

农地中重金属的 控制技术

(澳) G. W. 利珀 著

科学出版社

农地中重金属的控制技术

〔澳〕G. W. 利珀 著

胡荣梅 陈怀满 马立珊 戎 捷 译
胡荣梅 校

科学出版社

1987

内 容 简 介

本书概括阐述了用含有重金属的污水灌溉农田时的化学和生物学过程。书中对锌、铜、镉、镍、铅、铬等重金属的形态，作物对各种重金属元素的吸收和耐受性，农田施用含重金属的污水时的控制技术，今后要解决的问题等都作了简练的阐述。

本书可供环境保护、农业、土壤科学工作者参考。

G. W. Leeper

MANAGING THE HEAVY METALS ON THE LAND

Marcel Dekker, Inc. New York and Basel. 1978

土地中重金属的控制技术

[美] G. W. 利 珀 著

胡荣梅 陈怀清 马立珊 戎 捷 译

胡荣梅 校

责任编辑 洪庆文

科学出版社 出版

北京 朝内大街 137 号

中国科学院印刷厂 印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

开本：787×1092 1/32
印张：4
字数：88,000

统一书号：10031·3887
本社书号：4889·13—12

定价：0.98 元

前　　言

写作本书的目的是解释和概括当含有重金属的污水用于灌溉农田时的化学和生物学后果。首要的是试图阐明今后几年中必然发生争论的领域以及这些领域中存在的一些突出问题，如果对本主题能较好地了解，其中有些问题可能得到解决。

本书的主体部分使用了一些理论的概念和术语，虽然它们是学过物理化学的人所熟悉的，但对许多读者来说却可能很生疏，而这对希望亲自通晓这一中心议题的读者，则又是十分重要的（这是土壤界的一个永久性问题，因为人们只要深入一小步就会遇到这些概念）。为了满足更多的一般读者的需要，在正文之前增写了一章摘要，它可单独阅读。

我是在墨尔本大学进行植物营养中微量元素的理论和实验研究期间开始研究这一课题的。在我辞去该校农业化学系主任职务后，我写了一本名为《土壤中六种微量元素》的书，在该书中特别讨论了作为生命必需的六种金属如何被土壤所吸持。后来我被吸引到相反的方面，即这些金属含量过大，有危害植物的倾向时，土壤如何抑制植物吸收重金属。根据美国作物计划处DACP-73-73-CW 26的合同，这一摘要于1973年以打字稿发行。本书内容包括了摘要的大部分，但对污泥成分和若干工业化国家中污水农业应用时重金属影响的实验报告展开了进一步的讨论，这些是我在作为芝加哥鲍尔、谢弗和利尔公司的顾问时写的。

自从1972年我首次总结以来，有关这一课题的许多方面的工作有了很大进展，1975年10月在多伦多举行的有关环境中重金属的国际会议特别可作为证明。会议上发表的大约

ANB55/66

六十篇文章与本书内容相符,有些论文对后面正文 中 提出的一些问题给予了倾向性的回答;但本书 的 主要目的是概括和解释课题,而决非文献目录。

对于任何期望由这里获得多方面现成答 案 的读者,需要预先声明,虽然有些问题可以简单地给予回答,但大部分问题得不到具体的答案,因为大部分有争论的问题,包括土壤中缓慢变化的预测,仅设想了五年或十年之后 的 情况;然而,我希望读者能更广泛地理解本书所讨论的原理,就有可能作出更为明智的决策。

本书所表达的所有结论或观点都是 我个人的认识,但任何书籍都是集众人之大成,许多读者和同事提供了 对它的意见和评论。当我对许多同事怀有感激之情时,我特别感谢 R. L. Chaney 博士, L. H. P. Jones 博士,N. C. Uren 博士,以及 John Lear 先生的帮助; 特别感谢对本书的写作十分热心的 J. R. Sheaffer 博士;我也向为本书 许多章节的草稿打字的 Lee Cochran 致谢。

G. W. Leeper

目 录

前言	(1)
供一般读者用的摘要	(1)
第一章 导言	(11)
第二章 重金属的形态	(14)
2.1 土壤化学的核心	(14)
2.2 重金属的一般状况	(18)
2.3 重金属与污泥和土壤的反应	(19)
2.4 各种重金属元素迁移的机制	(34)
2.5 活性重金属的测定	(43)
2.6 自然界的重金属元素	(47)
第三章 植物与重金属的关系	(52)
3.1 植物之间的差异	(52)
3.2 颤颤作用	(55)
3.3 有关简单体系的资料	(56)
3.4 对锌的吸收和耐受性	(58)
3.5 对铜的吸收和耐受性	(60)
3.6 对镉的吸收和耐受性	(60)
3.7 对镍的吸收和耐受性	(65)
3.8 对铅的吸收和耐受性	(65)
第四章 农田施用含重金属的污泥	(67)
4.1 污泥的性质	(67)
4.2 农田大量施用污水和污泥	(73)
4.3 施用少量污泥种植作物：把污泥作为磷肥肥源	(92)
4.4 二级处理后灌溉水中的重金属元素	(93)
4.5 粮食作物中重金属元素的积累	(95)

4.6 控制技术	(98)
第五章 今后需要解决的两个问题.....	(111)
5.1 实践与理论	(111)
参考文献.....	(114)
综述和资料来源.....	(120)

供一般读者用的摘要

土壤几乎不溶解，否则它就不复存在了。就我们眼下的讨论而言，可以忽略其中百分之几的生物及其残留物；虽然它们在生命基本元素——氮、磷及其他物质——的循环中是重要的，但它仅为总体的一小部分。这里我们主要考虑 90% 或通常说来是 95% 的无机或矿物骨架，骨架包含不同孔径的孔隙，小孔可以保持水分，供给植物利用；大孔在雨后足以迅速地将水排出，并使空气能从地表进入其中。

世界土壤的主要矿物是石英，即二氧化硅 (SiO_2)，它是砂粒和粉砂的主要成分。石英的惰性很强，所以通常在进行植物生长营养栽培试验时作为固体介质。植物的许多必需元素以营养液方式添加，石英砂粒成了根生长的场所。石英会有极微量的溶解，以中性和无害的分子进入世界上所有的植物体。

但是，当我们谈到仅次于硅和氧的最丰富元素铝和铁时，我们事实上将此作为讨论重金属方面的主要议题的开始。铝是火成岩的结晶硅酸盐的主要元素，由它形成的典型世界土壤的风化粘土是我们最熟悉的高岭土，其含铝量为 21%。土壤中大量存在的铝，对大部分栽培作物具有毒性，确实亦有许多野生植物和栽培作物的某些种和品种能吸收大量的铝而不受其害；但是大部分作物只能忍受极少量的铝。这一差别的原因是由于铝仅在酸性环境下溶解，而耕作土壤通常为弱酸性、中性、到石灰性，故溶液中的铝含量可以忽略。为了减少酸性，农民早就发现一些土壤必须施用石灰，用比较现

代的术语来说，即保持 pH 5.5 以上¹⁾。这样做的理由之一，是保持溶解的铝量低于危险点，尽管这只是土壤的表观危险，但我们总算有了安全种植的第一个例子。我们能够进一步引伸我们的例子，因为人类可以决定在一些有问题的区域生活而仅种植忍受性强的植物。例如，早就发现土豆能耐酸，甚至于更宜于生长在酸性土壤中。人们亦已培育出能忍耐可溶性铝的许多小麦品种。有些植物发展了健康地生长在酸性土壤上的生理机构，甚至变成需要酸性环境。许多园林工人知道哪些品种无需施用石灰，其中对杜鹃花属可能了解得最为清楚。

上面已经提到铁是土壤的大量元素之一，其化学性质与铝相似，可补充的只有：在 pH 4 时很容易由溶液中将其除去，在中性土壤溶液中的量非常低。土壤中有关铁的老问题是植物如何成功地由根区内约含 10 吨铁的 1 英亩^{*}土壤中，去吸取它所必需的 100 克铁。这是一个没有一致答案的问题，它不仅是一个理论问题，而且在世界上的许多区域内是一个困难的实践问题，因为许多作物在缺铁时可能凋萎，而十万分之一的量即可能满足它的需要。对于上一段所提到的喜酸植物，要吸收到足够的铁显然特别困难。

关于矿质土壤中的主要成分就说这么多。下面让我们考虑两个较少但重要的金属，即钛和锰。在土壤中通常含有 1% 的氧化钛(TiO_2)，无论是在酸性、中性、或碱性土壤中，它都极难溶解，所以我们从营养或毒性角度进行讨论时，它都可以理所当然地予以忽略。但锰具有可变的化学性质。简单说来，在通气良好的中性或碱性土壤中，它以难溶的 MnO_2 存在；在排

1) pH 的标度范围是从强酸性 pH 0 或甚至于负值，通过中性，到强碱性 pH 14 或更大。世界土壤的绝大多数在 pH 4.5—9.5 之间，6.5—7.5 为中性，此范围向上由微碱性到强碱性；向下由微酸性到强酸性。

* 1 英亩 = 4.046856×10^3 米²。——译者注

水良好的酸性土壤和渍水的中性以及酸性土壤中，它以可溶性的锰离子而存在。通常含有 300 ppm 锰的土壤，当酸化或渍水时有可能释放出致毒量的锰，许多栽培作物受害的例子可资证明。但大部分地区达到此限量时，并未严重受害，人们成功地长期种植利用这些土地。与铝一样，不同品种和地域品系的作物，对锰的耐受性差异很大。与铁相仿但和铝不一样，所有植物都需要微量的锰。在一些中性土壤中，虽含有植物所需的上千倍的锰，但由于缺乏有效性锰而致使作物减产。

在所介绍的段落中，我们讨论了土壤中两种自然出现的重金属铁和锰，然而将钛列为第三则含量太低。在转到我们所讨论的中心议题，即通过污物将重金属添加到土壤之前，还需讨论土壤中另外一种大量元素钡，它在土壤中的含量往往可达 0.1%。我们以后将考虑重金属对作物可能造成的危害，而在自然界中很少或简直没有钡危害的记录。但钡有其不良的影响，它能在植物的可食部分大量累积，从而危害或杀死动物或人等消费者。钡是普通的杀鼠药，对人也有毒，其致死剂量为四分之三克。大部分的食用作物仅含有百万分之几的钡，是十分安全的；然而，巴西坚果能富集钡，曾有报道其可食部分含有 0.5% (5000 ppm) 的钡。这种罕见的集钡作物的存在突出了这样一个事实，即人类已生活在他的土地上几百万年而没有被这种致命的元素所危害。

继上述介绍之后，现在我们可以考虑随着固体和液体废物而被添加到土壤中的重金属。虽然已知元素的一半以上被人们称为“重金属”，它们具有类似于铁的金属特性和比重，但在这里讨论的仅是其中的十二种元素。这些元素为工业部门所使用，并以土壤正常含量的两倍或多倍被排放。这十二种元素按字母顺序排列为：镉、铬、钴、铜、铁、铅、锰、汞、钼、镍、锡和锌¹⁾。在这十二种元素中，通常特别注意的有四种。

必须强调的是，不管土壤是否被污染，所有土壤中全部金属元素含量都很低。在以往的岁月中，人们伴随着它们而生活，事实上，为了健康，人们始终需要少量的此类元素，这表明它们必须广泛地分布才行。这问题不同于加入新的人工合成物，例如滴滴涕(DDT)，金属的加入仅不过是已经存在元素的数量的增加。土壤和植物具有吸收原先的数量但不中毒的机制，是否存在使此补偿机制失效的转折点呢？

现在我们详细说明如下几点：第一，添加铁和锰不会造成问题，因为这两种元素早已存在于土壤中，而且比随废物添加到土壤中的量要大得多。如果添加的锰由于溶解度增加而出现问题，那么同样条件下固有的锰必然也有同样的问题。所以，我们讨论的所谓“外来的”金属显然可局限于其余十种。

第二，进入土壤的一些金属以不活动或转化为不活动的形态存在，它们既不能进入溶液，亦不参与生物循环。这对铬来说特别明显，它形成难溶的氧化物 Cr_2O_3 。添加到土壤中的铅和汞在植物吸收和排水中同样未显示增加的迹象。然而，汞量不增加的状况将使熟知汞排放到湖泊和河口湾而危害水生生物的读者感到惊奇。可是，土壤的情况是与水大不相同的，在水中，汞可以附在极细的悬浮粒上，与海水接触时，悬浮颗粒可被溶解。但以污泥施入土壤中时，汞就地沉淀而被固定，所以它根本不为根所吸收。它和镉的毒性不同，并不进入食物链。铅通过空气污染极易危害生物体，但它并不由土壤进入植物的可食部分。锡(土壤化学性质并不如铅那么清楚)

1) 另一些可能随污水进入土壤的元素包括硼、砷和硒，它们不是金属，与锌及其有关的元素相比，它们在土壤中的化学行为有很大的差异，因而不予讨论。这里仅讨论其中的硼，有许多关于土壤和灌溉水中过量硼的报道，和多种经济作物耐硼性的资料。

也未证明能进入循环。上述四种元素在土壤中的表现与钛相同。我们也同意从讨论中删去钴，因为尽管它的毒性和镍一样大，但它在废物中的含量要低得多。

钼曾列入第一个全一览表中，但除了顺便提一提外，并不需要进行更多的讨论。已知少数土壤中进入草原植物体的钼足以危害家畜，但无人知晓来自污水的钼会达到这种毒性。由污水添加的钼量如此之少，几乎可不予考虑。

现在尚余锌、铜、镍和镉四种元素，必须对它们逐一进行讨论。曾有施用污泥时锌、铜和镍毒害某些作物的报道；而镉在一些植物体中能大量累积和达到危害消费者的程度。不管是以溶液或以污泥施用，所有这些金属均与土壤紧紧结合而长期地保留在土壤中，只有极少部分进入排水系统（指一般的土壤，而不是砂土）。同时，尽管它们被牢固吸持，但仍能被根吸收并进入植物的上部，其吸收量大于对照土壤。这种吸收量可能很大，它取决于作物、土壤类型、污泥或溶液的成分。等量相比，镍的毒性比锌要大得多；但另一方面，它在污泥中含有的量通常比锌要低得多。

以含有 3000 ppm 锌的污泥为例来说明所涉及的总量，每英亩施用 40 吨这样的污泥将在土壤中添加八分之一吨锌，或在表土中添加 120 ppm 的锌，即土壤通常的自然背景值的一半。（通常引用锌作为例证，因为它是污泥中主要的“外来金属”）。

三个相关联的实体——植物、土壤、污泥——可依次进行讨论。首先，不同的植物种吸收每种金属的能力差异很大，而且不仅是种有差异，也有品种的差异，因此人们有可能从敏感植物种内找到耐受性强的杂交种。大部分牧草和谷类作物能忍受重金属，而叶菜类，特别是甜菜则容易受到损害。

其次，土壤在两方面有差别，一是胶体含量（我们可以规

定粒径小于五分之一微米或 0.0002 毫米的颗粒为胶体),二是 pH。重金属被土壤固定的整个机制还不太清楚,尚有争议,但至少对土壤固定这一点是一致的。有机胶体(“腐殖质”)固定重金属的能力可以比相同百分含量的粘土(即无机胶体)大四倍。固定作用与 pH 有关,由 pH 6 向上,其固定作用明显增加,因此酸性土壤比接近中性的土壤受损害的危险性要大得多。

第三,污泥本身使混入的重金属活性减少的原因有二,一是它含有的有机成分的作用;二是美国污泥中通常含有干重的 2—3% 的无机磷的作用。磷与重金属在植物体内的颉颃作用,超过在土壤内的作用。

重金属随废弃物在土壤中大量施用的资料表明它可能来自连续多年施用或一次大量施入。问题是这两种处理方式将得到相似或相反的结果,从而促使我们回到争论的焦点,即什么是固定机制?

简单说来,由于土壤中胶体组分的作用,它是一种万能沉淀剂。刚进入土壤的重金属可能结合得不牢,大部分会略有移动,从而进入植物体并造成危害。但在添加到土壤中的数天或数月后,它似乎会重新组合成比较稳定和难溶的形式。虽然能对基本上难溶和易溶形态作出具体的描述,但这种说明对我们并没有多大帮助;因为我们的问题是什 么样的速度重新组合,这是一个不能从理论上回答的问题,而在实践中可能得到矛盾的回答。长期以来,我们知道 施用少量的锌(2—3 磅*/英亩)在几天之内即可从循环中消失,但如果添加 200—2000 磅/英亩,情况就不是这样。随污泥施入土壤的锌,在随后的几年中有两个相反的影响:一方面污泥中能固定锌的有机成分被微生物的氧化所破坏;另一方面,锌的化合物和土壤的

* 1 磅 = 0.453592 公斤。——译者注

其它成分重新组合使溶解度降低。在这种复杂的情况下，有争议的问题之一是，这种保护作用有多少归功于土壤，有多少归功于污泥。若污泥一直保持不变，它可能非常有效，但它会被氧化掉，3—4年内将丧失一半，也就是说它的保护作用将减半。

一般说来，锌和镉在土壤中保持易溶状态的时间比铜和镍长，因此在土壤施用污泥时必须特别注意。

所有城市污水灌溉农场的部分或全部实验均表明，以污水或污泥形式带来的锌、铜或镍等重金属都曾对蔬菜造成直接危害，亦曾注意到锌与锰可能还有铜的颉颃作用所造成的间接危害，这种颉颃作用在田间容易处理，只要施用石灰往往可成功地克服这种间接的危害。

曾经报道过一些用于计算敏感作物的重金属安全限量的公式，其中之一见美国环境保护局刊于 PL 92:500 的公式，今引述表 1，所分析的两种土壤性质 pH 和阳离子交换容量 (CEC) 是土壤保持力的常规尺度。

表 1 表明三种土壤中锌容纳的量：第一种为一般土壤；第二种土壤含大量粘粒，故特别适合于我们现在的目的；第三种为砂土。每种土壤的中间一行数值，即 pH 6.5 为环境保护局建议的上限，上下各项减半个 pH 值是我自己建议的，其理论和实践的依据本书还会提到，所有数据都十分完整，以保证精确度。这里应当提醒读者的是，每降低半个 pH 单位意味着其酸度增加 3.16 倍。

表 1 所列的两种性质，即 pH 和 CEC，可部分地被农业生产所控制。传统的农业实践，如施用石灰，能提高 pH；CEC 主要取决于土壤中砂粒和粘粒的比例，通过增加有机质含量能使 CEC 增加，每增加 1% 的有机质能使 CEC 增加 2—4%。这也是来自农业实践的材料。

表 1 三种土壤、三个 pH 值时对敏感作物建议的锌的安全限量

土壤质地	阳离子交换量(CEC)	pH	锌占 CEC的 安全百分 数	添加的锌, 磅/英亩, 7 英寸*深 (安全水平)	相当于含 3000 ppm 锌的污泥 (吨)	灌溉的年数 (1ppm 锌, 每 年灌水 60 英寸)
中等	15	6.0	5	490	85	35
		6.5	10	980	165	65
		7.0	20	1960	330	135
	30	6.0	5	980	165	65
		6.5	10	1960	330	135
		7.0	20	3920	655	265
粘土	3	6.0	5	100	17	7
		6.5	10	200	33	14
		7.0	20	390	65	27

* 1 英寸=0.0254 米。——译者注

表 1 过分简化了一种重要的情况, 即锌通常为污泥的主要重金属, 因而它是讨论的理想出发点。不过有些污泥也含有相当多的铜和镍。有人提出过估算毒性大于锌的某些金属的附加危险计算公式, 这些公式依赖于测得的铜和镍的任意数量(讨论见本书), 它们显然将导致比表 1 中所列为低的耐受值; 但以后所引的实例将证明, 即使大大超过由公式推算的耐受值, 对许多主要作物没有出现任何的危害症状(这些作物比叶菜类有更强的抗性), 田间排水也无任何污染。

对镉要特别重视, 因为它将累积于作物中, 虽对作物本身并没有任何明显的危害, 而其量可能已达到对消费者致毒的程度。在我们讨论过的元素中, 只有钼与此相似(然而, 我们也可看到自然界存在的钡也是值得注意的一个例子)。可以想象铜会累积到对食草的反刍动物危害的程度, 但在用污泥处理的地方似乎并不如此。在澳大利亚墨尔本施用污泥的牧场上, 每英亩累积一百多磅的铜, 但那里的食草家畜却有轻微的缺铜现象。

无论是短寿命的家畜或人类，或者长寿命的动物都一样，至今仍无统一的镉的食品或饲料安全限量（镉随年龄增长在器官中累积）。而且由于其它元素在动物体内对镉有颉颃作用，以及对已发表的有些数据有疑问，使镉的问题更为复杂。自然界中许多植物分析表明其镉含量以干重计大约为0.5 ppm，此数值恰是一些作者所报道的人类食品的容许上限。

许多城市污泥含镉以干重计约为100 ppm。施用10吨这样的污泥，使1英亩7英寸深的土壤中镉达到1 ppm，这是一般土壤含镉量的3—10倍。已经发现生长在施用含镉污泥土地上的作物叶含镉10—20 ppm，为了防止这种土地上的镉进入食物，唯一可靠的办法是只种植镉不能进入其籽粒的谷类作物（大部分如此），然后将叶子还入土壤。

读者可能推断，人们的第一目标应是减少污泥中的重金属含量，但从后面所引用的一些例子可看到，高含量是不可避免的。这不是争论的焦点。本书探讨的是重金属对土壤的影响——不管以污泥、污水或城市庭园中的堆肥形式施用，有些例子是金属含量很高的污泥，不过它们已施用很多年了。人们可以期望今后进一步改进和减少金属的含量，但问题的核心是工业社会将继续利用铜和锌，特别是家庭也将如产业部门那样广泛地使用这些金属。

作为废物处理方式，把污水或污泥简单地施入土地会造成麻烦，可以这样设想，施用的重金属将与土壤混合，并不再移动。这与其它两种废弃方式，即排放到大气（通过焚烧）和水中相比，要好一些，因为后两种方式会增加有毒金属的环境含量。而当将污泥施用于土壤中时并不总是完全有害，因为同时可以补充一些大量营养元素，而且可以设想在开始时它能为都市农场带来收益，它可以给农业带来多方面的好处。一

种好处是可以用尽有机氮并使其在生长的植物中再循环。不过在这种情况下施用的污泥很多，因而重金属的加入量也很大；而且在所有这些情况下，加入的磷异常多，可能为作物最高产量所需磷的许多倍。基于磷而不是氮再循环的设想，污泥的施用量只能限于作物一季需磷的数量，这意味着将金属的添加量减少到先前所说的五十分之一或百分之一；换句话说，其铺开的面积将为原来的五十或一百倍。这就大大延长了对未来的估算。重金属仍将累积于表土中，但在几十年间仅仅锌和镉仍保持活性，并进入食品链，其中仅镉有严重的危险性。现在我们清楚地认识到了上述金属的毒性，可以预期，随污泥添加的重金属量将逐步减少，而且我们将进一步弄清可食部分不吸收这些有毒金属的某些作物品种。

还应考虑使重金属增加的污水灌溉，它使营养物质重新利用，并且常常供应植物所需要的过量的水。污水中重金属含量大约 0.5 ppm 的铜和镍，1 ppm 的锌，报道的镉量太低，以致难于给出一个确切的数值。这些数值夸大了重金属的危险性，因为在废液中的重金属含量通常大大低于这些数值，而且可以预期将来还会进一步降低。但如果 我们采用这些数据，参照表 1 所列之数值，将这些锌通过灌溉水加到 CEC 小于 3 毫克当量/100 克的砂土中，则锌量将太高，以致既能达到危害作物的量，又能毫无阻挡地通过土壤进入田间排水。

最后一段我们转到围绕这一课题需要注意但有疑问的主题上，重要的是决定土壤容量为重金属固有含量的 3—5 倍。至今，大部分的土壤能够负担这一容量而没有任何严重的不良后果，只是有时需要施用石灰中和土壤，使其接近中性。