

# 粉煤灰中有害元素对土壤、粮食影响的初步评价\*

吴家华 董云中 刘宝山 刘继清 王岗

(山西省农科院土壤肥料研究所, 030031)

王茂林

(山西省电力局环保处)

## 摘 要

本文通过大量资料在每公顷施用不超过 60 万公斤的粉煤灰改良石灰性粘质土壤时,采用污染指数法、污染起始值对土壤与粮食中镉、铬、铅、砷、汞及 3.4B(a)P 的含量进行了初步的评价,认为在上述施用量的基础上,不会造成土壤、粮食的污染。

通过二年三作模拟储灰场五种有害元素  $k_m$  值测定进行初步分析表明:个别元素在表层或底层有弱度淋溶或富集,但层次间、年度间变化不大,总的趋势是比较稳定,同上述评价结果一致。

**关键词** 粉煤灰,土壤,粮食,污染起始值,迁移系数,污染指数

粉煤灰是以煤为燃料的火力发电厂排放的废渣,据不完全统计,我国每年排出粉煤灰约六千万吨,利用率为 30% 左右,利用方式,工业上同世界各国一样,以建材为主,但其技术尚未完全过关。农业利用上开展了:粉煤灰改良土壤及其对环境的影响;水稻育秧,磁化粉煤灰;储灰场复土造田;填沟造地;制作硅钙肥等试验研究工作,并取得了一定的成果。但是在农业利用上,人们最关心的还是粉煤灰中有害物质对土壤和作物的影响。由于受到原水电部下发的任务、经费、时间的限制,对上述问题不能进行全面的论述,只能围绕我们所作过的工作探讨如下。

## 一、粉煤灰的理化性质

粉煤灰是发电厂粉煤经过高温燃烧后的残渣,是一种大小不等,形状不规则的粒状体,颗粒内有蜂窝状结构,其直径 50% 以上是 50 到 150 $\mu\text{m}$ ,物理性砂粒含量约占 87.5%,属砂土质。比重为 2.0—2.08,自然沉积后,毛管孔隙为 68.3%,稳定渗漏量约为 1.7mm/小时。

\* 本文承王遵亲研究员阅并修改,特此致谢。参加此项研究的尚有山西省粮食研究所曲济周同志;天津市土肥所姚炳贵同志;西北农学院刘鹏生同志。

粉煤灰的化学组成和土壤成分相类似,根据山西 10 个电厂粉煤灰分析结果表明: 二氧化硅 30—50%; 三氧化铝 20—30%, 高的可达 40%; 三氧化铁 2—7%; 氧化钙 0.5—2.9%; 氧化镁 0.7—1.0%; 氧化钾 0.2—0.5%; 氧化钠 0.2—0.6%; 另外,尚含有一定的对作物有益的微量元素: 硼、锰、钼、铜、锌; 也含有对作物有害的镉、铬、砷、铅、汞等。由于含有一定量的碱土金属,所以粉煤灰呈碱性反应,干灰 pH 值高些,约为 9—12,湿灰约为 8—9。

## 二、粉煤灰中主要有害物质对土壤、粮食的影响初评

### (一) 评价方法与标准

根据我国环境评价的要求和实际情况,在评价方法上选择单项指数法和污染起始值法以求取得互补作用。标准以国标为主,少数元素没有国标则参考国际上通用数。

1. 指数法 采用国家环保局推荐的计算公式: 土壤污染指数  $P_i = \frac{C_i}{S_i}$

式中:  $C_i$  为各种污染物实测值,  $S_i$  为各种污染物的评价标准

土壤污染指数分级:  $P_i < 1$  为清洁级

$1 < P_i < 1.5$  为轻污染,  $1.5 < P_i < 2.0$  为中污染,  $P_i > 2.0$  为重污染。

2. 污染起始值法 计算公式: 污染起始值 = 背景值 + 2S

式中背景值即: 试区无灰对照土壤和粮食中五种有害元素的平均数。

S: 标准差

3. 标准 国家农用粉煤灰中污染物控制标准 (GB8173-87) 和 国家粮食卫生标准 (GB2715-81)。

### (二) 粉煤灰中有害物质对土壤的影响

1. 镉、铬、砷、铅、汞对土壤的影响 在北方石灰性粘质土、壤土,亩施 0.5—4 万公斤粉煤灰(累加用量)改良土壤试验中,供试 10 个大中型电厂的粉煤灰; 100 余个不同施灰量、施灰年限的土灰混合样; 及 50 余个无灰对照土壤样品的五种元素平均含量列入表 1。

将表 1 测定值代入评价方法中公式,其计算结果列入表 2。

表 1 粉煤灰不同施用量土壤中五项元素含量(mg/kg)

Table 1 Contents of five elements in soil after applying different amounts of coal ash (mg/kg)

项目 Item	镉 Cd	铬 Cr	砷 As	铅 Pb	汞 Hg
供试粉煤灰	0.22	90.8	5.61	20.9	0.15
土灰混合	0.12 (±0.09)	70.95 (±13.14)	8.82 (±4.21)	43.32 (±16.31)	0.11 (±0.12)
对照土壤	0.11 (±0.077)	74.35 (±13.15)	9.18 (±4.16)	45.5 (±17.67)	0.11 (±0.09)

表 2 土壤中施入粉煤灰五种元素 Pi 及污染起始值  
Table 2 Pollution initial values and Pi of five elements in soil after applying coal ash

项目 Item	样品数 No. of samples	镉 Cd	铬 Cr	砷 As	铅 Pb	汞 Hg
Ci (mg/kg)	132—147	0.12	70.95	8.82	43.32	0.11
Si (国标) (mg/kg)		10	500	100	1000	17
Pi		0.012	0.14	0.09	0.04	0.0065
Pi 分级		清洁级	清洁级	清洁级	清洁级	清洁级
无灰对照土壤测定值(mg/kg)	49—53	0.11	74.35	9.18	45.5	0.11
污染起始值 (mg/kg)		0.264	100.65	17.5	80.84	0.29

表 2 中各项数字充分说明: 供试粉煤灰中五种元素含量低于标准。其土灰混合后, 五种元素的实测值均低于污染起始值, 以标准为参比数计算的污染指数均小于 1.0, 属清洁级。经相关性计算, 相关系数都小于 0.2, 低于 5% 的显著水平。

综上所述, 亩施不超过 4 万公斤的粉煤灰, 镉、铬、砷、铅、汞不会造成土壤的污染。

2. 粉煤灰中 3.4B(a)P 对土壤的影响 粉煤灰中 3.4B(a)P 的含量一般不高, 9 个大中型电厂测定平均含量为 0.8—2.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 无灰对照土壤为 5—14 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。我国农用污泥规定的排放标准为 5.0mg/kg。粉煤灰的含量远远低于对照土壤和排放标准。因此, 施用粉煤灰后, 土壤中 3.4B(a)P 含量还会得到稀释而降低。太原南郊玉米地试验, 土壤中 3.4B(a)P 的含量随着粉煤灰施入量的增加而递减。1 万、2 万、3 万、4 万公斤, 其 3.4B(a)P 分别为 2.5、1.9、1.5、1.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。经多点试验相关性计算呈显著的负相关  $r = -0.87$ , 其回归方程:  $y = 4.84 - 0.56x$ 。

### (三) 粉煤灰中有害物质对粮食的影响

1. 镉、铬、砷、铅、汞对粮食的影响 山西、天津、陕西共 170 余个不同施灰量的粮食籽实五种元素的测定值及其污染指数、污染起始值列入表 3

从表 3 中看出, 小麦、玉米、水稻五种有害元素的平均含量均低于标准和污染起始值, Pi 也都小于 1.0, 属清洁级。但需指出的是, 玉米铬元素的 Pi 为 0.96 是清洁级的最高限, 极易达到轻污染。

山西对小麦、玉米、水稻籽实的 139 个样品的测定表明: 亩施粉煤灰 6 万公斤以下时, 籽粒中汞、镉、铬、砷的含量与无灰对照相比, 都未发现显著性差异,  $F < F_{0.05}$ 。铅在晋城、永济两县没有显著差异,  $F < F_{0.05}$ , 而在太原地区有富集现象,  $F > F_{0.05}$ , 但其最高含量也只是标准的 12.8%。

天津对 20 余个不同施灰量土壤上小麦、玉米、大米中五种元素含量的测定, 也得到上述类同的结果, 五种有害元素平均值最高含量是标准的 37%, 因此, 在石灰性土壤亩施粉煤灰不超过 4 万公斤时, 五种有害元素对小麦、玉米、水稻籽实不会造成污染。

2. 粉煤灰对粮食中 3.4B(a)P 的影响 亩施粉煤灰不超过 2 万公斤的土壤上, 小麦 48 个样品、玉米 38 个样品、水稻 18 个样品测定, 其平均值分别为 0.4 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、0.338 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、0.7 $\mu\text{g}/\text{kg}$  (见表 4)。

表 3 不同施灰量的粮食中五种元素污染指数及污染起始值

Table 3 Pollution initial values and pollution indexes of five elements in grain after applying different amounts of coal ash into soil

品种 Crop	项 目 Item	镉 Cd	铬 Cr	砷 As	铅 Pb	汞 Hg
小 麦	<i>Ci</i> (mg/kg)	0.06 (±0.015)	0.291 (±0.132)	0.119 (±0.041)	0.071 (±0.031)	0.003 (±0.002)
	Pi	0.15	0.58	0.17	0.07	0.15
	Pi 分级	清洁级	清洁级	清洁级	清洁级	清洁级
	污染起始值 (mg/kg)	0.085	0.545	0.197	0.122	0.005
玉 米	<i>Ci</i> (mg/kg)	0.068 (±0.024)	0.478 (±0.481)	0.133 (±0.029)	0.046 (±0.031)	0.002 (±0.002)
	Pi	0.17	0.96	0.19	0.046	0.1
	Pi 分级	清洁级	清洁级	清洁级	清洁级	清洁级
	污染起始值 (mg/kg)	0.100	1.000	0.294	0.074	0.008
水 稻	<i>Ci</i> (mg/kg)	0.045 (±0.029)	0.205 (±0.087)	0.129 (0.082)	0.075 (±0.088)	0.006 (±0.006)
	Pi	0.11	0.41	0.18	0.08	0.30
	Pi 分级	清洁级	清洁级	清洁级	清洁级	清洁级
	污染起始值 (mg/kg)	0.096	0.413	0.265	0.240	0.017
国家粮食卫生标准 (mg/kg)		0.40*	0.50**	0.70	1.00*	0.020

\* 西德关于粮食中重金属含量的指导线; \*\* 天津南郊污染区确定标准。

\* 和 \*\* 均参考: 曲济周, 中俊魁, 1989: 电厂粉煤灰农业利用对粮食污染的研究, 山西省环境保护学术交流会议资料。

表 4 不同施灰量的小麦、玉米、水稻籽实中 3.4B(a)P 污染指数及污染起始值

Table 4 Pollution initial values and pollution indexes of 3.4B(a)P in wheat, maize and rice seeds after applying different amounts of coal ash into soil

项 目 Item	小麦 Wheat	玉米 Maize	水稻 Rice
<i>Ci</i> (μg/kg)	0.4	0.388	0.71
Pi	0.4	0.39	0.71
Pi 分级	清洁级	清洁级	清洁级
允许含量*(μg/kg)	1.0	1.0	1.0
污染起始值(μg/kg)	0.672	0.492	0.894
对照无灰土壤 (μg/kg)	0.47	0.35	0.67

\* 为西德、奥地利等国家允许限量(参考资料同表 3)。

从表 4 看出: 小麦、玉米、水稻 3.4B(a)P 的 *Ci* 同对照相比基本相近, 经统计分析未发现显著性差异,  $F < F_{0.05}$ , 均低于允许含量值, Pi 均小于 1.0 属清洁级。

天津土肥所对不同施灰量(亩施 1—10 万公斤), 不同施灰年限(1—19 年)土壤的 6 个小麦、3 个玉米、8 个水稻样品测定 3.4B(a)P 分别为: 0.355μg/kg、0.143μg/kg 和 0.813 μg/kg, 均低于对照, 污染起始值和允许含量。

### 三、在种植条件下粉煤灰中五种元素迁移与富集的初步探讨

重金属的迁移、富集主要受 pH 值、氧化还原电位 (Eh)、重金属化合物与粉煤灰固相的作用、水分、温度等条件所控制<sup>[1-3]</sup>, 它们之间所起的离子吸附与解吸、氧化还原、沉淀溶解、结合解离等作用, 有的是单独发生, 有的相互联系, 而且元素之间其作用的重点也不尽相同, 所以十分复杂。

我们采用储灰场纯灰种植模拟试验, 二年三作: 谷子—小麦—豆子。重复三次。定期按规定层次采样测试, 用  $k_m$  迁移系数来表示元素的迁移或富集。因粉煤灰是微碱性的, 故选用葛夫尔鲁柯公式:

$$k_m = \frac{\text{任一层或风化壳的 } x/\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{母质层或母岩层的 } x/\text{Al}_2\text{O}_3}$$

进行计算,  $k_m < 1$  表示某元素在该土层中有淋溶,  $k_m$  值越小则淋溶程度愈强。  $k_m > 1$  表明有富集(表 5、6、7, 图 1)。

表 5 太原市一电厂粉煤灰中五种重金属含量  
Table 5 Contents of five heavy metals in coal ash of  
Taiyuan No. 1 Power Plant

层次 Horizon (cm)	Pb(mg/kg)	Cr(mg/kg)	As(mg/kg)	Cd(mg/kg)	Hg(mg/kg)
0—20	37.10	43.10	6.00	0.22	0.15
20—40	30.10	37.00	5.80	0.20	0.14
40—60	26.90	39.80	5.00	0.18	0.13
60—100	22.00	37.70	5.50	0.17	0.12
100—150	23.40	41.20	6.00	0.15	0.11
$\bar{x}$	27.90	39.76	5.66	0.184	0.13

表 6 模拟灰场第一、二年作物收获后五种重金属分层加权平均值

Table 6 Weighted averages of five heavy metals in different layers after  
harvests of first-year and second-year crops at the simulated ash disposal area

层次 Horizon (cm)	Pb(mg/kg)		Cr(mg/kg)		As(mg/kg)		Cd(mg/kg)		Hg(mg/kg)	
	第一年 1st year	第二年 2nd year								
0—20	32.47	36.50	48.57	49.60	5.50	5.26	0.22	0.21	0.14	0.15
20—40	32.73	35.53	46.83	47.56	5.83	5.30	0.20	0.18	0.14	0.14
40—60	26.33	31.33	46.57	44.67	5.50	4.90	0.19	0.17	0.11	0.13
60—100	19.00	26.73	45.27	46.40	5.17	4.13	0.17	0.16	0.09	0.12
100—150	19.43	25.16	47.97	44.66	4.00	4.33	0.15	0.15	0.10	0.11
$\bar{x}$	25.99	31.05	47.04	46.58	5.20	4.78	0.186	0.174	0.12	0.13

1. 镉 粉煤灰中镉的含量略高于北京、南京地区农业土壤的背景值 (0.15—0.19 mg/kg), 在碱性灰层中镉的含量由表层的 0.22mg/kg 向下逐渐减少到 150cm 处的 0.15

表 7 模拟储灰场五种重金属分层迁移系数值

Table 7 Migration indexes of five heavy metals among different layers at the simulated ash disposal area

层次 Horizon (cm)	Pb		Cr		As		Cd		Hg	
	第一年	第二年								
	1st year	2nd year								
0—20	0.88	0.97	1.14	1.14	0.93	0.85	1.0103	0.9485	0.8732	0.9396
20—40	1.09	1.16	1.26	1.26	1.00	0.88	1.0000	0.8764	0.9394	0.9242
40—60	0.97	1.15	1.15	1.11	1.09	0.95	1.0500	0.9250	0.8276	0.9828
60—100	0.89	1.21	1.22	1.22	1.05	0.75	1.0000	0.9333	0.9091	1.1818
100—150	0.84	1.07	1.18	1.08	0.97	0.70	1.0152	1.0000	0.8491	0.9057
$\bar{x}$	0.93	1.11	1.19	1.16	0.95	0.83	1.0151	0.9366	0.8797	0.9848

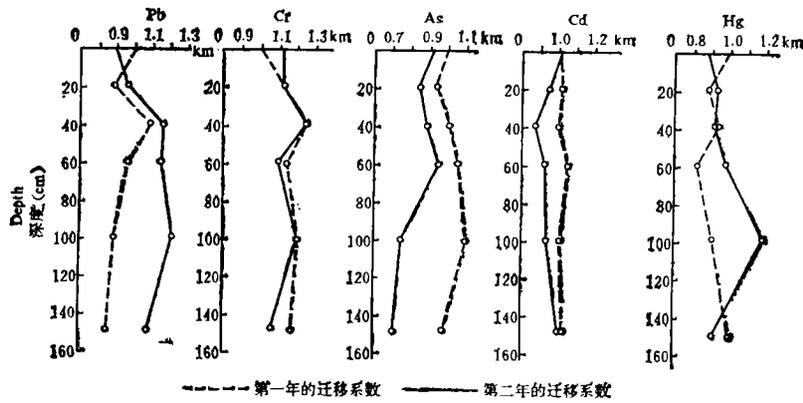


图 1 模拟储灰场五种重金属迁移、富集示意图

Fig. 1 Transfer and enrichments of five heavy metals at the simulated ash disposal area

mg/kg,同时易形成氢氧化镉、碳酸镉而固定,很难向下移动,不同年限同一层的测定值基本一致。从  $k_m$  值看第一年秋为 1.015,第二年夏为 0.936,说明模拟储灰场各层次中积累和迁移均不明显。经方差分析,年度间的变化也不明显。

2. 铬 铬在储灰场中的变化主要受到氧化还原电位和 pH 值的制约。从  $k_m$  值中看出: 铬在第一年和第二年的  $k_m$  值基本相同,均在 1.14—1.22,虽有弱度积累,但大体上处于稳定状态。经方差分析表明: 表层积累不明显,其余各层均处于显著的积累状态中。其原因可能是粉煤灰中含有一定量的铁的氧化物,对铬有一定的专性吸附,从而使铬固定在灰层中而产生累积。

3. 砷 粉煤灰中砷为 5.0—6.0mg/kg, 低于上海、北京、南京农业土壤中的本底值 8.95—10.6mg/kg。

从表 5、表 6 中看出粉煤灰模拟储灰场砷的含量是逐年减少的,第一年春平均含量为 5.6mg/kg,秋收后为 5.20mg/kg,第二年夏收后为 4.78mg/kg,二年平均减少 0.44mg/kg。

从  $k_m$  值来看,第一年表层和底层有微弱的向下迁移,中部基本稳定;第二年则全年处于淋溶状态, $k_m$  值为 0.7—0.95,而且 60—150cm 处  $k_m$  值最小,经方差分析,底部淋溶程度均达到显著水平,60—100、100—150cm,  $F$  值均大于  $F_{0.01}$ , 达极显著水平。其原因是砷属两性元素,在 pH 较高,底部氧化还原电位下降,砷酸盐转化为亚砷酸盐,提高了砷的可溶性,有利于砷的溶解和迁移。

4. 铅 铅是作物和人类有毒的物质,从表 7 中看出:第一季作物收获后,除亚表层有微弱的淀积外 ( $k_m = 1.09$ ),其余各层  $k_m$  值均小于 1,处于弱淋溶状态;当翌年第二季作物收获后,铅表层微显淋溶外 ( $k_m = 0.97$ ),亚表层以下各层的  $k_m$  值均大于 1,其原因是可溶性铅盐被作物根系吸收,并主要积累在根部,只有极少部分转移到地上部。作物收获后,根茬留在灰层中,随着第二年作物的生长,逐步被好气微生物分解,分解出的铅又很快被粉煤灰中的氢氧根( $\text{OH}^-$ )、碳酸根、磷酸根作用形成氢氧化物沉淀或呈难溶态而被固定。

5. 汞 汞是一种易挥发的有毒物质。粉煤灰中汞为 0.15mg/kg,与国外有人报道的土壤自然本底含量 0.01—0.15mg/kg 和南京、北京农业土壤本底值 0.12—0.216mg/kg 相一致。从  $k_m$  值看出,汞在模拟储灰场中有微弱的淋溶:第一年秋为 0.88,第二年夏为 0.985,经方差分析,均未达到显著水平。其原因是粉煤灰的颗粒较粗,通透性能好,在好气微生物的作用下二价汞被转化成金属汞挥发所致。

综上所述,在模拟储灰场中,五种有害元素除砷在底部因氧化还原电位下降而淋溶显著外,其余的淋溶、富集均不大,总的趋势是比较稳定,同上述评价结果一致。

虽然粉煤灰中镉、铬、砷、铅、汞等在试验条件下,对土壤和粮食中相应元素的含量没有明显的影响,但粉煤灰的农业利用研究仍有许多工作要做,例如 F、B、Se 等元素的影响,都应给予足够的重视,在粉煤灰的农业利用价值的综合评价中应予考虑。

### 参 考 文 献

1. 杨国治,1982: 土壤中氧化还原反应与重金属的危害。环境科学丛刊,第 3 期,1 页。
2. 陈静生,1978: 重金属在环境中迁移。环境科学,第 4 期,58 页,第 5 期,50 页。
3. 朱祖祥,1983: 土壤学。农业出版社。
4. 李天杰、郑应顺、王云合编,1983: 土壤地理学。高等教育出版社。
5. 王宏康,1991: 土壤中金属污染的研究进展。环境化学,第 10 卷 5 期,35 页。

## A PRELIMINARY ASSESSMENT OF THE EFFECT OF POISONOUS ELEMENTS IN COAL ASH ON SOILS AND GRAINS

Wu Jiahua, Dong Yunzhong, Liu Baoshan, Liu Jiqing and Wang Gang

*(Institute of Soil and Fertilizer, Shanxi Academy of Agricultural Sciences, Taiyuan, 030031)*

Wang Maolin

*(Environmental Protection Department of Shanxi Electricity Bureau)*

### Summary

Based on considerable data a preliminary assessment of Cd, Cr, Pb, As, Hg and 3.4B(a) P contents in soils and grains when calcareous clay and slightly acid soil were ameliorated with coal ash ( $\leq 600\ 000\text{kg/ha}$ ) was made by the methods of pollution initial values and pollution indexes. The results show that coal ash could not cause soil and grain pollution. Through triple-cropping every two years in the simulated ash disposal area and  $k_m$  determination, Cd, Cr, Pb, As and Hg contents were found stable in general. Though there existed weak leaching or enrichment of specific element in surface or subsoil stratum, there were no great changes among layers and years.

**Key words** Coal ash, Soil, Grain, Pollution initial value, Migration index, Pollution index