

流,降低环境质量。

三、固体废弃物放射性污染

为预测露天矿的开发中放射性污染状况,本文对固体废弃物中主要放射性元素铀、钍、镭三种元素进行了分析,见表 4。

山西平朔大型露天煤矿固体废弃物中煤矸石和表土的总放射性强度均小于克拉克值,剥离物的总放射性强度和自然丰度的总放射性强度基本相同,并且小于国家标准值。由此说明,平朔大型露天煤矿的开发其固体

废弃物的堆放,不会对周围地区产生放射性污染。

四、结 语

通过以上研究可以看出,大型煤矿露天开采废弃物,如处理不当,可能对矿区周围环境带来显著影响。对山西平朔大型露天煤矿,经模拟实验研究,废弃物中的汞和氟,经风化受雨水淋洗,地表径流中含量较高,可能污染地表水体。为此建议,将富集汞、氟较高元素的岩层堆置在下部,上覆深厚表土,及时植草种树,加以固定,封闭,以防止致污染有害微量元素的淋洗迁移扩散。

表 4 平朔露天煤矿固体废弃物的放射性浓度*

单位: Ci/kg

项目	剥离物	煤矸石	表土	自然丰度	国家标准
放射性浓度 (ci/kg)	3.6×10^{-9}	2.7×10^{-9}	1.8×10^{-9}	3.68×10^{-9}	1×10^{-7}

* 表中各项目中的放射性浓度为铀、钍、镭三种元素的放射性浓度的总和。

参 考 文 献

- [1] 山西省煤矿管理局编,山西煤田地质,73 页,煤炭工业出版社,1960 年。
- [2] 中华人民共和国国家标准局,GB 4792-84 放射卫生防护基本标准. 标准出版社,1984 年。
- [3] 马思霖 郭立国编译,露天开采复田,3 页,中国建筑工业出版社,1980 年。

农用粉煤灰中镍的控制标准研究*

李应学 周毅 戴碧琼

(农牧渔业部环境保护科研监测所)

镍在自然界有着广泛的分布。随着工业的发展,镍及其化合物的用量日趋增长,向环境的排放在不断增加。

镍不是动植物正常生活中的必需元素。过量存在会导致人畜得病,土壤贫脊,作物受害。是重要的环境污染物之一。

因此,近代对环境中镍的研究引起了人们的注意。对于镍在土壤和植物中的动态及其影响,陆续发表了一些专题性的总结评论文章^[1]。国内尚未见到这方面的研究报道。

为了探讨土壤—作物系统镍的最高允许

容量,为制定农用粉煤灰中镍的安全控制标准提供科学依据,进行了土壤添加镍对几种作物生长、产量和残留积累影响的试验研究。

一、实验方法

1. 作物盆栽试验

供试土壤为壤质粘土, pH8.16, 有机质 1.74%, 阳离子代换量 7.27me/100g。每盆装土 10kg。供试作物为水稻(京引 303)、小麦(农大 139)、玉米(京玉 101) 和大豆(石系

* 杜道灯同志参加部分工作。

378)。

将硫酸镍 ($\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 的水溶液按照预定的需要量加到土壤中,待充分作用后混匀装盆。另外,小麦补充一组加粉煤灰处理的,即先将镍盐的水溶液加到粉煤灰中,待充分作用后再拌入供试土壤。不同作物的土壤处理浓度如下: 水稻: 0, 50, 100, 150, 200, 300, 500, 700, 1000, 1500, 2000 ppm。小麦和玉米: 0, 50, 100, 150, 200, 250, 300, 500, 700, 1000 ppm。大豆: 0, 25, 50, 75, 100, 150, 200, 300, 500 ppm。玉米五个重复,其它作物三个重复。

盆栽试验全部放在露天网室进行。作物按正常农事季节进行栽培、管理、观察、记载、考种和计产,并进行残留分析。

2. 作物残留分析

取作物地上部分的茎叶和种子样品,于 70°C 烘干,粉碎过 0.5mm 筛。于 500°C 下干法灰化,用 1N HCl 溶样,过滤后直接上原子吸收仪测定(波长 232.0nm)。

二、结果分析

1. 镍对作物生长和产量的影响

(1) 水稻

水稻移栽后,从返青到分蘖阶段,50 ppm 和 100 ppm 处理的生长正常。150—300 ppm 时,生长略受抑制,但无明显受害症状表现。

500—1000 ppm 时,生长受到显著抑制,新叶开始出现明显的白化现象。到 1500 和 2000 ppm 时受害严重,返青存活困难,约有一半的植株逐渐干枯死亡。

从产量反应看(表 1),处理浓度 500 ppm 以下没有影响。500—1000 ppm 时,虽然对前期生长有一定抑制,并有明显的受害症状表现(新叶白化),但到后来症状逐渐消失,生长基本上恢复正常,所以产量不受影响。1500 和 2000 ppm 处理的受害严重,生长缓慢,成熟期推迟两周左右,产量比对照下降一半以上。由此可见,水稻是耐镍性比较强的作物,土壤投加浓度即使高至 500—1000 ppm,对最后的产量也未表现出明显影响。

(2) 小麦

冬小麦的耐镍性也比较强。在露地条件下按正常季节播种,土壤处理浓度直到 1000 ppm,对出苗和以后的生长均无明显影响,也未见到有任何受害症状表现。从收获时的产量(表 2)看,高浓度处理的虽然株高、每盆的总穗数有明显的下降,但在每穗粒数和千粒重方面反而有所增加。因此,尽管从 200 ppm 开始,产量似乎就有下降的趋势,但是处理浓度直到 1000 ppm,产量的这种下降趋势并不显著,均在 5—10% 以内。

但是,冬麦露地春播进行的苗期试验表

表 1 土壤投加镍对水稻生长和产量的影响

土壤浓度 (ppm)	株高 (cm)	总穗数 (个/盆)	千粒重 (g)	产 量	
				(g/盆)	(%)
0	75.1	46	21.1	106.7	100
50	73.3	47	18.4	112.5	105.4
100	71.6	34	18.2	91.3	85.6
150	71.7	40	18.3	108.8	102.0
200	74.8	36	18.5	103.9	97.4
300	77.7	32	18.3	106.4	99.7
500	75.5	33	18.1	105.7	99.1
700	72.0	38	18.0	102.9	96.4
1000	69.0	50	18.6	107.0	100.3
1500	67.1	28	20.0	51.8	48.5
2000	54.3	15	19.0	49.5	46.4

表 2 土壤投加镉对小麦生长和产量的影响

土壤浓度 (ppm)	株高 (cm)	总穗数 (个/盆)	穗粒数	产 量	
				(g/盆)	(%)
0	54.9	51	25	36.5	100
50	56.0	50	25	36.7	100.7
100	54.4	49	25	35.5	97.4
150	59.2	46	27	36.3	99.6
200	56.4	46	27	34.9	95.5
300	54.4	44	26	33.4	91.6
500	54.2	42	28	33.8	92.7
700	52.0	44	27	34.0	93.3
1000	51.9	42	28	34.7	95.2

明,土壤处理浓度到 100ppm 时,幼苗就开始表现出生长缓慢,株型矮小,分蘖受到抑制。从 500ppm 始,叶片上出现明显的受害症状。浓度越高,受害症状愈明显。到 1000ppm 时,幼苗叶片卷曲成筒状,不能正常展开,生长受到严重影响。为什么在同样镉浓度下,冬麦按正常农时季节冬播不受影响。而改在春播时在苗期就表现出明显受害,这还有待于进一步研究。

(3) 玉米

玉米对土壤镉害的反应比较敏感。从苗期观察看,处理浓度 100—300ppm 时,生长受轻微抑制,叶片上出现纵向淡黄色条带。

500—1000ppm 时,植株明显矮化,叶片尖端部分黄化、干枯、坏死,整个叶片萎缩卷曲呈直立状。

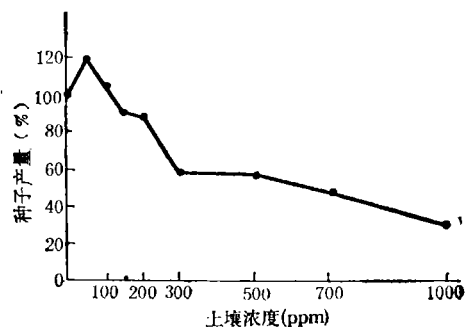


图 1 镉的土壤投加浓度与玉米产量的关系

表 3 土壤投加镉对玉米苗期生长的影响

处理浓度 (ppm)		0	50	100	150	200	300	500	700	1000
株高(cm)		109	111	107	105	107	106	99	96	93
茎叶重	(g/盆)	248	232	224	205	206	209	178	156	133
	(%)	100	93.5	90.3	82.7	83.1	84.3	71.8	62.9	53.6

从产量看,低浓度处理 (50 和 100ppm) 似乎有刺激作用,比对照增产一成左右。但从 150ppm 开始,往后随浓度增加,生长受害加重,产量由对照的 90.4% 下降到 30.2% (图 1)。

冬小麦收割后再种玉米,继续观察土壤镉对玉米苗期生长的影响。结果表明,在所有处理浓度范围内,虽然出苗正常,但是在播

种十天后,从 100ppm 起,生长开始受到抑制,叶片上出现纵向黄色条带,并随浓度增高而更加明晰和典型化。从一月龄的苗高看,从 150ppm 起就有比较明显的下降,到 1000ppm 比对照下降了 16 厘米(表 3)。从地上部分鲜重看,和对照相比,500—1000ppm 下降 3—4 成。这个事实再次说明,玉米是一种耐镉性差的作物,容易受到土壤过量镉的

表 4 土壤投加镍对大豆产量的影响

处理浓度 (ppm)		0	25	50	75	100	150	200	300	500
产量	(g/盆)	13.8	12.1	12.9	13.0	15.0	13.6	13.9	14.2	13.5
	(%)	100	87.7	93.5	94.2	108.7	98.6	100.7	102.9	97.8

危害。

(4) 大豆

土壤镍处理浓度直到 1500ppm 出苗正常, 2000ppm 出苗晚一天。从前期生长看, 500ppm 以下正常, 700ppm 以上受到明显抑制, 1500ppm 时叶片展开困难, 2000ppm 的全部叶片都展不开。从最后的产量看, 土壤镍处理浓度直到 500ppm, 虽然成熟期推迟了几天, 但对产量无重大影响(表 4)。

2. 作物对土壤中镍的吸收和分配

如上所述, 土壤中积累了过量的镍, 不但会危害作物的正常生长发育, 降低产量, 造成经济上的重大损失, 而且还会增加作物体内镍的含量, 造成农产品污染, 有可能进而通过食物链影响到人畜的健康, 这是人们普遍关心的一个重要问题。

从我们的盆栽结果看, 作物吸收镍的一般趋势是随土壤浓度的增加而增加(图 2)。

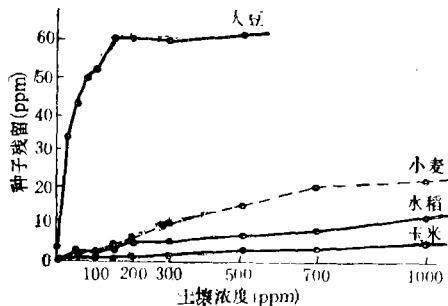


图 2 土壤投加镍浓度与作物籽实中镍含量的比较

但在不同作物之间, 增加的幅度不大一样。从残留情况看, 其中以玉米含镍量最低, 随土壤浓度增加的幅度也小。其次为水稻和小麦, 含镍量大体分别为玉米的两倍和 4 倍。大豆含镍量最高, 对土壤镍有强烈的富集作用。当土壤处理浓度到 150ppm 时, 种子含

镍量几乎呈直线地急剧增加, 最高达到 64.1 ppm, 约为对照种子的 20 倍。但是从 150 ppm 处理开始直到 500ppm, 镍浓度不再继续增加, 基本上保持水平状态, 60ppm 左右可能是大豆种子积累镍的饱和浓度。为什么不同作物之间对土壤镍的吸收积累有如此大差别, 其机理是什么? 大豆富集这样高浓度的镍, 对人畜是否会带来有害影响? 这些都是值得进一步研究的问题。

作物积累镍不仅与土壤浓度和作物种类有直接关系, 而且还与土壤中镍投加方式有密切的关系。在土壤处理浓度相同的条件下, 硫酸镍直接加入土壤的无灰组, 无论在小麦的茎叶或种子中, 镍的含量都远远地高于经粉煤灰再加入土壤的加灰组(图 3)。这可能是由于粉煤灰对镍起了强烈的吸附固定作用, 从而大大地降低了土壤镍对作物的有效性。

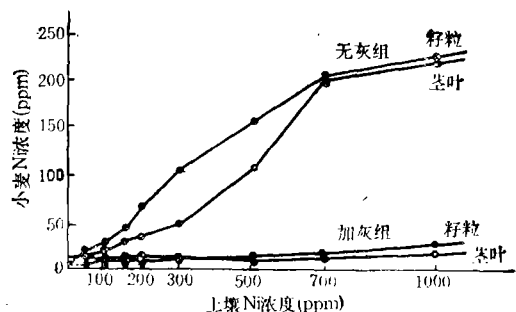


图 3 小麦镍残留与土壤投加镍方式的关系

此外, 作物吸收的重金属在体内的分配规律一般是: 根部多, 茎叶次之, 种子含量最少。但作物对镍的积累往往与别的金属不同, 这就是不少作物地上部分种子中镍的含量往往高于茎叶中的含量。大豆就是其中的

一个典型例子(图4)。其它作物如玉米、小麦和燕麦也有类似情况。从食物链考虑,这是一个值得引起注意的问题。

3. 土壤中镍的最高允许投加量

镍是土壤的微量组分之一,我国农业土壤中镍的自然含量大多在 100ppm 以下,平均 30ppm 左右。这种低浓度的镍对作物的正常生长无不良影响。但是镍对多种作物又属于高毒性物质,其相对毒性为铜的 4 倍,锌的 8 倍^[2]。用燕麦进行的砂培试验表明,镍在某些重金属中的毒性居于首位:

$\text{Ni} > \text{Cu} > \text{Co} > \text{Cr} > \text{Zn} > \text{Mo} > \text{Mn}$ ^[3]。土壤中积累了过量的镍,必然会对作物造成危害,影响产量;同时还能大量地增加某些作物(如大豆)种子中镍的残留量,并有可能通过食物链影响人畜健康。因此,在向土壤施用含镍物质(污水、污泥、粉煤灰等)时,对镍的输入量进行安全控制是完全必要的。

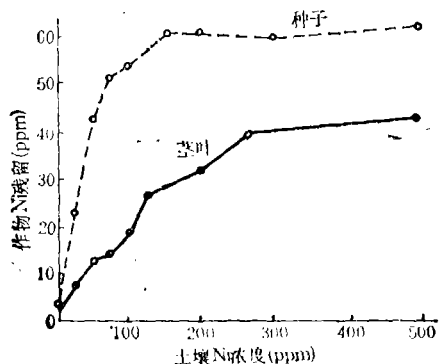


图4 大豆种子和茎叶中残留镍的比较

土壤中镍的最高允许用量与土壤类型、作物种类等多种因素有关,它不可能是一个固定值,只能是个大致的范围。鉴于镍对动物属于中等毒性物质;在一般作物(如稻、麦、玉米等)种子中的残留量增加不多;而且目前尚无镍的食品卫生标准可供参考,因此,在制定土壤中镍的最高安全容量时,主要从对作物的正常生长发育和产量的影响来考虑。

同时,不同作物对土壤过量镍害的反应不同,有的耐镍性强,有的则比较敏感。在制

定标准时,选择对镍害敏感的作物为依据,只要敏感作物不受害,耐镍性强的作物当然就不会出问题。

我们用加镍土壤对水稻、小麦、玉米、大豆进行的盆栽试验表明:土壤处理浓度玉米 100ppm(图1),大豆 500ppm,水稻和小麦 1000ppm,对最后产量无明显影响。在这四种作物中,玉米对镍害反应最敏感,而其余三种作物则有较强的耐镍性。但是,从苗期生长观察,土壤浓度在 100—300ppm 时候,后三种作物均有轻微的受害症状表现,只是到了中后期才逐渐消失,恢复正常生长。这表明当土壤镍投加浓度 100—300ppm 时,仍有可能对作物产生潜在危害。

据报道,用不同类型的土壤加镍进行水稻、小麦的盆栽试验,作物开始出现受害时的土壤临界浓度,从文献综合值看,大多在 50—150ppm 的范围内^[4]。施用含镍污泥,土壤累积浓度至 90ppm 时,玉米和黑麦的产量不受影响;施用含镍工业废水,镍的积累量直到 100ppm 时,作物含镍量有所增加,但对产量没有影响^[5]。土壤加硫酸镍进行棉花苗期盆栽试验,结果表明,当土壤处理浓度为 100ppm 时,五周龄幼苗地上部干重较对照植株下降 4—5 成^[6]。说明棉花对镍害也是一种比较敏感的作物。

镍对作物的危害与土壤 pH 关系很大。据报道^[7],土壤加镍进行水稻盆栽试验,当 pH7 时,对产量无影响,当 pH5 时产量下降 20%,出现明显受害。另外,土壤加镍进行苕达菜的盆栽试验,当 pH 7.7 时,土壤浓度 200ppm 对产量没有影响;当 pH5.5 时,土壤浓度 65.6ppm 对产量无影响,73.2ppm 时产量明显下降。

我们用几种作物进行盆栽实验得出的结果是在碱性(pH8.16)土壤条件下获得的。考虑到全国各地土壤类型(尤其是酸土壤)和作物种类的不同,为了更安全起见,参照文献报道,将土壤中镍的最高允许投加量定为

60ppm, 以此作为农用粉煤灰中镍的安全控制标准的基本依据。

4. 粉煤灰中镍的控制标准

据美国进行的全国性调查, 电厂粉煤灰中镍的含量为 1.8—109ppm、平均为 33 ppm^[8]。国内粉煤灰中镍的含量为 14.4—150.5ppm, 平均为 60.05ppm^[9]。

粉煤灰用于农田, 如果施用得当, 能起到改土增产的作用, 是解决粉煤灰出路的一条重要途径。全国许多单位的试验和结果表明, 每亩施用粉煤灰 5—40 吨, 对小麦、玉米、水稻均有明显的增产效果。但从增产情况, 经济效益与电厂排灰三方面综合考虑, 以每亩施用 15—30 吨最为适宜。因此, 在制定镍的粉煤灰标准时, 粉煤灰的用量以 30 吨/亩计。

根据土壤中镍的最高允许投加量 60mg/kg, 每亩粉煤灰施用总量 30000kg 和每亩耕层土重 150000kg, 则可计算出农用粉煤灰中镍的安全控制标准应为 300mg/kg。计算方法如下:

粉煤灰标准

$$= \{ \text{土壤镍的允许投加量 (mg/kg)} \times \text{耕层土重 (kg/亩)} \} / \{ \text{粉煤灰施用总量 (kg/亩)} \}$$

$$= \frac{60 \times 150000}{30000} \\ = 300 \text{mg/kg}$$

三、小结

土壤加镍进行水稻、小麦、玉米和大豆的盆栽试验, 结果表明, 玉米对镍害反应最敏感, 而大豆、小麦和水稻具有较强的耐镍性。主要根据对敏感作物玉米产量的影响, 并参照有关文献, 提出土壤中镍的最高允许投加量为 60mg/kg。再根据粉煤灰用量等参数, 计算出农用粉煤灰中镍的安全控制标准为 300mg/kg。

参 考 文 献

- [1] Lepp, N. W., *Effects of Heavy Metal Pollution on Plants*, Vol. 1, pp. 171—211, London, 1981.
- [2] Webber, J. et al., *Water Pollut. Control*, 71, 404—413 (1972).
- [3] Hunter, J. G. et al., *Ann. Appl. Biol.*, 40, 761—777 (1953).
- [4] 环境厅水质保全局土壤農藥課編, 土壤汚染, 219—225 页, 東京, 1973.
- [5] Dvercash, M. R. et al., *Design of Land Treatment System for Industrial Wastes: Theory and Practice*, 425—428, Michigan, 1979.
- [6] Rehab, F. I. et al., *Comm. Soil Sci. Plant Analysis*, 9(8), 779—784 (1978).
- [7] Valdares, J. M. A. S. et al., *J. Environ. Qual.*, 12 (1), 49—57 (1983).
- [8] Furr, A. K. et al., *Environ. Sci. Technol.*, 11(13), 1194—1200, (1977).

• 环境信息 •

有害废物就地处理法

洛帕特联合企业(新泽西州瓦纳马萨)已宣布一项有害废物就地处理新工艺, 使重金属固定在受污染的残渣中。洛帕特联合企业副总裁路·弗拉克斯说, 对土壤、污泥、袋式除尘器粉尘、捣碎机废物和焚烧炉灰的实验室试验, 已证实能固定许多种金属, 如镉、铬、铜、铅、汞、镍和锌。弗拉克斯解释说, 残渣的无害化是借助于一种能防止重金属迁移的密封剂实

现的, 该密封剂由一种享有专利的化合物和一种催化剂组成。他补充说, 这种固定化技术使残渣得以重新转化成无害废物, 从而使其能用作回填料或用普通垫地法处置。

丁卯摘译自 *ES&T*, 21(1),
7(1987)。