

下 (pH 7.2, 15℃), TMDTP 和 TMTP 降解极慢, 半衰期分别为 17 年和 8 年. 如果厂内所有废水都经碱化处理后排入环境, 则除 TMTP 外, 其它化合物对环境的污染是不严重的. 如果废水还未经碱化处理, 通过跑冒滴漏而直接渗入地下水, 则地下水被 TMTP 和 TMDTP 的污染几乎不能自然消失, 后果是严重的. 正是由于这个原因, 我们在地下水中检出了 TMDTP 和 TMTP.

3. 本文未能对此五种有机磷化合物的降解反应和产物进行研究. 但是比较 TMTP、TMDTP、敌敌畏和乐果这四种化合物在 pH 7.2 和 11.8 时的活化能和温度系数, TMTP 和

TMDTP 在 pH 7.2 与其在 pH 11.8 的降解反应肯定是不同的, 敌敌畏和乐果在 pH 7.2 与其在 pH 11.8 的降解反应也可能是不同的.

参 考 文 献

- [1] Wayne Thornburg, *Anal. Chem.*, **49**(5), 98 (1977).
- [2] Ruzicka, J. H., Thomson, J. & Wheals, B. B., *J. Chromatogr.*, **31**, 37(1967).
- [3] Gomaa H. M., Faust, S. D., *Fate of Organic Pesticide in the Aquatic Environment*, American Chemical Society, Washington, D. C. 1972, 189—209.
- [4] Wolfe, N. L., Zepp, R. C. et al. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **13**(6), 707(1975).

磷肥厂附近土壤的氟污染

刘 纪 昌

(北 京 林 业 学 院)

氟化物在地壳中分布广泛, 约占岩石圈上层总重量的 0.06% 到 0.09%. 在岩浆岩和沉积岩中都可能含有氟矿物存在. 主要的含氟矿物有萤石 (CaF_2)、冰晶石 (Na_3AlF_6) 和氟磷灰石 [$\text{Ca}_{10}\text{F}_2(\text{PO}_4)_6$] 等. 此外, 水化云母和奥陶纪斑脱土也含氟. 由于成土母质中含有含氟矿物, 自然土壤中一般就含有氟. 但是, 土壤中多数的含氟矿物溶解度小, 通常不容易被植物吸收而造成危害.

由于磷肥、炼铝、钢铁、制砖、陶瓷和水泥等工业大量排放含氟废气和废水, 常使周围地区的环境受到不同程度的污染. 来自废气和废水的氟化物溶解度较大, 在污染土壤以后可能被植物根系吸收进入食物链, 也可能渗透到地下水中, 情况是比较复杂的. 氟化物在土壤中积累和迁移的规律, 以及可能造成的危害, 有许多方面现在还不十分清楚. 为

了探讨这些问题, 最近几年, 我们调查了六个磷肥厂周围的土壤氟污染情况, 并进行了土壤氟污染的实验室研究.

研 究 方 法

一、为了查清磷肥厂周围土壤被氟污染的程度和范围, 在工厂周围不同距离处采集水田、旱田、草坡和森林的土壤, 分析其含氟量. 取样深度一般是 0—10 厘米; 有的是按 0—20 厘米, 20—40 厘米, 40—60 厘米, 60—80 厘米和 80—100 厘米分层取样. 共采集和分析土壤样品 250 余份.

用高氯酸将土壤 (过 40 目筛) 中的氟化物扩散出来, 然后进行氟试剂 (茜素氨羧络合剂) 比色测定. 用这种方法测定的是土壤中对酸不稳定的氟化物, 称做扩散性氟. 我们从非污染区采集了八种不同类型的土壤, 测

表 1 非污染区土壤中的氟含量 (ppm)

土壤类型	扩散性氟含量	碱熔融矿质总氟含量
黄色砖红壤性土	0	215
山原红壤	5	850
黄壤	0	562
红色石灰土	0	14
紫色土	60	3250
砂丘土	10	360
稻麦田土	0	1500
水稻土	17	625

定了扩散性氟含量,并与用碱(KOH)熔融法测得的矿质总氟含量作了比较(表1)。八种土壤的矿质总氟含量多数在215—3250 ppm之间(只有一种为14 ppm),扩散性氟多数在0—17 ppm之间(只有一种为60 ppm)。说明未受氟污染的自然土壤中扩散性氟含量一般是比较少的,但却含有相当数量难扩散的氟化物。另外,在磷肥厂附近从远到近采集的表层(0—10厘米)土壤中,扩散性氟含量则从无到有,由少到多逐渐增加,污染严重时可达1000 ppm以上。而氟污染区土壤矿质总氟量则没有这样的规律性存在。因此,我们认为用扩散法测得的含氟量,基本上可以用来说明土壤氟污染的程度。

二、为了阐明磷肥厂排放的含氟废气是造成土壤氟污染的重要原因,在实验室研究了土壤对气态氟化物的吸收能力。在简易流动配气熏气室^[1]中,用氟化氢气体对一些土壤样品进行了熏气处理。室内氟化氢浓度分别为2—3毫克/立方米(18小时)和6毫克/立方米(24小时)两种(室温21—26℃,相对湿度67—50%)。连续熏气处理6或8小时后,将土样搅拌均匀,间隔一、两天再熏。熏气结束后,在空气中放置一星期,然后测定土壤扩散性

氟含量。

研究结果和讨论

一、磷肥厂附近土壤氟污染的程度和范围

图

根据我们对几个磷肥厂的调查结果,发现磷肥厂附近的土壤都受到一定程度的氟污染,有的地方污染是严重的。土壤氟污染的程度和范围,决定于大气含氟量的多少和污染时间的长短。例如,距工厂100—200米处的土壤表层含氟量,对于投产两、三年,年产万吨左右磷肥的工厂,为17—56 ppm;对于投产十年,年产十万吨以上的工厂,则为300—500 ppm,甚至达到1000 ppm左右。

为了搞清土壤氟污染的程度和范围,我们对G磷肥厂附近的土壤作了较详细的采样分析,根据含氟量划分土壤污染等级,并绘制了土壤氟污染分布图(图1)。这个氟污染土壤的等级是我们根据六个磷肥厂的调查研究

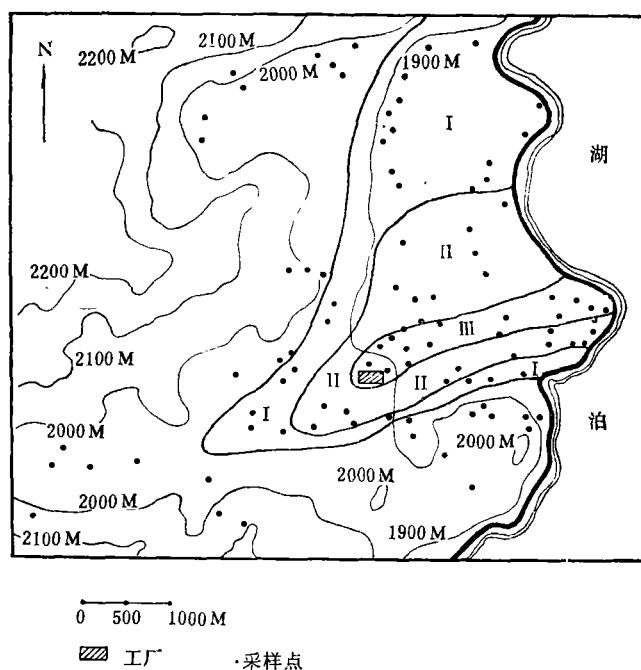


图 1 G磷肥厂附近土壤氟污染分布图

- I 级污染 土壤含氟量 101—500 ppm
- II 级污染 土壤含氟量 501—1000 ppm
- III 级污染 土壤含氟量 1000 ppm 以上

和盆栽试验结果, 参考文献资料提出的初步意见。据 Groth III^[2] 的材料, 三叶草茎叶含氟的自然本底值为 6—13 ppm; 在土壤中加入氟(氟化钠、氟化钾或冰晶石) 100 ppm 时, 生长在这种土壤上的三叶草茎叶含氟量为 8—17 ppm, 增加的数量不多。在加氟 560 ppm 时, 菠菜叶含氟量为 41.3 ppm (对照为 5 ppm), 冬裸麦茎叶含氟量为 67 ppm (对照为 6 ppm), 植物含氟量稍有增加。可以认为土壤含氟量在 101—500 ppm 之间时, 土壤中的氟被植物吸收, 开始对食物链有影响, 因此列为 I 级污染。当土壤加氟 1000 ppm 时, 冬裸麦茎叶含氟量高达 158 ppm。此外, 我们的盆栽试验证明, 在加氟(氟化铵) 1000 ppm 时, 黄豆和萝卜的出苗率降低到 35%。所以, 在土壤含氟 501—1000 ppm 时对植物有危害, 列为 II 级污染; 超过 1000 ppm 列为 III 级污染, 这种情况就比较严重了。

从 G 磷肥厂附近土壤氟污染分布图可以看出, 土壤污染的分布情况与常年主风向(该地常年主风方向为西偏南)有密切关系。一般在常年主风向上方的土壤污染较轻, 范围较小; 在常年主风向下方的土壤污染严重, 范围较大。

地形对土壤污染的分布情况有很大影响。在工厂的东南和西北方向, 由于山地阻挡含氟大气扩散, 各污染等级区的宽度很窄, 经过较短距离就过渡到非污染区。在高约 100 米以上的山地上, 土壤中扩散性氟的含量很低, 甚至没有检出。但是在工厂西面的一条沟谷内, 土壤污染区则呈舌状向西延伸。在工厂东部和北部的开阔平地上, 由于含氟大气随风自由扩散, 土壤氟污染面积较广, 污染程度由近及远逐渐降低。在工厂东偏北方向有宽度约为半公里的一条 III 级污染区, 这里除受含氟废气污染外, 可能还有工厂排污沟渗漏的影响。

此外, 土地利用情况对土壤氟污染程度也有较大的影响。在位置大致相同的地方

(G 磷肥厂东北约 500 米), 稻麦田、菜地、林地和旱地表层土壤含氟量如表 2。

表 2 不同土地利用情况的表层土壤含氟量 (ppm)

土地利用情况	林 地	稻麦田	菜 地	旱 地
表层土壤含氟量	672	760	890	976

由于稻麦田和菜地灌溉量较大, 表层氟化物有向下淋洗的趋势, 所以稻麦田含氟量最小, 菜地次之, 旱地最大。林地土壤因有森林覆盖, 所以表层土壤含氟量较其它三者为低, 较旱地低三分之一。

林地之所以能够减轻土壤的污染程度, 是因为森林有大量叶面积, 可以吸收和阻挡空气污染物。据 1975 年 5 月云南林学院环保组在 K 磷肥厂西北 700 米处测定, 云南油杉栎类混交林(树高约 7 米左右)林内 1.5 米高处空气氟含量为 0.19 毫克/立方米, 比林外(空气氟含量为 0.33 毫克/立方米)低三分之一强。林内表层土壤含氟量为 18 ppm, 林外旱地土壤含氟量为 267 ppm。所以森林确有净化空气, 减轻土壤污染的作用。

二、氟化物在土层中的分布

氟化物进入土壤后的分布状况, 关系到它们被植物吸收和进入地下水的可行性。我们分析比较了稻麦田、旱地和林地土壤垂直剖面中氟化物的分布情况。如图 2 所示, 旱地和林地土壤的含氟量都是自剖面上层向下层明显减少。这说明在当地气候条件下, 氟化物在土层中的淋洗移动不太强烈。稻麦田的情况就不同了。在灌溉水的间歇性(稻作期)浸泡和强烈淋洗下, 土层中的含氟量是自上而下明显地增加, 氟化物大量地聚积在土壤底层。在这种情况下, 虽然减少了对水稻和小麦生长发育的不良影响, 但是地下水被氟污染的可能却大大增加了。在 G 磷肥厂附近我们测得的几个稻麦田 1 米深的底土含氟量在 353—1020 ppm 之间, 附近井水的含氟量虽然还不到 1 ppm, 但已明显超过远处的井

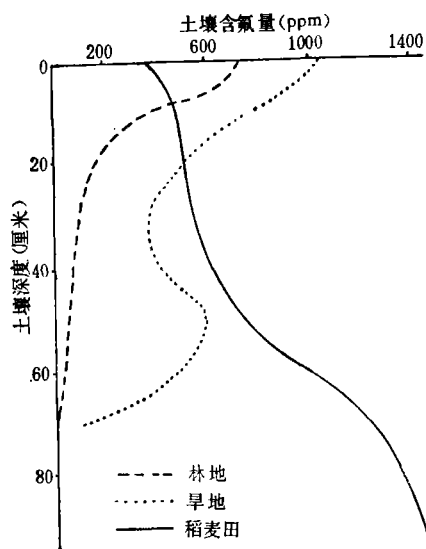


图2 土层中氟的分布状况

[注]: 旱地和林地(人工柏树林, 树高4米)土壤是在G磷肥厂北约500米处采集的, 稻麦田是在广东约1500米处采集的。采样时间为当地干季末期(3月底)。

水。

三、土壤对氟化氢气体的吸收能力

由磷肥厂附近的土壤氟污染分布情况可知, 除小部分来自污水灌溉外, 大部分是含氟废气造成的。因为土壤是一个多孔的多相系统, 土壤中的空气成分能和大气空气成分互相交换。土壤中的固体和液体物质能和从外界进入的氟化物发生各种化学的和物理化学的反应。所以土壤对于空气中的氟化物, 实际上是一个很大的“收集器”。土壤被含氟

废气污染的程度一方面决定于污染源的情况; 另一方面也和土壤的各种理化性质有密切关系。

为了了解土壤对气态氟化物的吸收能力, 我们对土壤进行氟化氢的熏气处理。试验结果表明土壤对氟化氢气体的吸收能力是强的, 各类土壤都有明显的吸收(表3)。

在另一组试验中, 空气含氟量为2—3毫克/立方米, 处理土壤18小时, 土壤含氟量由0—10 ppm(处理前)增至26.5—991 ppm。如与表3(空气含氟量6毫克/立方米, 熏气24小时)的数据相比, 可以看出空气含氟浓度越大, 熏气时间越长, 则土壤含氟量越高。进一步用含氟量为6毫克/立方米的空气处理山原红壤, 处理时间8、16和24小时, 分别测得土壤含氟量为85、375和2500 ppm, 说明土壤吸收氟化氢有一个逐渐积累的过程。

土壤对氟化氢气体吸收能力还决定于土壤颗粒粗细和有机质含量。表4是不同粒级范围的土壤对氟化氢气体的吸收情况。供试土壤为山原红壤, 土壤含氟本底为0, 以<0.001毫米和<0.05毫米土粒相比较, 其吸氟量增加了2.5倍。

为了比较有机质含量对土壤吸收和积累氟化物能力的影响, 我们用常绿青岗栎林下的砂壤质黄壤进行试验。凋落物腐殖质过渡层(A₀A₁)含有极丰富的有机质, 几乎是腐殖质层(A₁)有机质含量的25倍。熏气处理后,

表3 不同类型土壤对氟化氢气体的吸收能力

土壤类型	紫色土	沼泽土	盐渍土	粟钙土	黄壤	红壤
处理前土壤含氟量(ppm)	60	85	105	192	0	0
处理后土壤含氟量(ppm)	4950	3000	2000	1000	2625	2500

[注]: 供试土壤40目。熏气浓度6毫克F⁻/米³, 24小时。扩散性氟。

表4 不同土壤粒级对氟化氢的吸收能力

粒级(毫米)	<0.05	<0.01	<0.005	<0.001
熏后土壤含氟量(ppm)	2250	4250	4500	5750

[注]: 熏气浓度6毫克F⁻/米³, 24小时

表 5 土壤有机质含量和氟化氢吸收量的关系

土壤层次	土壤有机质含量(%)	40 目土壤比重(克/毫升)	土壤含氟本底	熏后土壤含氟量(ppm)
A ₀ A ₁	48.20	0.39	10	991
A ₁	2.30	0.87	0	27

[注]: 熏气浓度 2—3 毫克 F⁻/米³, 18 小时

表 6 含氟土壤常温干燥放置后土壤含氟量的变化

土 样 号	熏前土壤含氟量 (ppm)	熏后土壤含氟量 (ppm)	常温干燥放置 16 个月后 土壤含氟量 (ppm)
9	2.5	234	45
14	10	991.3	385
12	2.5	194	80

前者的含氟量约为后者 42 倍(表 5)。说明有机质含量对土壤吸收氟化氢的能力有显著影响。土壤颗粒越细、有机质含量越多,对氟化物吸收量就越大。吸收氟化氢的能力显然是决定于吸收表面积的大小。我们将熏气处理过的土壤在常温的干燥条件下放置十六个月,然后测定含氟量,发现含氟量有减少的趋势(表 6)。这种情况说明,土壤对气态氟化氢的吸收机理有一部分是属于物理吸附。

此外,土壤吸收氟化氢后,土壤酸度有所增加。供试土壤 pH 值在 3.6—8.8 之间,吸收

了氟化氢以后 pH 值少的增加 0.2, 多的增加 0.9。

熏气试验证明,土壤对气态氟化物的吸收能力是相当强的,吸氟量因土壤质地、有机质含量而异。土壤吸收气态氟化物的机理,以及氟化氢气体对土壤性质的影响尚有待进一步研究。

参 考 文 献

- [1] 云南林业学院,环境科学, 2, 63(1978).
- [2] Groth III, E., *Fluoride*, 8 (4)(1975).

含氟污水灌田试验的探讨

中国科学院成都地理研究所*

一、含氟污水灌田试验的依据

氟是自然界的广布元素,它在地壳中的重量克拉克值虽然只有 0.027%^[1],却广泛地分布于各自然要素中。特别是与作物生长关系最密切的水和土壤,一般都含有氟。植物体中一般含有一定数量的氟而不影响其生长发育,是已经证实了^[2]。这表明植物对环境中的氟有一定的适应性和吸收能力,为我们

利用含氟污水灌田提供了客观基础。

氟是人体的必需元素之一,人体中缺少氟就会引起龋齿病。因此,农作物中含有一定数量的氟对人是有益的(特别是在龋齿病流行区)。对于家养动物和牲畜也有类似情况。利用工业含氟污水灌溉农田,对增加水源和肥料,改良土壤,都有积极的意义。

* 由陈国阶同志执笔