

土 壤 污 染

F. A. M. De Haan

(荷兰瓦格宁根农业大学)

王宏康 杨林书

(北京农业大学)

尽管土壤污染比较普遍,但由于土壤体系的缓冲容量较大,而且它对人的关系不象大气和水那样直接,因此土壤污染不易觉察。土壤一旦受到污染(例如大多数重金属的污染),恢复也很难。

本文主要介绍荷兰土壤污染的问题和有关科研的进展,其中很多可供我们借鉴。

一、荷兰面临的土壤污染问题

1. 固体废弃物 荷兰是人口密度很大,工农业生产发达的国家。他们的生活水平也很高,由此而来的土壤污染也很严重。例如固体废弃物急剧增加的结果,便把土地当作固体废弃物的处置场所。过去,他们把这些废弃物埋在地下,上面再种植花草。在荷兰人口密集的大城市,曾留下不少这样“垃圾场上的花园”。现在人们对土地的要求更多,例如扩建城镇和道路,需要更多的娱乐场所和宽敞、风景优美的居住地(花园洋房)等等。在七十年代,荷兰为了把更多、更好的土地用于农业,他们就在过去废弃物埋藏场所上盖建住宅,当时并不意识到会有什么危害。后来发现过去埋藏废弃物(尤其是化学废弃物)的地方有挥发物进入住宅内,于是引起强烈的社会反映。居住该地区的居民惶恐不安,强烈要求政府另辟住宅区,并允许他们搬迁。这样一来不仅要占用大片良田,而且新建住宅区的投资也很大。以勒姆城而言,就需投资350亿元(人民币)。这就迫使荷兰政府授权一个五人专家组(医学家、卫生学家、水文学家、毒物学家和土壤学家)主持调查,要求查明污染现场的详细情状和污染程度,然后

政府再根据专家小组的报告来裁决。

2. 污水和污泥问题 在欧美经济发达的国家,污水约有70%进行了二级处理。荷兰则100%都经过二级处理,其中还有一小部分进行三级处理。这对保护荷兰密如蛛网的运河、湖泊和水渠的水质,起了重要的作用。但大规模水处理后带来了突出的污泥问题。

污泥中含有多种营养元素,过去曾提倡和实际施用于农田和果园,即采用土地处理法。但污泥中经浓缩的重金属对土壤具有极大的威胁,土壤受重金属污染后很难恢复,所以对污泥的农田施用必须持郑慎态度。现在公众舆论越来越反对施用污泥。尽管科学家作了很大的努力,通过试验后拟订了农田施用污泥的标准和指导准则。根据规定的施用量计算,即使100年后,也不会使重金属的积累量超过标准。但由于污泥中的重金属组成不恒定,到现在已施用了几十年,过去又没有严格的控制,有些地方重金属的积累量已趋于极限(主要是Cd)。

目前我国的污水处理工程尚很落后,不久一定会有所发展。污水处理后产生的污泥仍是一个问题。我国早在1978年污灌普查中就发现,在农田污染严重的地方,有不少是和超标施用污泥有关^[1]。我国的污泥标准已经颁布,但尚待实施和进一步修订。

3. 集约农牧业带来的土壤污染 荷兰有耕地84万公顷,牧草地123万公顷,和15万个农牧场。牧场范围大多都很小,但却能生产出很多动物蛋白,例如肉、奶和蛋等,充分显示了生物工业的特点。荷兰牧产品有一半

以上供出口,占总出口额的 1/4。这种生物工业在进口大量饲料后,虽然输出不少畜产品,但粪便却全部留在荷兰国土上,物质输入大于输出。尽管畜禽粪便是优质的有机肥料,但邻近的农田少,容纳不了大量的畜禽粪。此外由于卫生需要,常用水洗刷畜禽舍,粪稀量大,长途运输,很不经济,因此大量畜禽粪便成为废弃物,堆放时成为污染源。由于被水淋洗,使地下水含氮量逐年增高,有些已接近或超过饮用水标准 ($\text{NO}_3^- 50\text{mg/l}$)。图 1 是这种污染的实例,即是荷兰某地各水泵站饮

用水中含氮量随年份而增加的例证,我国也有类似的问题。图 2 是用粪水连续灌溉 50 年后,磷在土层中的积累量图^[2]。尽管磷在土壤中较易固定,但在酸性条件或超过容量后,仍可被淋洗到水体中,造成严重的富营养化问题。现在我国专业户和乡镇养殖业正在蓬勃发展,为了节约劳力等原因,他们已有宁可用化肥而不用粪便的倾向,所以集约畜牧业的结果,也会出现类似的问题。

除上述问题外,大量畜粪还带来铜对土壤的污染。为了育肥需要,在饲料中曾加入了铜。但猪并不吸收铜,几乎全部排泄到粪便中。这些粪便在有限的农田上大量重复使用,使土壤受到铜的污染。

集约农业还促进了农牧产品加工的发展。马铃薯加工淀粉后的废水问题,在荷兰也很突出。荷兰东北部的泥炭地,经过改造很适合种土豆。加工每吨土豆产生 8 吨废水。这种废水的 BOD 相当于 2500 万人的生活废水,废水通过水渠,输送到附近农场。按农作物所需 N、P、K 的量控制灌溉,这样既净化了污水,又利用了污水中的肥效,有明显的环境和经济效益。但废水量太大,肥效过高,又会出现没有足够的土地能容纳的问题。污水中 N 含量过多会使甜菜含糖量降低,作物贪青倒伏,导致谷物和牧草产量和质量降低,使牧草强直 (Tetanus)。过去荷兰曾一度把废水排入大海,但自从海洋保护法公布以后,只好被迫限制马铃薯的生产。

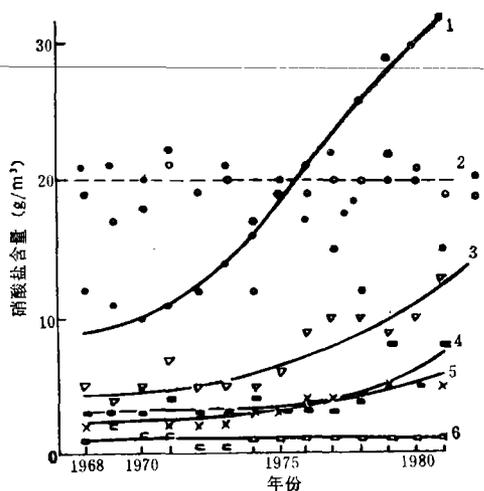


图 1 荷兰某地各水泵站地下水中 NO_3^- 含量
1. Montferland 1962; 2. OLochen 1921
•Ruurld 1955;
3. Ellecon 1955; 4. Harfsen 1967;
5. De Pol 1935; 6. Kildoster 1965.

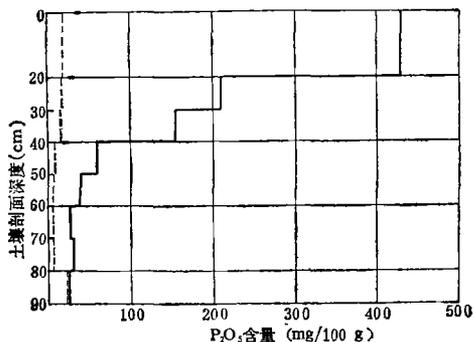


图 2 土壤剖面中 P_2O_5 的含量
——污灌; -----清灌

二、土壤系统中的一些重要过程

土壤由固、液、气三相组成,以固相为主体,固体颗粒的空隙中填有土壤溶液和空气,三相共同组成一个土壤的动力学系统。其中进行着物理、化学和生物的反应。土壤污染学科的任务,是要认识和利用土壤生态和生产的两大功能,为人类造福。为使农作物生长良好,产量增加,土壤要提供养分,包括常量和微量元素。一个土壤污染学家必须回答: 1. 土壤中允许哪些元素存在; 2. 这些元

素的量为多少;3. 土壤的容量如何,存在的量要不致危害作物生长和人畜食用,不致污染地下水和地面水。对这个问题不仅需要看短期效应,还要考虑它的长期效应。灌水长期效应,则必须根据现有知识来预测,因而土壤污染学家必须研究有关元素在土壤中反应的全过程,它们的迁移和积累现象。在这里土壤溶液是研究的主要对象,土壤溶液是物理、化学和微生物反应的介质。元素的平衡受土壤溶液制约。无论是吸附或解吸、专性吸附与离子交换、溶解与沉淀、化合与分解,无不土壤溶液所主导,并由它充当元素迁移的载体。即使是微生物,也是选择土壤的湿环境。不过水分增加时,氧气减少,这时对好气微生物不利。在实验室里,常用土壤柱模拟土壤系统,用通过土柱的溶液来研究土壤的平衡状态。此外,当然也应研究气相的扩散,例如研究氧、二氧化碳与氮和外界的交换。

迁移现象的数学描述,涉及到色谱理论的应用。可以借用速率理论方程式来定量描述土壤系统中的扩散、对流和分散 (dispersion) 过程。总体迁移方程式 (Complete transport equation) 为^[3]:

$$\frac{\partial(k_d c + \varepsilon_w c)}{\partial t} = -v \frac{\partial c}{\partial x} + D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - s$$

上式中,

k_d : 吸附系数,单位为 $m^3 \cdot kg^{-1}$

c : 土壤溶液中某化合物的浓度,单位为 $kg \cdot m^{-3}$

ε_w : 土壤中充满水的微孔体积,单位为 m^3

t : 迁移时间,单位为 a

x : 土壤层的厚度,单位为 m

D : 扩散系数,单位为 $m^2 \cdot a^{-1}$

v : 土壤溶液的流速,单位为 $m \cdot a^{-1}$

s : 迁移过程中,化学沉淀或是有机物被分解消耗的量,单位为 $kg \cdot m^{-3} \cdot a^{-1}$

a^{-1}

总体迁移方程的物理意义是,迁移物质在时间 t 的量,是该物质在土壤系统中的通量 (fluxes)、扩散、对流、化学沉淀或生物分解的函数。它可用电子计算机求数字解。荷兰曾用它对土壤系统中的农药或固体废弃物等淋溶物在地下的迁移情况进行检验。图 3 是用计算结果绘制的迁移图^[4],结果和实际情况很接近。

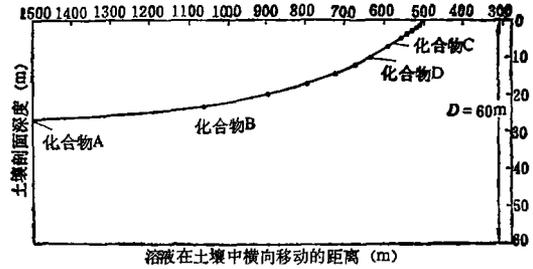


图 3 石油溢流 50 年后,其中四种降解化合物在土壤中的迁移(计算结果)

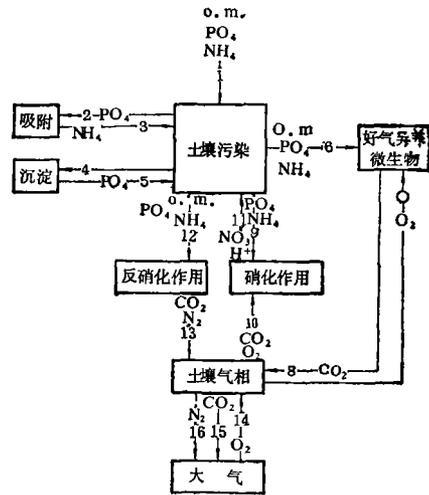


图 4 污灌后在土壤中进行的一系列反应变化
o.m 有机物质; ——好气条件; ---厌氧条件

即使用组成简单的污水灌溉时,在土壤中引起的反应也是很复杂的。例如用加工马铃薯的废水进行灌溉。这种污水属于无毒型废水,可充分利用其中的养分以提高农业生

产.这种污水的浓度限制是: BOD 4000mg/l; 其中含易降解的有机物如蛋白质、淀粉和滤渣;总氮 500mg/l,主要是有机氮,少许 NH_4^+ ; 总磷 190mg/l. 图 4 是这种污水在土壤中的变化过程.

污灌后的瞬间,土壤中的溶液基本上就是污水①. 磷被吸附到复合体上②, 吸附不仅受正电荷吸附中心吸附, 而且受负电荷中心排斥. ③表示它们的吸附平衡状态. 如土壤含 Fe、Al 或 Ca, 则在各自适宜的 pH 下沉淀④. 酸性将强烈影响化学平衡⑤. 磷被微生物利用而引起有机质的分解⑥. 此外, 还有反硝化⑦和硝化作用⑧. NH_3 也发生硝化作用⑨, ⑫, ⑬, 而 NH_4^+ 也被吸附到土壤的阳离子交换复合体上, 并达到平衡状态⑭, ⑮. 在好气条件下, NH_3 被硝化成硝酸盐⑯. 因 NO_3^- 通常不易被土壤吸附而导致氮的淋溶⑰. 在嫌气条件下, NO_3^- 和 NH_4^+ 也能被反硝化为气体 N_2 ⑱, 而逸出土壤系统⑲. 与此同时, 如果氧气充足, 有机质则被好气异养微生物分解⑲, 生成 CO_2 而逸出土壤系统⑳, ㉑. 在整个过程中, 微生物死后的残体会使土壤有机质含量略有增加.

显然, 上述复杂过程很难用某个总的数学模型加以模拟. 所以, 可以把它们分解成许多专题来探讨, 并根据实际情况对反应条件提出假设.

1. 在固液平衡中, 存在着等温吸附平衡(图 5)^[5]. 其数学式为 Langmuir 或 Freudlich 方程式, 在简化情况下可写为:

$$q_i = k_d \cdot c_i$$

上式中, k_d 是分配系数, q_i 是化合物 i 被土壤吸附的量 (kg), c_i 是溶液浓度. 经过含水量 ϵ_w 的校正, 可将 k_d 改写为分配比 R_d . R_d 说明某化合物 i 在土壤固相和液相间的实际分配情况^[3,6].

$$R_d = \frac{k_d}{\epsilon_w} = \frac{q_i}{\epsilon_w \cdot c_i}$$

R_d 的值:

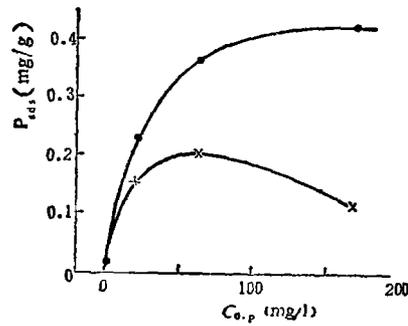


图 5 伊利石 (<2μ) 对磷酸盐的吸附
×表示净吸附
•表示经过负电荷表面排斥力校正后的吸附

对简单阴离子: 0

一般阳离子: 2—10

对特殊阳离子: 100—200

用上式求含水量 ϵ_w (水的 $d = 1$), 即可推导出灌溉水量.

2. 如果不考虑扩散, 则迁移方程式简化为^[4,6]:

$$\epsilon_w \frac{\partial c}{\partial t} = -v \frac{\partial c}{\partial x} - s$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} \frac{\partial x}{\partial c} = - \frac{v}{\epsilon_w + k_d}$$

$$\left(\frac{\partial c}{\partial t} \right)_c = v_i = \frac{v}{\epsilon_w} \cdot \frac{1}{R_d + 1}$$

上式左边代表所溶化合物的流速.

$\frac{1}{R_d + 1}$ 称为阻滞因素 (Retardation factor)^[3,7].

用这简化方程式作图, 可以预测某组成在土壤中的迁移. 实际证明和计算结果很接近.

3. 重金属的毒性可以通过 Cu^{2+} 来说明. Cu^{2+} 在土壤中的活性取决于吸附, 而不是沉淀. 在这里吸附又被土壤的缓冲能力和土壤溶液的 pH 所制约. Lexmond 认为 Cu 的毒性取决于土壤溶液的 pH. 他提出的“毒性指数” (Toxicity index) 的直线回归如下^[8]:

$$Y/Y_0 = -5.85 + 3.25(p \text{ Cu} - 0.55\text{pH}) - 0.38(p \text{ Cu} - 0.55\text{pH})^2$$

Y/Y_0 表示相对产量, Y 是有 Cu 时的产量.

Y_0 是对照, 即无 Cu^{2+} 时的产量, 上式的 $R^2 = 0.955$. Lexmond 等还提出, 在土壤中作物根中 Cu 含量增加时, 作物对磷的吸收将减少, 而 Cu 的吸收又和土壤中的有机质(C) 与 pH 有关^[9]:

$$\log \text{Cu}/\text{C} = -0.37 + 0.21\text{pH}$$

三、关于土壤污染的科研工作

在荷兰, 土壤污染的研究主要在农业部门进行, 特别是由土壤学家承担. 实际上, 在这一领域内, 各行业的专家互相合作是很必要的. 土壤污染的问题很多, 这些都必须解决. 在荷兰瓦根宁根大学, 土壤污染研究主要在土壤科学和植物营养系进行, 另外也从微生物的角度来研究. 从前主要考虑最为普遍的 Na, K 和 Ca 的化合物在土壤中的迁移变化, 现在主要研究它们在盐碱土中的反应和机理. 在这方面, 研究迁移不仅要考虑到阳离子交换, 还要考虑它们的溶解和沉淀. 磷酸盐的运输也一样, 此外还研究了重金属 Cu、Zn、Cd 和 Pb 的迁移, 研究作物对这些重金属的吸收和毒性, 研究它们对土壤的污染和治理. 例如研究高压输电架下 Zn 对土壤的污染和 Pb 污染土壤后的治理等. 在实验手段上, 采用自动控制装置进行土壤模拟实验, 长时期连续和自动地对土柱中溶液进行动态测试.

我国也有很多土壤污染问题和科研课题. 除了土壤中一些元素背景值研究的基础性工作外, 还进行了污染源调查, 污染物对农田作物的危害(例如三氯乙烯等), 农业环境监测, 土壤生态, 土壤容量, 氮污染, 污灌和污泥的农田施用, 和农药在土壤中的残留变化

等等. 除了重金属外, 一些有机物对土壤的污染也应列入课题. 此外还应考虑到农业污染源. 固体废弃物和化肥等对土壤、作物和地下水的污染.

应当根据科研成果来拟订防止土壤污染的措施. 首先, 应当有一个试行土壤标准, 然后再进一步拟订一个更为可靠的标准. 中国的国土辽阔, 土壤类型复杂, 不可能使用一个标准. 过去对土壤污染不够重视, 如任其自然必会面临更为严重的土壤污染. 经济上较先进国家的土壤污染问题, 可使发展中国家得以借鉴. 现在必须加强这方面的人才培养和科学研究, 为保护和恢复良好的土壤而不懈地工作.

参 考 文 献

- [1] 王宏康, 中国环境科学, 3(5), 56(1983).
- [2] Beek, J. and De Haan, F. A. M., Proc. Int. Conf. Land Use Waste Manag. Ottawa, Oct. 1973, 77—87 (1974).
- [3] Bolt, G. H. Soil Chem., B Physical-Chemical Model, p. 331, Elsevier Scientific Publishing Co. (1982).
- [4] Hoeks, J., Wageningen Agri. Res. Reports, (778), 120 (1972).
- [5] De Haan F. A. M., Wageningen Agri. Res. Reports (655) 1—168 (1965).
- [6] Bolt, G. H. and Bruggenwert, M. G. M. Soil Chem. A Basic Elements p. 245, p. 61 Elsevier Scientific Publishing Co. (1978).
- [7] Hashimoto I., Deshpande, K. B., and Thomas, H. C., Ind. Eng. Chem. Fund. 3, 213—218 (1964).
- [8] Lexmond Th. M., Neth. J. Agri. Sci. (28) 164 (1980).
- [9] Lexmond Th. M., and De Haan, F. A. M., EUR 6633 Effluents from Livestock Ed. J. K. R. Gaszer 410 (1980).

(上接第 36 页)

参 考 文 献

- [1] 松下秀鶴エアロソルの有机成分第 19 回大气污染

学术会议, 日本 9, 6—8(1980).

- [2] 四川医学院主编《卫生统计学》, 201 页, 人民卫生出版社 1982 年.