DOI:10.13989/j.cnki.0517-6611.2007.20.143

责任编辑 王丽莉 责任校对 王 淼

安徽农业科学,Journal ofAnhui Agri. Sci. 2007, 35(20): 6211- 6212, 6215

聚丙烯酸铵对外源复合重金属污染的土壤修复效果的研究

曲贵伟 1, 依艳丽 1\*, 郭德金 2 （ 1.沈阳农业大学土地与环境学院,辽宁沈阳 110161;2.辽东学院农业学院,辽宁丹东 118003）

摘要 [目的]为了给聚丙烯酸铵在治理长期重金属污染的应用方面提供理论依据。[方法] 通过聚丙烯酸铵在外源复合重金属污染土 壤上修复的盆栽试验, 研究了聚丙烯酸铵对黑麦草生长、黑麦草中重金属含量以及土壤中水溶性重金属的含量的影响。[结果] 在单 一重金属污染土壤上，聚丙烯酸铵处理的黑麦草体内Cd、Cu、Zn含量比CK分别下降了 63.2%、72.6%、78.1 %, 土壤水溶性Cd、Cu、 Zn分别下降了 93.1 %、55.2%、59.2 %;在复合重金属污染的土壤中，黑麦草体内Cd、Cu、Zn含量比CK分别下降了 74.9%、69.0%、 72.4%,土壤水溶性重金属下降了 80.3 %、38.8 %、48.3 %。[结论]聚丙烯酸铵的使用可以明显改善外源重金属污染土壤上黑麦草的生 长, 显著地降低植物体内重金属的含量,同时土壤中水溶性重金属的含量也显著下降。

关键词 聚丙烯酸铵; 外源复合重金属污染土壤; 黑麦草

中图分类号 S15 文献标识码 A 文章编号 0517-6611( 2007)20-06211-02

Study on Remediation Effect ofAmmonium Polyacrylate on Soil Polluted by Exogenous Compound Heavy Metals QU Gui!wei et al (Land and Environment College, Shenyang Agricultural University, Shenyang, Liaoning 110161)

Abstract [Objective] The study was conducted to supply theoretical basis for application ofammonium polyacrylate in controlling long- term heavy metals pollution. [Method] Through pot culture experiment of remedying the soil polluted by exogenous compound heavy metals with ammonium polyacrylate, the effects ofammonium polyacrylate on growth and heavy metal contentofperennial ryegrass and water soluble heavy metal content in soil were studied. [Result] Compared with CK, in soil polluted by single heavy metal, the contents ofCd, Cu and Zn in perennial ryegrass treated by ammonium polyacrylate decreased by63.2 %,72.6 % and78.1 % respectively and their soil water solubility decreased by 93.1 %,55.2 % and59.2% respectively; insoil with compound heavy metals pollution, the contents of Cd, Cu and Zn in ryegrass decreased by 74.9%,69.0 %,72.4%andtheirsoilwatersolubilitydecreasedby80.3%,38.8%,48.3%respectivelythanthatofCK. [Conclusion]Usageof ammonium polyacrylate could improve the growth of perennial ryegrass in soil polluted by exogenous heavy metals significantly, reduce heavy metal contents in plant significantly and the contents ofwater soluble heavy metal in soil significantly.

Keywords Ammoniumpolyacrylate; Soil polluted byexogenous compound heavy metals; Ryegrass

聚丙烯酸铵属于合成树脂系列低交联度的高吸水性树 脂,具有高吸水、吸附重金属性, 物理化学性质稳定, 几乎不 被微生物所分解, 无毒无害,对环境无不良影响等性质。目前, 在农业方面聚丙烯酸铵主要是用做土壤保水剂,在重金属污 染土壤修复上的应用较少。聚丙烯酸铵具有较强的吸附重 金属的能力, 且对外源镉污染土壤的修复效果也比较显著［1］。 而土壤重金属污染一般是多种元素的复合污染,目前还没有 聚丙烯酸铵对重金属复合污染土壤修复方面的相关研究。

笔者通过应用聚丙烯酸铵在镉、铜、锌 3 种外源重金属 污染土壤上的盆栽试验, 研究其对黑麦草生长、重金属在黑 麦草中的积累量以及土壤水溶性重金属数量等衡量修复效 果的参数的影响,为聚丙烯酸铵在长期重金属污染的土壤 上的应用提供理论依据。

1. 材料与方法
   1. 供试材料 聚丙烯酸铵:分子量 500 万~600 万, 含 N 量为 75 mg/g, 不溶于水。供试土壤为丹东凤城有机草莓生 产基地 砂质 土（ 砂 粒 、粉 粒 和粘 粒 分 别 占 85.5 %、5.2 %和 9.3 %） , 有 机质含量为 1.3 %, 土壤 pH 为 6.3, 全 氮 为 0.3 %, 速 效磷和 钾（ 采 用 olsen 法 测定） 为 13.6 和 39.0 mg/kg, 土 壤 中Cd、Cu、Zn含量分别为1.8、35.7、41.0mg/kg。植物：多年生 黑麦草。
   2. 试验设计及测定方法 盆栽试验设置在日光温室中, 3 次重复，随机分组。每钵装2 kg过5 mm筛的土壤,1 kg 土 壤中施入 0.15 gK2O（ 硫酸钾） 、0.15 g P2O（5 过磷酸钙） ,没有 聚丙烯酸铵修复的处理另外加入 0.075 gN（ 硝酸铵） 。使各

作者简介 曲贵伟（ 1970-） , 男, 辽宁丹东人, 在读博士, 讲师, 从事农业 环境与生态。\*通讯作者,教授,博士生导师。yi\_yanli@126. com。

收 稿 日 期 2007! 03! 27 处理在养分水平上保持一致。1kg 土壤中外源重金属量分 别是： Cd（ CdSO4） 100 mg, Cu（ CuSO4） 150 mg, Zn（ Zn SO4） 300 mg, 以及相同浓度的 3 种重金属复合使用, 聚丙烯酸铵加入 量为 0.1 %（ 土壤重量） 。所有处理在土壤水分饱和后, 均在 相同时间采用相同的灌水量（ 视气温状况每 2~3 d 浇 200 ml） 。当黑麦草长75 d（ 间苗后） 后,收获植株并用去离子水 清洗,放入烘干箱中在65 °C下烘干48 h后称重，然后粉碎 并在105 C下烘干后称重保存。该样品经450 C下灰化后*,* 然后在90 C下用10 ml的浓度为3 mol/LHCl 2次消煮后， 用火焰原子吸收分光光度法测定植株体内的重金属含量 （其中Cd用石墨炉火焰光度计测定）。

植株收获后采集土壤样本，风干后过2 mm筛。用去离 子水浸提后, 用火焰原子吸收分光光度法测定土壤中水溶 性重金属含量其中Cd用石墨炉火焰光度计测定）。

* 1. 数据处理 所有数据的统计分析均采用 STATISTICA

6.0分析软件。所有试验数据均使用ANOVA进行多重比 较, 用 Newman!keul's test 在 LSR0.05 下比较各个平均值的 显著性。

1. 结果与分析
   1. 聚丙烯酸铵对外源重金属污染土壤上植物生长的影响 植物生长的好坏是判断土壤重金属污染的重要指标。在评 价聚丙烯酸铵对重金属污染土壤植物生长的改善方面,应 尽量排除由于使用聚丙烯酸铵改善了土壤保水和供水的性 能带来的影响,因此在该试验中,所有处理在同一时间补充 相同的水量。且该试验采用相同的养分水平, 从而排除由于 聚丙烯酸铵的使用附加的N的养分的差异。表1表明,外源 的 Cd、Cu、Zn 以及 3 种重金属复合污染对黑麦草生长产生 明显的抑制作用, 与没有污染的对照土壤相比黑麦草的干 重分别下降了 46.6 %、43.1 %、22.4 %和 69 %, 其中 Cd、Cu、 Zn 复合污染的土壤毒害作用最为显著。在重金属污染的土 壤上,使用聚丙烯酸铵处理的植株生长明显优于没有使用的 处理和对照。说明通过聚丙烯酸铵对重金属离子的吸附 , 明 显抑制了重金属对植物生长的影响 , 使植物生长免于重金属 的毒害。另外由于聚丙烯酸铵对于土壤结构、CEC等方面的 改善也有促进植株生长的作用[2],该试验对照的 2个处理之 间的差异可以说明这一作用效果的存在。聚丙烯酸铵的作 用在复合重金属污染的土壤上的效果没有在单一重金属污 染的土壤上的效果显著,这可能是由于重金属离子之间在 聚丙烯酸盐上的螯合位置的相互竞争, 或者由于复合重金 属污染的土壤中重金属的总量要明显高于单一重金属,在 该处理上聚丙烯酸铵可能存在用量不足的问题。

表 1 不同处理对黑麦草生长的影响

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 重金属处理 | 处理 编号 | 聚丙烯酸铵 处理 | 植株干重  （g/钵） | 比对照增 加〃 ％ |
| 对照 | 1 | 0.00 | 5.8d | 0 |
|  | 2 | 2 g/kg 土 | 7.1 c | +22.4 |
| Cd( 100 g/Kg 土) | 3 | 0.00 | 3.1 f | - 46.6 |
|  | 4 | 2 g/kg 土 | 7.5 b | +29.3 |
| C( 150 g/Kg 土) | 5 | 0.00 | 3.3 f | - 43.1 |
|  | 6 | 2 g/kg 土 | 7.6 b | +31.0 |
| Zn( 300 g/Kg 土) | 7 | 0.00 | 4.5 e | - 22.4 |
|  | 8 | 2 g/kg 土 | 8.4 a | +44.8 |
| Cd+Cu+Zn | 9 | 0.00 | 1.8g | - 69.0 |
| ( 100+150+300) g/Kg 土 | 10 | 2 g/kg 土 | 7.0 c | +20.7 |

注: 植物 干重 的数字后小写字 母 相 同表示 在 Newman$keul Test 0.05 水平上无差异。

* 1. 聚丙烯酸铵对植物体内重金属含量的影响 植物体 内重金属的含量不仅可以说明该植物对重金属的选择吸 收能力,同时还可以用来反映修复物对土壤重金属的固定 效果。从表 2、3、4 可以看出,使用聚丙烯酸铵可以显著降 低黑麦草体内重金属的含量。在单一重金属污染土壤上, 聚丙烯酸铵处理的黑麦草体内 Cd、Cu、Zn 含量比不用聚丙 烯酸铵的处理分别下降了 63.2 % 、 72.6 % 、 78.1 %; 在复合 重金属污染的土壤上分别下降 74.9%、69.0%、72.4%。这 充分说明聚丙烯酸铵明显抑制了植物根系对重金属的吸 收。而且, 在复合污染的土壤上,聚丙烯酸铵的使用在降低 Cu、Zn 在植株体 内的 含量 的 作 用 比 应 用 在单 一 Cu 和 Zn 污染土壤上更加明显,然而复合重金属污染土壤上植株体 内 Cd 的含量却明显高于单一 Cd 污染土壤。 这可能是因 为：①Cd在土壤中的活性要高于其他2种重金属;②黑麦 草对Cd的选择吸收能力要强于Cu和Zn;③土壤胶体吸附 表 2 不同 处 理对 黑 麦草地 上部 Cd 含 量 的影 响 mg/kg

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 处理 | 无聚丙烯酸铵修复 | 使用聚丙烯酸铵修复 |
| 对照 | 1.5 cA | 1 cA |
| 单一 Cd 污 染 | 52.5 bA | 19.3bB |
| 复合污染 | 166.3 aA | 41.7 aB |

注 ： 表中 横排 大 写字 母 和竖排 小写 字 母相 同 的表示 在 Newman- keul Test 0.05 水 平上 无差异 。 下表 同 。

表 3 不同 处理 对 黑 麦草 地 上部 Cu 含 量的 影 响 mg/kg

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 处理 | 无聚丙烯酸铵修复 | 使用聚丙烯酸铵修复 |
| 对照 | 105.4 cA | 99.7cA |
| 单一 Cu 污 染 | 7 206.1 bA | 1 971.9 aB |
| 复合污染 | 3 538.3 aA | 1 097.7bB |
| 表4 | 不同处理对黑麦草地上部 Zn | 含量 的影 响 mg/kg |
| 处理 | 无聚丙烯酸铵修复 | 使用聚丙烯酸铵修复 |
| 对照 | 123.1 cA | 90.7 cA |
| 单一 Zn 污染 | 11 026.6 bA | 2 419.4 aB |
| 复合污染 | 5 044.9 aA | 1 392.6 bB |

以及聚丙烯酸铵的吸附等多方面存在相互竞争,这也是造 成其他两种重金属在复合污染土壤上的植株体内含量下降 的原因之一。尽管如此, 单对 Cd 而言, 在复合污染条件下应 用聚丙烯酸铵使植株体内Cd的含量下降的幅度比单一 Cd 污染处理更明显。

* 1. 聚丙烯酸铵对土壤中水溶性重金属含量的影响 土 壤中水溶性重金属的含量的高低是判断土壤重金属生物有 效性的重要依据之一。也是判断土壤重金属污染修复效果 的评价指标。从表 5、6、7 可以看出, 经过聚丙烯酸铵修复处 理的土壤水溶性重金属含量明显低于没有修复的处理,在 单一重金属污染的土壤中，Cd、Cu、Zn分别下降了 93.1 %、 55.2%、59.2%, 而复合重金属污染的土壤中则分别下降了

1. %、38.8%、48.3 %。其中，Cd下降的幅度最大，其次是 Zn和Cu,与未经修复的处理相比差异显著。这表明在多种 重金属离子共存的环境下, 聚丙烯酸铵可以通过对重金属 离子的吸附显著降低重金属在土壤中的有效性。尽管在修 复后,由于重金属离子之间在植物吸收、土壤胶体和聚丙烯 酸铵的吸附作用上的相互竞争导致复合重金属污染的土壤 上的水溶性Cd和Cu的含量高于单一重金属污染土壤,然 而其含量已经不会对环境产生毒害影响。

表 5 不 同处 理 对土 壤中水 溶 性 Cd 含量 的影 响 mg/kg

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 处理 | 无聚丙烯酸铵修复 | 使用聚丙烯酸铵修复 |
| 对照 | 0.41 cA | 0.60 bA |
| 单一 Cd 污染 | 4.4 bA | 0.3 bB |
| 复合污染 | 7.6 aA | 1.5 aB |
| 表6 | 不同处理对土壤中水溶性 Cu 含量的影响 mg/kg | |
| 处理 | 无聚丙烯酸铵修复 | 使用聚丙烯酸铵修复 |
| 对照 | 1.2cA | 0.9 cA |
| 单一 Cu 污 染 | 26.1 bA | 11.7bB |
| 复合污染 | 29.4aA | 18.0 aB |
| 表7 | 不同处理对土壤中水溶性 Zn | 含量 的 影响 mg/kg |
| 处理 | 无聚丙烯酸铵修复 | 使用聚丙烯酸铵修复 |
| 对照 | 11.4cA | 1.5cB |
| 单一 Zn 污染 | 199.5 bA | 81.3 aB |
| 复合污染 | 102.5 aA | 53.0 bB |

1. 结论

研究结果表明聚丙烯酸铵的使用可以明显改善外源复 合重金属污染土壤上黑麦草的生长, 显著降低黑麦草中重 金属的含量, 同时聚丙烯酸铵的使用也显著降低了污染土 壤中水溶性重金属的含量。说明应用聚丙烯酸铵作为土壤 重金属污染的修复剂是可行的。

然而值得注意的是, 在该试验中使用外源重金属做污 染物,必然会导致土壤中水溶性重金属含量的升高, 从而使 修复的效果更加明显,因此, 对于聚丙烯酸铵在长期重金属 污染的土壤上的修复效果还有待于进一步的研究证实。同 时, 为进一步揭示聚丙烯酸铵的性能, 在重金属污染的土壤 上探讨聚丙烯酸铵对微生物群落和酶活性的影响是十分必 要的。

参考文献

1. 曲贵伟, 依艳 丽.聚 丙烯酸 铵对重金 属 离 子的吸附效 应 以 及对外源

镉污染土壤的修复效果的研究[J].安徽农业科学,2006,34 27） : 5335- 5337, 5355.

1. 田义龙，付国瑞.高吸水性树脂的性能研究[J].化工新型材料,2003,9 （ 31） ：22-25.

（ 下转第 6215 页） 估。德阳市于 2002 年开展了城市土地分定定级和基准地价 评估工作, 以德阳市 2002 年的最末一级工业基准地价为基 础。由于估价期日为 2006年10 月,故需对 2002 年的熟地 价格进行期日修正, 考虑到 2002~2006 年德阳市的地价指 数为 121.3%,故2006年10 月30 日德阳市外缘区达到工业 用地条件的熟地价格为：120.00X121.30 %=145.56元/m2。

1. 土地开发费。土地开发费是取得生地后,开发成熟地 所需投入的费用, 主要包括基础设施配套费和地块内开发 费等, 外缘区土地的开发费用采用德阳市末级工业用地的 现行土地开发费用标准, 根据《德阳市城区土地分等定级与 基准地价评估》，确定外缘区为土地的开发费用为78元/m2。
2. 投资利息。由于所有费用的获取时点均与估价期日 2006 年10 月 30 日接近, 故土地投资利息一项可忽略不计。
3. 销售税费。销售费用主要是指建成后的不动产( 熟 地) 销售或出租的中介代理费、市场营销广告费用、买卖手 续费用等,按转让熟地价格的 2%计算销售税费。
4. 土地开发利润。开发商的合理利润一般以不动产的 一定比例计算( 按预付总资本的一定比例计算利润, 该比例 常称为投资回报率) , 比例高低随地区和项目不同而有所不 同。此次评估中, 根据德阳市不同的城市土地等级确定不同 的土地开发利润率,德阳市末级工业土地的开发利润率为6 %。
5. 假设开发法评估外缘区土地价格结果。运用假设开 发法计算德阳市外缘区土地的价格，结果为:565743.40元/hm2。

3 结语

从德阳市外缘区土地价格评估的实证分析来看, 两种 评估方法结果有差别, 价格构成法评估结果大于假设开发 法,这主要是因为：

( 1) 价格构成法评估的是外缘区土地的完整的所有权 价格。外缘区土地虽然以农业土地利用景观为主, 但城市指 向性因素渗透明显,正在向城市土地用途转换。而一旦土地 用途发生转化, 则所有权会从集体土地所有转换为国家所 有, 其实质是所有权价格。

( 2) 价格构成法评估的是外缘区土地完整的价格。而平 常的估价方法( 包括假设开发法) 一般都没有考虑土地的景 观生态价格, 价格构成法则将其考虑在内, 突出了外缘区土 地价格的完整性, 从另一方面说明价格构成法测算的是外 缘区土地一个完整的卖价。

( 3) 价格构成法中外缘区土地的社会保障价格占外缘区 土地总价格的 64.21 %,这从一个侧面反映了外缘区土地对 当地农民的重要程度, 尤其是耕地的存在对农民具有社会 保障作用, 农民有了土地就有了赖以生存的物质基础。

( 4) 假设开发法从本质上说是基于一种“假设”, 而假设 开发后土地的价格、各种开发费用及各种参数的取值都必 须客观、准确,否则会对评估结果造成影响。假设开发法测 算的价格偏低, 这说明德阳市在确定土地熟地价格、土地开 发费用等方面存在着偏低的现象, 这在一定程度上影响外 缘区土地价格的真实水平。

综上分析,就目前市场状况来说, 运用价格构成法对中 小城市的外缘区土地价格进行评估可以得出一个相对真 实、完整的价格。

参考文献

1. 顾朝林,丁金宏.中国城市边缘区研究[M].北京,科学出版社,1995:

12-21.

1. DAVID L, CHICOINE.Farmland values at the urban fringe： An analysis of sale price[J].Land Economics, 1981, 57( 3) ： 353.
2. DAVID BROOMHALL.Urban encroachment, economics growth, and land values in the urban fringe[J]. Center for Business and Economic Research, 1995,( 26) ：192.
3. 严星，林增杰.城市地产评估[M].北京：中国人民大学出版社,1993: 16-18.
4. 黄盛林.农用地分等定级与耕地资源保护实务全书[M].合肥:安徽 文化音像出版社, 2004：884-885.
5. 胡存智.农用地分等定级估价理论方法实践[M].北京：地质出版社， 2004: 320- 321.
6. HIROSHI MORI. Land conversion at the urban fringe: A comparative study of Japan, Britain and the Netherlands [J].Urban Studies, 1998, 35( 9) : 1542.
7. 艾建国，吴群.不动产估价[M].北京.中国农业出版社,2002: 97- 99.
8. 吴群.城市规划区农用地价格评估的实证研究———以江苏泰兴市为 例[J].长江流域资源与环境,2003, 12 1) :35-36.

(上接第6212页)

1. HARBI A R.Effecancy of a hydrophilic polymer declines with timein greenhouse experiments[J].Hort Sci,1999,34( 2)：223-224.
2. BOATRIGHT J L, BALINT D E, MACKAY W A, et al.Incorporation of a hydrophilic polymer into annual landscape beds [J].Environ. Hort,1997,15：37-40.
3. JOHNSON M S, PIPER C D.Cross!linked, water!storing polymers as aids to drought tolerance of tomatoes in growing media[J].Agro and Crop Sci, 1997, 178：23- 27.
4. MARTIN E. Environmental impact studies of the disposal of polyacrylate polymers used in consumer products [J].Science of the Total Environment,1996,191：225-234.
5. RICKA J, TANAKA T.Swelling of ionic gels: quantitative performance of the Donnan theory[J].Macromolecules, 1984, 17: 2916- 2921.
6. WALL F T, GILL S J.Interaction of cupric ions with polyacrylic acid[J].Journal of Physical Chemistry, 1954, 58: 1128- 1130.
7. SIBERBUSH M, ADAR E, DE MALCH Y.Use of a hydrophilic polymer to improve water storage and availability to crops grown in sand dunes Corn irrigated by trickling [J]. Agricultural Water Management, 1993, 23: 303- 313.
8. VARENNES A, BALSINHAS, CARQUEJA A.Effects of two Na polyacrylate polymers on hydrophysical and chemical properties of a sandy soil, and on plant growth and water economy[J].Revistade Ciencias Agrarias, 1997, 10: 33- 42.

"""""""""""""""""""""""""""""""""""""""""""""# 科技论文写作规范———数字 公历世纪、年代、年、月、日、时刻和各种计数和计量, 均用阿拉伯数字。年份不能简写, 如 1990 年不能写成 90 年,文中避免出现“去年”“、今年”等写法。小于 1 的小数点前的零不能省略, 如0.245 6 不能写成.245 6。小数点前或 后超过4 位数( 含 4 位数) ,从小数点向左右每3 位空半格, 不用“,”隔开。如18 072.235 71。尾数多的( 5 位以上) 的

*I*数字和小数点后位数多的小数，宜采用X0( n为正负整数)的写法。数字应正确地写出有效数字，任何一个数字，只| 允许最后一位存在误差。