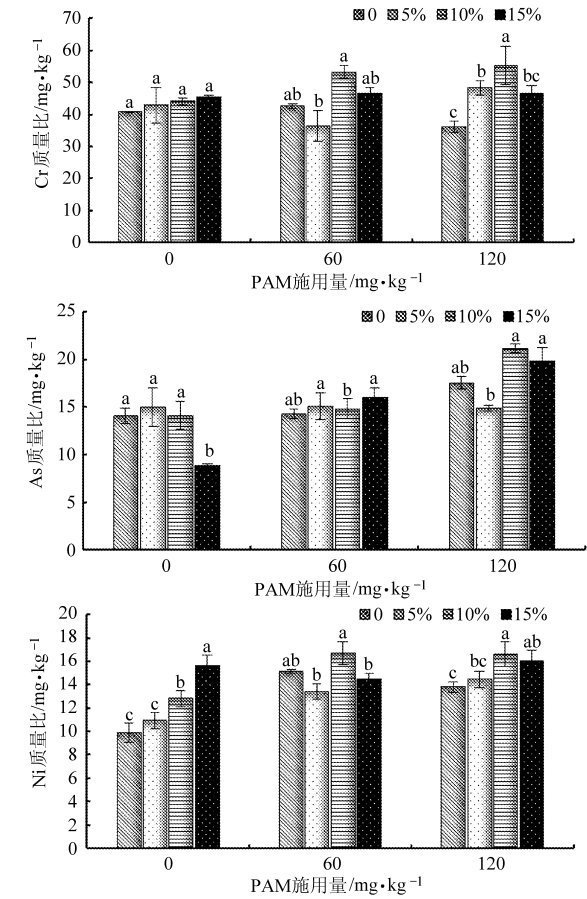


图 1 不同粉煤灰施用量下表层土壤 Cr、As、Ni 质量比  
Fig. 1 Accumulation of Cr, As, Ni in surface soil layer at different fly ash use levels

2.2 重金属在玉米体内的积累

Cr、As、Ni 3 种元素在玉米地上部分的累积量如表 3 所示。单独施用粉煤灰会增加玉米地上部分 Cr 的含量,5% 和 15% 粉煤灰处理的玉米地上部分 Cr 的质量比较对照处理分别增加了 0.81 mg/kg 和 1.10 mg/kg。在粉煤灰中添加 60 mg/kg PAM 后,玉米 Cr 的累积量比单独添加粉煤灰时有所减小,而且 F5P1、F10P1、F15P1 处理玉米的 Cr 累积量比纯沙土种植的玉米体内 Cr 的含量还要低。120 mg/kg PAM 与粉煤灰混合时,玉米体内 Cr 元素会略高于粉煤灰与 60 mg/kg PAM 混合的处理,但是依然低于只添加对应施用量粉煤灰处理的玉米体内 Cr 的含量。

粉煤灰单独施用可以减小玉米对 Ni 的吸收,F5 处理比对照组玉米的 Ni 含量减少了 67%,更高施用量粉煤灰(10%、15%)处理下玉米体内 Ni 含量低于仪器的最低检出限。这可能由于粉煤灰的强碱性降低了 Ni 的植物有效性。单独施用 PAM 的处理玉米也未检出 Ni。粉煤灰和 PAM 混合施用,玉米体内累积的 Ni 也均小于对照。

单独施用粉煤灰可以减少玉米对 As 的吸收量,其中 F10 处理比 F0 处理减少了 6.6%,F15 处理比 F0 处理减少了 81.3%。这是由于土壤当中 As 的含量较低,减少了玉米对 As 的吸收。单独添加 PAM 也会减少玉米对 As 的累积,添加 60 mg/kg PAM 后,玉米 As 质量比较对照减少了 0.02 mg/kg,添加 120 mg/kg PAM 后减少了 0.38 mg/kg。5%、10% 施用量粉煤灰与 PAM 联合施用进一步减小了玉米体内 As 的含量。但是 15% 粉煤灰与 PAM 混合施用后,玉米体内 As 元素随 PAM 用量的增加而增大。

表 3 玉米地上部分有害元素含量  
Tab.3 Heavy metal content of corn

| PAM 施用量<br>/mg·kg <sup>-1</sup> | 粉煤灰<br>施用量/% | Cr 质量比<br>/mg·kg <sup>-1</sup> | As 质量比<br>/mg·kg <sup>-1</sup> | Ni 质量比<br>/mg·kg <sup>-1</sup> |
|---------------------------------|--------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| 0                               | 0            | 2.81 <sup>c</sup>              | 0.91 <sup>a</sup>              | 0.58 <sup>a</sup>              |
|                                 | 5            | 3.62 <sup>b</sup>              | 0.97 <sup>ab</sup>             | 0.19 <sup>a</sup>              |
|                                 | 10           | 2.49 <sup>d</sup>              | 0.85 <sup>b</sup>              | —                              |
|                                 | 15           | 3.91 <sup>a</sup>              | 0.17 <sup>b</sup>              | —                              |
| 60                              | 0            | 2.37 <sup>a</sup>              | 0.89 <sup>a</sup>              | —                              |
|                                 | 5            | 1.42 <sup>d</sup>              | 0.32 <sup>a</sup>              | 0.06 <sup>b</sup>              |
|                                 | 10           | 1.89 <sup>c</sup>              | 0.64 <sup>b</sup>              | 0.20 <sup>ab</sup>             |
|                                 | 15           | 2.07 <sup>b</sup>              | 0.43 <sup>b</sup>              | 0.23 <sup>a</sup>              |
| 120                             | 0            | 2.88 <sup>a</sup>              | 0.53 <sup>b</sup>              | —                              |
|                                 | 5            | 2.83 <sup>a</sup>              | —                              | —                              |
|                                 | 10           | 2.20 <sup>b</sup>              | 0.18 <sup>b</sup>              | —                              |
|                                 | 15           | 2.97 <sup>a</sup>              | 0.75 <sup>a</sup>              | 0.46 <sup>a</sup>              |

注:同一列内,同一 PAM 水平下不同字母之间表示差异显著。

2.3 重金属在玉米体内迁移规律

图 2 显示的是 Cr、As、Ni 元素在玉米不同器官中的富集系数,富集系数是指玉米不同器官中某种元素的含量与土壤中同种元素含量的比值。以富集系数来衡量不同元素在玉米体内累积和迁移的难易程度。富集系数越小说明植物越不易吸收和富集该种元素;越高说明植物越容易富集该种元素。Ni 元素的富集系数最低,说明 Ni 较不容易从土壤迁移至植物,且在植物体内具有较低的有效性。Cr 元素在玉米各个器官中富集系数从大到小依次为:根、茎、叶、穗。As 元素在玉米各个器官富集系数从大到小依次为:根、穗、叶、茎。

单独施加粉煤灰时,Cr 在玉米根、叶、穗的富集系数有不同程度的增加,而茎的富集系数减小。添加粉煤灰后,玉米穗粒中 As 元素的富集系数随粉煤灰施用量的增大而减小;玉米根中 As 的富集系数在 F10 处理中有明显增大,F5、F15 处理 As 在根的富集系数都小于对照。Ni 元素只向玉米根和穗迁移,F5、F10 处理根部的 Ni 元素富集系数增加明显,而 F15 处理根部 Ni 元素富集系数略有减小。添加粉

煤灰能够抑制 Ni 向玉米穗的迁移。

粉煤灰和 60 mg/kg PAM 混合施用于沙土时,对 Cr 在根部的富集系数影响不大,但是明显减小了 Cr 在穗的富集系数。当 PAM 用量达到 120 mg/kg 时,与只施用对应粉煤灰用量的处理相比,Cr 在根、穗部的富集系数明显减小。与对照和施用相同比例粉煤灰的处理相比,加入 PAM 后使 As 在玉米体内富集系数明显的减小,随着 PAM 用量的增加 As 在玉米各部分的富集系数越小。PAM 混合粉煤灰后,玉米根部 Ni 的富集系数明显小于对照以及只施用粉煤灰的处理。只有个别处理中 Ni 向玉米穗部迁移,穗部均没有 Ni 的富集或者富集系数小于对照。

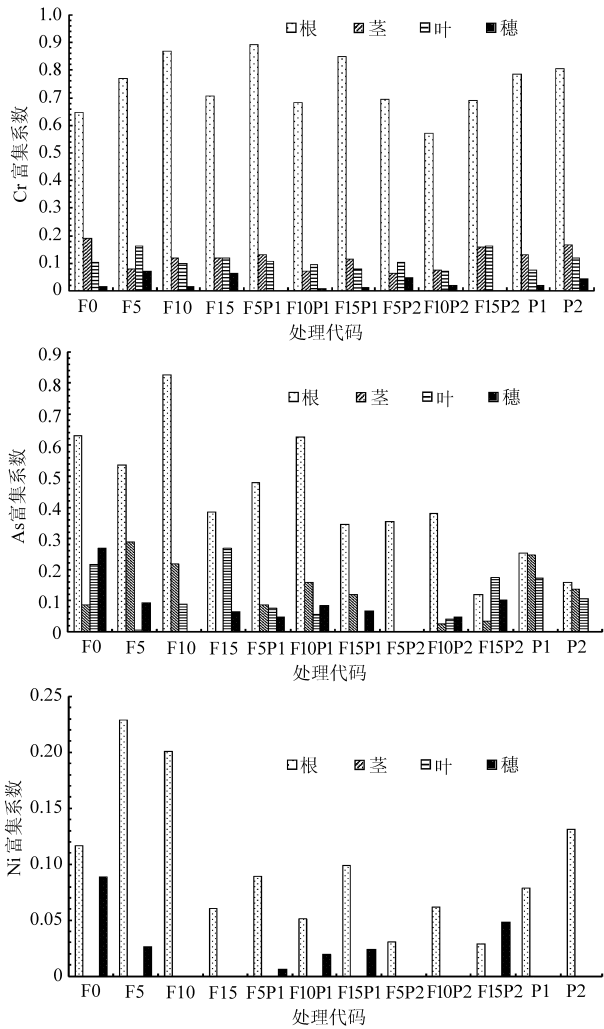


图 2 Cr、As、和 Ni 在玉米各器官的富集系数  
Fig.2 Accumulation coefficient of Cr, As, Ni in corn tissues

2.4 粉煤灰和 PAM 对沙土酸碱性及电导率的影响

表 4 为玉米生育期前后测得土壤 pH 值及土壤电导率。施用粉煤灰初期(2011-5-7)会引起土壤 pH 值和电导率的升高。土壤 pH 值随粉煤灰施用量的增加而升高,F5、F10 和 F15 与对照相比分别升高了 0.41、0.47 和 0.59。土壤的电导率也随着粉煤灰施用量的升高而增加,F5、F10 和 F15 处理分别

由对照处理的 166 $\mu\text{S}/\text{cm}$  升高到了 220、301 和 315 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 。而单独施用 PAM 对土壤酸碱性和可溶性盐的含量影响都不大。PAM 混合粉煤灰后土壤的电导率比单独施用粉煤灰时电导率略高,这可能是 PAM 通过化学作用抑制了一部分可溶性盐的迁移。随着灌溉、降雨以及种植等农艺措施的进行,在玉米成熟期(2011-9-4)各处理土壤的 pH 值和电导率均有所降低,大部分处理的土壤酸碱性与对照持平。在玉米成熟期(2011-9-4)各处理土壤的电导率都有所减小,除 F15 和 F15P2 处理外,各个试验处理的土壤电导率都接近对照。

表 4 生育期内土壤电导率及 pH 值的变化

| Tab.4 Soil electrical conductivity and pH value |                             |          |      |      |      |          |      |      |      |
|-------------------------------------------------|-----------------------------|----------|------|------|------|----------|------|------|------|
| 参数                                              | PAM                         | 2011-5-7 |      |      |      | 2011-9-4 |      |      |      |
|                                                 | 施用量/<br>mg·kg <sup>-1</sup> | 粉煤灰施用量/% |      |      |      | 粉煤灰施用量/% |      |      |      |
|                                                 |                             | 0        | 5    | 10   | 15   | 0        | 5    | 10   | 15   |
| pH 值                                            | 0                           | 8.90     | 9.31 | 9.37 | 9.49 | 8.83     | 8.69 | 8.88 | 8.85 |
|                                                 | 60                          | 8.76     | 9.30 | 9.43 | 9.49 | 9.25     | 8.96 | 8.98 | 9.02 |
|                                                 | 120                         | 8.74     | 9.42 | 9.49 | 9.57 | 9.30     | 9.02 | 8.96 | 8.77 |
| 电导率/<br>$\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$        | 0                           | 166      | 220  | 301  | 315  | 79       | 85   | 78   | 146  |
|                                                 | 60                          | 184      | 260  | 410  | 437  | 59       | 62   | 62   | 62   |
|                                                 | 120                         | 150      | 409  | 387  | 439  | 52       | 62   | 63   | 191  |

3 讨论

3.1 粉煤灰改良土壤沙土安全性

粉煤灰当中含有多种重金属,并且含量大部分高于土壤本底值,这已被诸多研究证实<sup>[9-10]</sup>。不同的粉煤灰当中某种重金属的含量有差别,这主要是受到煤炭的形成、来源和燃烧水平等诸多方面的影响,但大多数粉煤灰中有害元素含量高于土壤。本试验所用粉煤灰当中的 Zn、Pb 的含量均低于中国土壤环境质量标准(GB15618—1995)中规定的自然背景值。按照中国土壤环境质量标准(表 5),粉煤灰中 Cr、As、Ni、Cu 的含量明显高于土壤的自然背景值,但均未达到对土壤和植物造成污染和危害的含量。表 5 中一级为保护区域自然生态,维持自然背景的土壤环境质量限制值;二级为保障农业生产,维护人体健康的土壤限制值;三级为保障农林生产和植物正常生长的土壤临界值。因此在土壤中加入粉煤灰的确会增加某种重金属的含量,但不一定会达到对土壤和植物有污染或者危害的水平。许多相关研究也指出,少量粉煤灰的使用能够改善土壤物理水分性质和营养状况,过量的粉煤灰使用会引起环境的污染<sup>[21]</sup>。由试验结果显示,粉煤灰施用量为 15% 时土壤环境仍处于安全范围。粉煤灰加入土壤一段时间后,Cr 和 Ni 的含量随粉煤灰用量的增加

而升高,这可能是由于土壤对重金属具有一定的吸附能力。试验结果也证明,经过 5 个月的降雨以及灌溉等农艺措施后,粉煤灰改良土壤的 Cr、As、Ni 含量符合中国土壤环境质量标准要求,可安全使用。

表 5 土壤环境质量标准

| Tab.5 Environmental quality standard for soils |               |                           |                           |
|------------------------------------------------|---------------|---------------------------|---------------------------|
| 项目                                             | mg/kg         |                           |                           |
|                                                | 一级<br>(自然背景值) | 二级<br>(土壤 pH 值<br>大于 7.5) | 三级<br>(土壤 pH 值<br>大于 6.5) |
| Cd                                             | 0.2           | 0.6                       | 1                         |
| Hg                                             | 0.15          | 1                         | 1.5                       |
| As(旱地)                                         | 15            | 25                        | 40                        |
| Cu(农田)                                         | 35            | 100                       | 400                       |
| Pb                                             | 35            | 350                       | 400                       |
| Cr(旱地)                                         | 90            | 250                       | 300                       |
| Zn                                             | 100           | 300                       | 500                       |
| Ni                                             | 40            | 60                        | 200                       |

3.2 粉煤灰对土壤中重金属的影响原因分析

加入粉煤灰后引起了土壤当中 Cr、Ni 的增加,而 As 在土壤表层的含量随粉煤灰用量的增大而减小,在粉煤灰和污泥混合施用改良土壤时也有类似的结果<sup>[12]</sup>。这是由于不同的金属有不同的化学形态,并且金属化学形态受土壤 pH 值、氧化还原电位以及有机质含量等多方面的影响<sup>[22-23]</sup>。粉煤灰中 Cr 大部分为残渣态。有研究者将粉煤灰与碱性生石灰混合,能够起到很好的固定和吸附 Cr 元素的作用。分析研究表明,强碱性能够将六价 Cr 转化成三价,并减小 Cr 元素的可溶性,抑制 Cr 的迁移<sup>[24]</sup>。Ni 元素的试验结果与 Cr 相似,可能存在类似的反应。在污泥和粉煤灰联合改良土壤的试验中发现 Ni 有 50% 以残渣态存在,并且残渣态 Ni 的含量随粉煤灰用量的增大而增大<sup>[25]</sup>。因此,粉煤灰能够增加土壤表层的 Cr、Ni 含量。粉煤灰施用量较高时,As 元素的含量反而明显减少,这主要是由于 As 元素在土壤当中有机结合态的比例比 Cr 多<sup>[26]</sup>,高比例粉煤灰的强碱性可能改变了 As 元素在土壤当中的形态,增加了土壤当中可溶性 As。粉煤灰的强碱性可能促进了 As 的可溶性,As 被淋洗到土壤深层,因此 F15 处理表层土壤 As 含量明显低于对照。

3.3 PAM 对粉煤灰改良土壤中重金属影响分析

在粉煤灰改良的土壤当中添加 PAM 后,PAM 能够帮助土壤保持更多的重金属,从而抑制重金属向土壤深层的迁移,并且一定程度降低了重金属的植物有效性。混合施用粉煤灰和 PAM 处理的土壤 Cr、As、Ni 元素在土壤表层的含量明显高于对照和只施加粉煤灰的处理。这说明 PAM 能够抑制粉煤

灰当中金属元素向土壤深层迁移,这是一系列复杂化学反应的结果。PAM 是一种絮凝剂,能够发生絮凝反应。絮凝反应是将液体中悬浮物分散颗粒在分子力的相互作用下生成絮状沉淀的过程。PAM 通过絮凝作用抑制了一部分残渣态重金属的迁移。在 15% 粉煤灰施用量与 PAM 混合处理中的 Ni 元素含量偏小,这是由于絮凝作用受到粉煤灰 pH 值等多种因素相互作用的影响<sup>[27~28]</sup>。同时,高价金属离子也可以与 PAM 发生络合反应产生络合物,PAM 的羧基、酰胺基等活性基团能够与土壤颗粒表面的金属离子形成配位键<sup>[29]</sup>,生成络合物。在粉煤灰改良土壤当中加入 PAM 后,可通过络合和絮凝反应将重金属固定在土壤表层,抑制重金属向深层土壤的迁移。

3.4 PAM 联合粉煤灰对植物重金属富集的影响

重金属进入土壤后,通过沉淀、溶解、络合、絮凝、吸附等反应形成多种形态,并具有不同的性质。单独添加粉煤灰会增加植物当中的重金属元素,不同的植物对重金属的吸收富集作用不同。Singh 等研究发现,植物体内重金属的累积量跟粉煤灰的施用量密切相关,Ni 更容易累积在根部,而 Cr 累积在枝叶部分<sup>[30]</sup>,对于玉米来说 Cr、As、Ni 均较易累积于根部。混合添加 PAM 和粉煤灰于沙土后,植物体内金属的含量比单独添加粉煤灰要低,由此可见在粉煤灰改良沙土中加入 PAM,能明显降低 Cr、As、Ni 的植物有效性,减少植物对这些重金属的吸收。施用 2 种改良物的部分处理,玉米体内重金属含量还低于对照。通过富集系数的试验结果显示,PAM 将重金属固定在土壤表层的同时也增加了重金属向植

物迁移的难度。重金属在植物体内的累积取决于金属在土壤当中的有效含量、可溶物的形态,并与植物的种类相关<sup>[31]</sup>。通过絮凝作用固定的重金属可能大都属于残渣态,而残渣态重金属性质较稳定,很难被植物吸收。而络合物的性质与中心原子和配位体等多种因素相关。重金属的累积可能引起植物生理和化学方面的反应,进而减少植物产量<sup>[10,30]</sup>。

4 结束语

在沙土中加入粉煤灰后,会一定程度地增加土壤当中 Cr、Ni 的含量,而 As 在土壤表层的含量与粉煤灰施用量相关,高施用量粉煤灰会减少土壤当中的 As 含量。与此同时,植物体内 Cr、As 的含量会因施加粉煤灰而增加,而 Ni 元素在玉米体内会随粉煤灰施用量的增加而减少。此外,施用粉煤灰后,沙土的碱性和电导率会出现暂时增加,但不会造成长时间的危害。

PAM 加入粉煤灰改良的沙土对作物生长无害,还能起到一定的有益作用。首先,PAM 促使粉煤灰改良土壤能够保持更多的重金属,减少了单独施用粉煤灰时随水分进入到土壤深层的重金属。其次,PAM 在粉煤灰改良土壤的另一个重要作用是,在固定重金属的同时降低了重金属的植物有效性,从而减少了重金属向植物体内的迁移量。PAM 通过一系列化学作用减少了 Cr、As、Ni 在玉米体内的富集系数,同时也减少了 Cr、As、Ni 在玉米体内的累积量。PAM 对土壤重金属的效果与粉煤灰的施用量相关,过高施用量粉煤灰的强碱性可能减弱 PAM 的这一作用。

参 考 文 献

1 Chang A C, Lund L J, Page A L, et al. Physical properties of fly ash-amended soils[J]. Journal of Environmental Quality, 1977, 6(3): 267 ~ 270.

2 Elseewi A A, Straughan I R, Page A L. Sequential cropping of fly ash-amended soils: effects on soil chemical properties and yield and elemental composition of plants[J]. Science of the Total Environment, 1980, 15(3): 247 ~ 259.

3 Ghodrati M, Sims J T, Vasilas B L, et al. Enhancing the benefits of fly ash as a soil amendment by pre-leaching[J]. Soil Science, 1995, 159(4): 244 ~ 252.

4 Basu M, Pande M, Bhadoria P B S, et al. Potential fly-ash utilization in agriculture: a global review[J]. Progress in Natural Science, 2009, 19(10): 1 173 ~ 1 186.

5 Jala S, Goyal D. Fly ash as a soil ameliorant for improving crop production—a review[J]. Bioresource Technology, 2006, 97(9): 1 136 ~ 1 147.

6 Pandey V C, Abhilash P C, Upadhyay R N, et al. Application of fly ash on the growth performance, translocation of toxic heavy metals within *Cajanus cajan* L.: implication for safe utilization of fly ash for agricultural production[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 166(1): 255 ~ 259.

7 Carlson C L, Adriano D C. Environmental impacts of coal combustion residues[J]. Journal of Environmental Quality, 1993, 22(2): 227 ~ 247.

8 Chlopecka A, Bacon J R, Wilson M J, et al. Forms of cadmium, lead, and zinc in contaminated soil from Southwest Poland[J]. Journal of Environmental Quality, 1996, 25(1): 69 ~ 79.

9 Aitken R L, Campbell D J, Bell L C. Properties of Australian fly ashes relevant to their agronomic utilization[J]. Australian

- Journal of Soil Research, 1984,22(4): 443 ~ 453.
- 10 Gupta A K, Dwivedi S, Sinha S, et al. Metal accumulation and growth performance of phaseolus vulgaris grown in fly ash amended soil[J]. Bioresource Technology, 2007,98(17): 3 404 ~ 3 407.
- 11 Jiang R F, Yang C G, Su D C, et al. Coal fly ash and lime stabilized biosolids as an ameliorant for boron deficient acidic soils [J]. Environmental Technology, 1999,20(6): 645 ~ 649.
- 12 牛花朋,李胜荣,申俊峰,等. 粉煤灰污泥混料改良对重金属在植物体内的迁移及其生物有效性的影响研究[J]. 地球与环境,2011,39(3):371 ~ 375.
- Niu Huapeng, Li Shengrong, Shen Junfeng, et al. The effects of fly ash and sewage sludge ameliorants on the transfer of heavy metals in plants and biological effectiveness[J]. Earth and Environment, 2011,39(3): 371 ~ 375. (in Chinese)
- 13 李杨,王百田. 高吸水性树脂对沙质土壤物理性质和玉米生长的影响[J]. 农业机械学报,2012,43(1):76 ~ 82.
- Li Yang, Wang Baitian. Influence of superabsorbent polymers on sandy soil physical properties and corn growth[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2012,43(1): 76 ~ 82. (in Chinese)
- 14 陆军,黄兴法,唐泽军,等. PAM(聚丙烯酰胺)应用于西北黄土地区旱作农业的经济分析[J]. 农业工程学报,2004,20(2):97 ~ 100.
- Lu Jun, Huang Xingfa, Tang Zejun, et al. Economic feasibility of PAM application in rain-fed agriculture in the loess regions of northwest China[J]. Transactions of the CSAE, 2004,20(2): 97 ~ 100. (in Chinese)
- 15 Weeks L E, Colter W G. Effect of synthetic soil conditioners on erosion control[J]. Soil Science, 1952,73(6): 473 ~ 484.
- 16 唐泽军,雷廷武,张晴雯,等. 聚丙烯酰胺增加土壤降雨入渗减少侵蚀的模拟试验研究 I 入渗[J]. 土壤学报,2003,40(2): 178 ~ 185.
- Tang Zejun, Lei Tingwu, Zhang Qingwen, et al. Effects of polyacrylamide application on infiltration and soil erosion under simulated rainfalls I infiltration[J]. Acta Pedologica Sinica, 2003,40(2): 178 ~ 185. (in Chinese)
- 17 Busscher W J, Novak J M, Caesar-TonThat T C. Organic matter and polyacrylamide amendment of Norfolk loamy sand[J]. Soil and Tillage Research, 2006,93(1): 171 ~ 178.
- 18 Busscher W J, Novak J M, Caesar-TonThat T C, et al. Amendments to increase aggregation in United States southeastern coastal plains soils[J]. Soil Science, 2007,172(8): 651 ~ 658.
- 19 Green V S, Stott D E, Graveel J G, et al. Stability analysis of soil aggregates treated with anionic polyacrylamides of different molecular formulations[J]. Soil Science, 2004,169(8): 573 ~ 581.
- 20 张莹莹,张公正,刘灿强,等. 聚乙二醇/聚丙烯酰胺相变材料的制备及性质研究[J]. 化工新型材料,2006,34(1):45 ~ 47.
- Zhang Yingying, Zhang Gongzheng, Liu Canqiang, et al. Preparation and properties of polyethylene glycol/polyacrylamide phase change materials[J]. New Chemical Materials, 2006,34(1): 45 ~ 47. (in Chinese)
- 21 Pandey V C, Singh N. Impact of fly ash incorporation in soil systems[J]. Agriculture, Ecosystems and Environment, 2010,136(1 ~ 2): 16 ~ 27.
- 22 Chlopecka A, Adriano D C. Mimicked in-situ stabilization of metals in a cropped soil: bioavailability and chemical form of zinc [J]. Environmental Science Technology, 1996,30(11): 3 294 ~ 3 303.
- 23 Chlopecka A. Assessment of forms of Cd, Zn and Pb in contaminated calcareous and gleyed soils in Southwest Poland[J]. Science of the Total Environment, 1996,188(2 ~ 3): 253 ~ 262.
- 24 Dermatas D, Meng X. Utilization of fly ash for stabilization/solidification of heavy metal contaminated soils[J]. Engineering Geology, 2003,70(3 ~ 4): 377 ~ 394.
- 25 Su D C, Wong J W C. Chemical speciation and phytoavailability of Zn, Cu, Ni, and Cd in soil amended with fly ash-stabilized sewage sludge[J]. Environment International, 2003,29(7): 895 ~ 900.
- 26 王云,魏复盛,杨国志,等. 土壤环境元素化学[M]. 北京:中国环境科学出版社,1995.
- 27 Hocking M B, Klimchuk K A, Lowen S. Polymeric flocculants and flocculation[J]. Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews, 1999,39(2): 177 ~ 203.
- 28 Owen A T, Fawell P D, Swift J D, et al. The impact of polyacrylamide flocculant solution age on flocculation performance[J]. International Journal of Mineral Processing, 2002,67(1 ~ 4): 123 ~ 144.
- 29 Ruehrwein R A, Ward D W. Mechanism of clay aggregation by polyelectrolytes[J]. Soil Science, 1952,73(6): 485 ~ 492.
- 30 Singh A, Sharma R K, Agrawal S B. Effects of fly ash incorporation on heavy metal accumulation, growth and yield responses of beta vulgaris plants[J]. Bioresource Technology, 2008,99(15): 7 200 ~ 7 207.
- 31 Singh L P, Siddiqui Z A. Effects of fly ash and Helminthosporium oryzae on growth and yield of three cultivars of rice[J]. Bioresource Technology, 2003,86(1): 73 ~ 78.
- 32 王豹,黄标,齐雁冰,等. 风干对淹水稻田土重金属形态及其作物有效性的影响[J]. 农业机械学报,2013,44(5):89 ~ 95.
- Wang Bao, Huang Biao, Qi Yanbing, et al. Effect of air drying on speciation and plant availability of heavy metals in flooded rice paddies[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2013,44(5):89 ~ 95. (in Chinese)