

土壤污染与防治

杨景辉 编著

科学出版社

土壤污染与防治

杨景辉 编著

科学出版社

1995

(京)新登字 092 号

内 容 简 介

本书全面系统地介绍了重金属和其他有毒元素对土壤的污染与防治,综述了污水污泥中的有害成分、农用化学品、酸性沉降物和放射性物质对土壤的污染,以及施肥不当或过量施肥对土壤、植物及环境的污染与防治。本书还详尽地阐述和讨论了污染物的来源、化学形态、迁移转化和对植物的毒性及其对农作物产量和品质的影响。最后分析探讨了土壤污染物的环境质量基准和标准。

本书可供从事环境保护、土壤、农林科学工作者以及高等院校有关师生参考。

土壤污染与防治

杨景辉 编著

责任编辑 陈培林

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100717

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

1995 年 10 月第 一 版 开本: 787×1092 1/16

1995 年 10 月第一次印刷 印张: 28 1/4

印数: 1-570 字数: 654 000

ISBN 7-03-004715-X/S·153

定价: 48.00 元

序

土壤是人类赖以生存的最重要的自然资源之一。其自然形成过程是极为缓慢的,一般是以每百年 0.5—2cm 土层厚度的速率进行;考虑到与土壤形成过程同时存在的自然侵蚀过程,形成厚度为 18—25cm 的耕层土壤,约需 2000—8500 年之久。土壤资源一旦由于污染或其他人为干扰而遭到破坏,则将很难在较短的时间里恢复,因此保护土壤资源成为环境保护工作的一项重要内容。

我国人口占全球人口的 1/5,然而却只拥有全世界 7% 的耕地,人均耕地面积仅为世界人均耕地面积的 1/4,而且可开垦的后备耕地资源严重不足。近年来,随着城市化和工业化进程加快,我国土地资源迅速锐减。据报道,1993 年全国耕地面积减少 3.227×10^5 ha,相当于青海省的耕地总面积。除此之外,我国有限的土壤资源还面临着生态环境不断恶化的影响,水土流失和土地沙化的面积仍在扩大,分别多达 3.67×10^6 km² 和 1.533×10^6 km²。由于各种人为因素而废弃的土地累计超过两亿亩,其中由于矿山开采、烧制砖瓦和固体废弃物堆占而废弃的土地多达 3.3×10^6 ha。

随着三废排放量增加和农业化学化,我国农业环境质量因污染而受到日益严重的威胁。土壤作为农业生产要素已成为多种污染物的受纳体,受到了直接和持久的危害。污染物对土壤的污染可概况为:重金属污染、农业化学品污染、污水污泥和垃圾污染、酸沉降污染、放射性污染等方面。当前我国受污染农田面积已多达 3 亿亩。如不及时采取科学的有效管理措施和防治措施,受污染农田面积将势必进一步扩大。

考虑到我国人口众多、耕地资源严重不足的基本国情,以及土壤资源再生能力极低的特点,我们一定要寸土必争,珍惜和保护我们赖以生存的每一寸土壤。

国家环境保护局十分关注土壤资源保护和土壤污染防治工作,在“六五”和“七五”期间开展了全国范围的土壤背景值调查和土壤环境容量研究,组织编制了《土壤环境质量标准》;并在农村环境综合整治试点和考核中,纳入了相应的土壤环境容量指标,取得了大量的研究成果和实践经验。与此同时,组织了一定力量开展了国外文献调研,以期借鉴国外该领域的有关法规、标准及研究成果和经验。

本书编著者长期从事环境科学和土壤学文献研究工作,具有坚实的基础理论知识,熟练掌握俄、英、日文,曾经承担过多项有关的文献研究课题,并发表和出版了 20 余篇综述和多部译著。《土壤污染与防治》是编著者历时数年,汇集、编译和分析研究了国内外在该领域的重要文献编著的,具有很高的参考价值。

本书着重就重金属和其他有毒元素、污水污泥中的有害成分、农用化学品、酸性沉降物以及放射性物质对土壤的污染与其防治进行了综述。详尽地阐述和讨论了污染物的来源、化学形态、迁移转化、植物毒性及其对作物产量和品质的影响。并以相当大的篇幅结合国内的研究成果和实际条件,对日本、前苏联、欧美国家防治土壤污染的理论 and 实践做了较为深入的论证。

此外,编著者还较全面地分析探讨了确定土壤污染物环境质量基准的方法论,着重论

述了前苏联科学家确定土壤污染物环境质量基准的理论依据和方法论,介绍了我国、欧美国家、前苏联和日本在土壤环境质量基准研究方面取得的主要研究成果以及我国和一些发达国家制定的灌溉水质标准和污泥施用标准,并指出了土壤环境质量基准研究和标准制定方面存在的问题。这部分内容对于我国环境标准体系的研究和完善将起到积极的推动作用。

笔者认为,本书是我国迄今为止最为详尽、全面阐述土壤污染与防治这一重要环境保护问题的一部专著。本书不仅为广大从事土壤环境保护的科研人员提供了系统的文献信息,也为环境监测、环境管理、环境质量评价、环境标准制订提供了大量的科学依据,同时还将对农、林、牧、渔业等相关学科的发展起到推动作用。

借本书出版之机,笔者愿向编著者表示衷心的祝贺,祝贺编著者数年来辛勤笔耕的成果正式与读者见面,并祝愿他在今后的文献研究中取得更大的成绩。

国家环境保护局科学技术标准司 尹 改

绪 论

土壤从其本性、地位和作用来看,构成为生物圈的一个极重要的组分,是生物界和非生物界相互作用的产物,是生物群聚、生物能、代谢和分解产物富集的专门场所。

生物(植物、动物和微生物)和土壤在复杂的生态系统(前苏联学者称为生物地理群落)中相互渗透、相互制约,这些系统随自然地理环境的动力学性质和物理性质而改变。

这些系统的最显著差异见于从赤道到极地、从高山到海平面、从湿润区到荒漠区的种种方面。

在生物圈内生态系统(生物-土壤系统)执行着决定生命存在的极为重要的功能。这些功能是:①不间断的光合过程,太阳能的累积、转化和再分配;②维持氧、氢、碳、氮、磷、硫、钙、镁、钾、铜、锌、钴、碘等对生物化学过程特别重要的化学元素的全球循环。这些功能是由生物-土壤系统通过形成植物性有机物的途径实现的,植物性有机物由食草动物消费,食草动物又为寄生生物、食肉动物、食腐生物以及土壤无脊椎动物和微生物食用,由此形成复杂的食物链网。

土壤是生物群落的产物,同时也是反映其历史和特性的一面镜子。在土壤形成过程的几千年间,土壤中积累着由活的和死去的有机体提供的能量和物质,其中包括构成肥力主要要素的腐殖质和次生矿物。

因此,有机物质的累积、转化、分解和矿化,生物对能量的累积和再分配,化学元素的选择吸收及其在土壤和水中的富集,是生物-土壤系统的基本功能。

土壤和生物还共同完成其他一些重要的功能,这些功能构成物质生物循环的某些环节。例如,土壤和植物吸收大气降水,从而在地球上的淡水循环、地面径流的形成、水体化学组成的变化中扮演一个重要的角色。土壤又是多种微生物的生存环境。

最后,土壤和微生物对污染物共同执行着通用的生物吸附器、净化器和中和器的作用,它们几乎可使所有的有机废弃物矿化。在生物圈内正是依赖土壤的这种功能在人类历史的漫长时期里对有机废弃物进行着自然净化作用。可见,土壤-生物生态系统是生物圈生产力形成和稳定中最重要的因素。

但是在最近 100 年的人类历史中,工农业和交通的迅猛发展以及城市化的规模不断扩展,加速了土壤-植物-动物系统正常功能的破坏。

全世界的土壤资源在数量和质量上都是有限的。当前约有 70% 的土壤需要改善和改良。但是在最近 100 年期间农田面积显著缩小,从而使土壤资源问题变得更加尖锐。如果考虑到土壤不仅限于用作农林业的生产手段,而且还在氧和二氧化碳的世界范围的平衡、清洁水贮量的保持和湖泊淤浅的防止中产生重大作用,则应对作为生物圈的最重要组成部分的土壤的保护给予特殊的注意。

从生态学角度去了解土壤全球作用的这种新观点是在最近 30 年间出现的。在人类历史中已经丧失了约 20 亿公顷的土地,这个事实说明土壤遭受了大面积的破坏、退化和污染。因此,土壤污染与防治问题的研究和成功的解决,对全世界粮食和植物性原料的生产、

高生产力土地面积的直接或间接缩小的防止,特别是生物圈的正常功能的保持,都具有重大的意义。

从生态学观点来看,土壤污染意味着能够引起土壤正常功能遭到破坏的任何干扰,可表现为土壤的物理破坏、化学破坏和生物学破坏或土壤肥力降低,所有这些都将导致生物量的质量和数量下降。

由于篇幅所限,本书仅限于探讨土壤的化学破坏或化学污染,着重于探讨重金属和农业化学品对土壤的污染和防治,对污灌和施用污泥所造成的土壤污染及其防治措施也作了较全面的阐述。考虑到酸性沉降物对陆地生态系统和水生生态系统的威胁日趋严重,也以独立的一章专门论述了酸性沉降物对土壤的污染。最后以较大的篇幅详细地讨论了确定土壤污染物环境质量基准的方法论,概括地介绍了我国以及欧美国家和前苏联^①在制定土壤环境质量标准、灌溉水质标准和防泥施用标准等方面已取得的主要研究成果。

本书的出版得到了国家环境保护局南京环境科学研究所高振宁所长和钱谊副所长的大力支持。借此机会,我诚挚地向他们表示深深的敬意和由衷的感谢。

编著者

1995年1月20日

^① 本书引用资料广泛且许多内容系过去文献综述。为便于读者查阅和核对原文,以下在引用和论述前苏联、联邦德国等国的资料时,原国名均不作改变。

目 录

序	
绪论	
第一章	重金属和其他有毒元素对土壤的污染 (1)
一、	土壤重金属和其他有毒元素的来源..... (2)
(一)	来自大气的重金属和其他有毒元素..... (2)
(二)	来自矿质肥料的重金属和其他有毒元素..... (4)
(三)	随农药进入土壤的重金属和其他有毒元素..... (7)
(四)	随污水、污泥和垃圾进入土壤的重金属和其他有毒元素..... (7)
(五)	随工业废弃物进入土壤的重金属和其他有毒元素..... (11)
二、	土壤中重金属和其他有毒元素的化学形态..... (12)
三、	土壤中重金属和其他有毒元素的迁移..... (20)
四、	影响重金属和其他有毒元素对植物可给性的土壤因素..... (21)
五、	重金属和其他有毒元素对土壤微生物和生化过程的影响..... (30)
六、	土壤中重金属和其他有毒元素的植物毒性及其对作物产量的影响..... (44)
七、	重金属和其他有毒元素污染对农产品质量的影响..... (102)
八、	降低土壤重金属和其他有毒元素对植物毒性的方法..... (130)
九、	土壤中重金属和其他有毒元素浓度的稀释和去除..... (150)
十、	受重金属和其他有毒元素污染的土壤上的作物栽培..... (161)
第二章	污水对土壤的污染 (167)
一、	我国污水灌溉的现状和存在的问题..... (167)
二、	供灌溉用污水的性质和污水成分在土壤中的去向..... (168)
三、	农田污灌对污水成分的净化效率与地下水被污染的可能性..... (181)
四、	作物对污灌的反应..... (184)
五、	污水资源化 and 生态处理系统..... (191)
第三章	污水污泥对土壤的污染 (200)
一、	污水污泥的物理、化学和生物学特性..... (200)
二、	污水污泥的处置方法..... (203)
三、	施用污水污泥的长期效应..... (205)
四、	施用污水污泥对土壤-植物系统和地下水可能产生的污染及其预防..... (220)
五、	施用污水污泥对农产品质量的影响..... (225)
六、	污泥施用场地和施用方法的选择及施用设计..... (228)
七、	污水污泥农业利用的准则..... (233)
第四章	施肥不当或过量施肥对土壤、植物和环境的污染 (235)

一、施肥不当或过量施肥对自然水体富营养化和质量的影响	(235)
二、肥料和土壤中硝酸盐对地下水的污染	(239)
三、肥料氮和土壤氮向大气散失及其对生物圈的不良影响	(260)
四、化肥对土壤肥力和性质可能产生的消极影响	(266)
五、施用化肥对土壤和生物卫生状况的影响	(270)
六、施用化肥对农产品质量的影响	(276)
七、防止化肥污染的措施	(280)
第五章 农药对土壤的污染	(289)
一、一般概念	(289)
二、农药分类与性质	(290)
三、农药在土壤中的行为	(292)
四、农药在土壤中的降解	(298)
五、土壤中残留农药的稳定性	(300)
六、农药对土壤微生物和生化过程的影响	(303)
七、残留农药由土壤向植物和动物组织的转移及其对农产品质量的影响	(308)
八、从土壤和作物去除残留农药的途径	(315)
九、进入土壤中的农药对生态环境的安全性评价	(318)
十、植物病虫害的综合防治是防止土壤和作物受农药污染的根本措施	(319)
第六章 酸性沉降物对土壤的影响	(321)
一、酸性沉降物从大气向地面的输入	(321)
二、酸性沉降物对森林生态系内元素循环的影响	(322)
三、酸性沉降物进入土壤后的迁移转化	(325)
四、酸性沉降物对盐基离子和其他金属阳离子淋溶的影响	(328)
五、酸性沉降物对土壤酸化的影响	(332)
六、酸性沉降物对土壤微生物过程的影响	(333)
七、土壤酸化的生态效应	(334)
八、陆地生态系统对酸和氮沉降的临界负荷	(336)
九、土壤酸化敏感性的分级与分区图的编制	(337)
第七章 其他类型的土壤污染	(343)
一、垃圾的农业利用及其对土壤的污染	(343)
二、氟对土壤的污染	(347)
三、放射性物质对土壤的污染	(351)
四、苯并(a)芘对土壤的污染	(353)
五、病原菌与土壤污染	(356)
第八章 土壤污染物的环境质量基准和标准	(360)
一、确定土壤污染物的环境质量基准的方法论	(361)
(一) 确定土壤污染物的环境质量基准的土壤地球化学准则(自然生态效	

应准则)	(363)
(二) 确定土壤污染物的环境质量基准的卫生效应准则	(369)
(三) 确定土壤污染物的环境质量基准的生态效应准则	(372)
(四) 确定土壤污染物的环境质量基准的环境效应准则	(376)
(五) 土壤污染的阶段论与土壤环境质量基准的确定	(378)
(六) 确定土壤污染物的环境质量基准当中需要考虑的一些问题	(382)
二、几种主要土壤污染物的环境质量基准和标准	(384)
(一) 重金属和其他有毒元素的土壤环境质量基准和标准	(384)
(二) 农药的土壤环境质量基准和标准	(409)
三、灌溉水质标准	(415)
四、污泥施用标准	(426)
主要参考文献	(437)

第一章 重金属和其他有毒元素对土壤的污染

许多“重要的”和“有毒的”元素一度曾因难以测定而被称为“痕量元素”。“痕量元素”通常是指少量存在于土壤和植物中的元素,但并不包含其在生物体内所起生理作用的任何涵义。已知的这类元素中有相当数目对植物营养是很重要的,因而农学家更常用“微量元素”这样的术语称呼这类元素。环境学家把原子量在 40 以上的金属称为“重金属”,其中有很多属于对植物营养有重要作用的微量元素。这类元素的生理功能取决于它们的浓度。低浓度时可能是生物生存所必需的元素,或者只是被动吸收,而不产生生理功能;但在高浓度时,有时就对生物产生毒害作用,因而常常被视为“有毒”元素。有些重金属在土壤中含量极高,例如铁,在大多数土壤中都含有,在地壳组成中仅次于氧(46.6%)、硅(27.7%)、铝(8.1%),而占第四位(5%)。但其有效态含量常常很低,以致很多土壤上都存在植物缺铁问题。

对植物生长起重要作用的微量元素有 Cu(铜)、Zn(锌)、Fe(铁)、Mn(锰)、Mo(钼)、Co(钴)、Na(钠)、B(硼)、Cl(氯),可能还有 V(钒)和 Ni(镍)。据报道,某些稀土元素可能刺激作物生长。维持动物健康所必需的元素是 Cu、Zn、Fe、Mn、Co、Cr(铬)、Sn(锡)、Si(硅)、Ni、Na、Cl、I(碘)和 Se(硒)。

所有微量元素只要其可给态浓度超过一定界限,就会对植物产生不利影响。有些重金属如汞、铅、镉看来对植物和动物都不重要,但是很低浓度的这些重金属就会危及人体健康。

汽车排放尾气,施用污水污泥,污水灌溉,施用工矿业废弃物,施用磷肥和某些农药,都可能导致土壤中重金属浓度提高。

只要重金属与土壤组成成分牢固地结合在一起,不易为植物吸收利用,则其对土壤和环境的不良影响就不会很大。但是如果土壤条件允许重金属进入土壤溶液,就会产生土壤被污染的直接危险,出现重金属进入植物体以及食用植物的人和动物机体的可能性。此外,重金属由于施用污水污泥而可能成为植物和水体污染物。土壤和植物被污染的危险性依植物种,土壤中化合物形态,对重金属影响产生拮抗作用的元素以及能与重金属形成络合物的物质的有无、吸附和解吸过程、土壤中可给态金属量、土壤气候条件等而有不同。因此,重金属的不利影响实质上决定于其活动性,亦即其可溶性。

在日本水俣县 1950 年发生了引起全社会关注的令人不安的汞中毒的环境事件,进入 60 年代又在富山县和其他居民区发生了镉中毒的环境事件。镉中毒在当地称为骨痛病,这种公害病是由于人们吃了用含镉矿山水灌溉的水稻而产生的。

因此,世界上很多国家都开始就土壤重金属污染问题展开了多方面研究,并取得了进一步发展。

据估计,有史以来生产的 Cd、Cu、Pb、Ni 和 Zn 的数量相应为 0.5, 307, 241, 17 和 250 ($\times 10^9$)kg。这些金属通过大气扩散的总量估计分别为 0.32, 2.2, 20, 1.0 和 14 ($\times 10^9$)kg。

加上废水和废弃物直接沉积而进入水体和土壤中的数量,其数值就更大。

下面首先介绍一下土壤重金属和其他有毒元素(不包括氟)的来源。

一、土壤重金属和其他有毒元素的来源

(一) 来自大气的重金属和其他有毒元素

大气对土壤中各种元素的含量具有明显的影响。人们早已熟知,在海洋气候条件下土壤中发现有大气从海水携带来的元素如碘。通过化学工业、重工业和原子工业烟囱排放到大气中的元素对环境具有显著的影响。而且这种影响可以扩展到距排放源数十公里以外的地方。

除汞外,重金属基本上是以气溶胶的形态进入大气。在化学污染方面,重金属的作用是极其巨大的。落在土壤表面的沉降物中可能会有 Pb(铅)、Cd(镉)、As(砷)、Hg(汞)、Cr、Ni、Zn 和其他元素。例如,在比利时每年从大气进入土壤的重金属量(g/ha): Pb250, Cd19、As15、Co(钴)54、Zn3750。气溶胶中重金属组成和含量决定于工业企业和能源企业的专业性质。与人类活动相联系的主要大气污染源为:热电站和其他电站(27%),黑色冶金企业(24.3%),石油开采和加工企业(15.5%),运输(13.1%),有色冶金企业(10.5%),以及建筑材料开采和生产企业(8.1%)。例如,重工业和有色冶金企业可使大气受 Cu、Zn、Mn、Pb、Co 和其他金属化合物污染。现将前苏联居住区和工业区空气中这些污染物的最大允许浓度列入表 1-1(Алексеев,1987)。

表 1-1 居住区和工业区大气中重金属和砷的最大允许浓度¹⁾(mg/m³)

元素(物质)	居 住 区		工业区	危险等级 ²⁾
	最大一次值	月平均	最大一次值	
V(五氧化物)	—	0.002	0.03	1
Co(金属钴)	—	0.001	0.17	1
Mn 及其化合物 (换算为 MnO ₂)	—	0.01	0.1	2
Cu(氧化物)	—	0.002	—	2
As(无机化合物,除 H ₃ As 外 均换算为 As)	—	0.003	—	2
Ni(氧化物)	—	0.001	0.17	2
Hg(金属汞)	—	0.0003	0.003	1
Pb 及其化合物(除四乙基 铅外均换算为 Pb)	—	0.0003	0.003	1
硫化铝	—	0.0017	—	1
Cr ⁶⁺ (换算为 CrO ₃)	0.0015	0.0015	—	1
Zn(氧化物)	—	0.05	2	3

1) 本表引用的最大允许浓度是由苏联卫生部制定的(文件号 No. 1892—78)

2) 有害化学物质的危险性分四级:极危险(1),高度危险(2),中等危险(3),轻度危险(4)

在煤、石油和油页岩燃烧时,这些类型燃料中含有的金属元素便随烟尘进入大气。据 Lisk(1972)报道,煤含 Ce(铈)、Cr、Pb、Hg、Ag(银)、Sn、Ti(钛)、U(铀)、Ra(镭)等金属。石油中可能含有相当量的 Hg(0.02—30mg/kg)。自然,煤和油页岩燃烧时金属主要残留在灰中,汞则属例外,它很容易挥发。但是部分悬浮颗粒和挥发了的金属随热空气通过烟

囱排入大气。污染物依其粒径大小而沉降在距污染源不同距离的土壤表面上。例如,占排放到大气中的总量的10—30%分布在距工业企业十几公里的距离。在这种情况下植物遭受复合污染,一种污染来自气溶胶和粉尘在叶面上的直接沉降,另一种污染来自根对土壤中长期来自大气的重金属的吸收。

根据 Гарман(1985)的资料,黑色和有色冶金企业排放的大部分重金属(95%以上)以工业粉尘的形式进入土壤。其中的水溶性金属化合物一般仅占千分之几,很少达到百分之几。在锌冶炼厂产生的排放物中水溶性锌、铜、铅、镉化合物的数量要比黑色冶金工厂的排放物中的大几倍(表1-2)。

表1-2 经大气进入土壤的粉尘和化学元素(Гарман,1985)

距企业的距离	调查对象	含量,1L 或 1kg 中的 mg 数				
		Fe	Cu	Zn	Pb	Co
>50km	雪水	1.3	0.007	0.057	0.008	0.0003
	雪水过滤后的残渣	47100	20	1500	220	12
	过滤后的雪水	0.010	0.007	0.016	0.002	痕迹
距黑色冶金联合工厂 1km	雪水	567.2	0.43	5.8	0.49	0.027
	雪水过滤后的残渣	297.0	0.22	3.0	0.25	0.014
	过滤后的雪水	0.051	0.013	0.019	0.006	0.001
距炼锌工厂 1.2km	雪水	14.9	0.41	15.4	0.39	0.136
	雪水过滤后的残渣	47.6	1.40	49.8	1.30	0.415
	过滤后的雪水	0.004	0.007	0.92	0.012	0.002

大型水电站对环境造成的污染最为严重。例如,根据设计,在坎斯克-阿钦斯克燃料-能源联合企业的热电站排放物中,每年含微量元素多达300—3600t(Израэль等,1981)。

每年燃煤排放的 Hg、U、Cd、Yb 和 Zr、Sn 分别为参与生物地球化学循环的数量的8700,60,40,10和3—4倍(Глазовская,1981)。根据 Lantzy 和 Mackensie(1979),使大气遭受污染的10%的 Ce、Co、Mn、Mo、Se、Ti、Fe、Pb、Ag;50%的 Cr、Ni;90%的 Cd、Hg、Sn、Zn 是在煤燃烧过程中排放到大气中的。

根据 Беус(1976)的统计,在过去的10年期间仅仅是有色金属矿石在其冶炼加工前的损失,在每平方公里陆地面积上平均就达20kg 铅,铜和锌各为80kg。

因此,对生物圈的日益增加的“金属胁迫”将成为一个经常起作用的生态因素。作为人类经济活动产物的重金属和其他元素及其化合物对植被的日益加重的污染,将导致植被的生态、经济和美学价值的降低(Ковальский等,1981)。

运输,特别是汽车运输也会对大气和土壤造成明显的污染。Бериня等(1981)研究了拉脱维亚公路两侧不同距离上运输排放物对雪、土壤和植物的污染。在公路两侧30m的距离上发现雪被污染,有时在公路两侧50m的距离上也可发现雪被污染。每月累积的易溶性污染物量在4—40g/m²之间。其中发现有 Mn、Zn、Sn、Cu、Pb、Cd、Co、Ni 和 Sr。金属进入环境的强度顺序如下:Cu、Pb、Co、Fe 和 Zn。

可利用特殊的富集系数(FC)阐明大气中重金属的存在是由细小岩石颗粒自然携带过程所造成,还是由技术性因素所造成。这一系数是由大气沉降物中两种元素(一为污染元素,另一为参比元素 Si)之比除以地壳中该两种元素之比求得,例如:

$$FC = [Cd_{(沉降物)} / Si_{(沉降物)}] / [Cd_{(地壳)} / Si_{(地壳)}]$$
, 式中 $Cd_{(沉降物)}$ —— 大气沉降物中 Cd 浓度; $Si_{(沉降物)}$ —— 大气沉降物中 Si 浓度; $Si_{(地壳)}$ —— 地壳中 Si 浓度(克拉克值); $Cd_{(地壳)}$ ——

地壳中 Cd 浓度(克拉克值)。

如果 FC 接近 1,则可相当肯定地认为,岩石的自然风化为大气颗粒物的来源。大于 1 的富集系数说明该元素产生于技术因素,在 FC 达到几位数的情况下更是如此。

进入大气的粉尘所含的重金属如果是以岩石生成物所特有的化合物的形态存在,则其对植被的危险性小于技术因素产生的重金属化合物,因为后者中大多数较自然化合物易溶于水。

根据 Callisto 号科学考察船航行期间的测定结果,日本列岛东南大气沉降物中的 FC 为: Cd 80 000、Pb6250、Zn800、Cu200、Mn40。由此可见,工业高度发达的国家对大气污染产生多么巨大的影响。

热核电站排放到大气中的重金属放射性核素有:⁵¹Cr、⁵⁴Mn、⁵⁵Fe、⁵⁹Fe、⁵⁸Co、⁶⁰Co、⁶⁵Zn、⁹⁰Y(钇)、⁹¹Y、⁹⁵Zr(锆)、⁹⁹Mo、¹⁰³Ru(钌)和¹⁰⁶Ru。这些都是寿命较短的放射性核素,在一个生长季内即可在大气和食物链的初始环节中建立其平衡。对于长寿放射性核素²¹⁰Pb、²²⁶Ra、²³⁰Th、²³⁴U、²³⁵U、²³⁶U、²³⁸U、²³⁸Pu(钚)、²³⁹Pu 等来说,其在土壤的累积贮量由于大气的补给而不断增加。

核燃料裂变时产生的放射性核素,排放到大气中的数量非常之小,因此其生态意义不在于和元素化学性质相联系的植物毒性,而在于其放射性。即使在很长的时期都有放射性核素由大气进入土壤和水体,但几乎没有改变该元素在这两种介质中的浓度水平,然而却能明显改变放射性本底水平和射线的性质(在能量和类型方面)。

(二) 来自矿质肥料的重金属和其他有毒元素

施用矿质肥料的目的是提高土壤中植物所必需的各种营养元素的含量。在农业生产中这些元素有各种不同的人工来源和自然来源。对这些元素的基本要求是易于溶解。

矿质肥料中的重金属来自农用矿石中的天然杂质。因此,矿质肥料中重金属的数量依原料及其加工工艺而有不同。混杂有重金属的最主要的矿质肥料为磷肥以及利用磷酸制成的一些复合肥料(磷铵、磷铵钾、硝磷、硝磷钾等)。

多数磷矿石含镉 5—100mg/kg,大部分或全部镉都进入肥料之中(表 1-3)。制造磷肥的工艺可消除其他来源的镉进入磷肥。

表 1-3 原料和肥料中镉的含量(mg/kg)
(Swaine, 1962)

物 料	镉的含量	国 家
磷矿石	<10	波兰
	≤100	美国佛罗里达州
	110	大洋洲上岛屿
石灰石	13	挪威
磷肥	18—91	澳大利亚
过磷酸钙	110	美国
钾盐和钠盐	50—170	澳大利亚
岩盐	1	波兰

据测定,我国 67 个磷矿样品中镉的含量在 0.1—571mg/kg 之间,去除广西的几个不重要但含镉量高的小矿后,我国磷矿平均含镉量仅为 0.98mg/kg。我国的 30 个磷肥样品平均含镉量也只有 0.6mg/kg(鲁如坤等,1992)。因此,随国产磷肥而带入土壤的镉量一般不致对农田造成污染。

根据 Schroeder 和 Balassa(1963)的资料,在美国,普通过磷酸钙是矿质肥料中镉的主要来源。除镉(50—170mg/kg)外,普通过磷酸钙所含的重金属元素还有: Cr(66—243mg/kg), Co(0—90mg/kg), Cu(4—79mg/kg), Pb(7—92mg/kg), Ni(7—32

mg/kg), V(70—180mg/kg)和 Zn(50—143

根据民主德国路德大学的资料(1984),苏联科拉半岛磷矿石中镉的含量为 0.4—0.6mg/kg,由其制成的过磷酸钙仅含镉 0.2—0.7mg/kg。可见,苏联农业中施用的磷肥没有成为土壤中植物毒性元素镉的给源的危险。摩洛哥和以色列磷矿石含镉约 25mg/kg,突尼斯和西非磷矿石含镉约 50mg/kg,塞内加尔磷矿石含镉较多,在 70mg/kg 以上。

通过施用矿质肥料能在何种程度上使土壤富集重金属镉呢? 根据 Klocke(1971)的资料,各种过磷酸钙含镉 1—170mg/kg,随原料而有很大变化。当施磷 22—44kgP/ha 时,进入土壤的镉量为 0.3—100gCd/ha,这可使土壤中镉的浓度最大增加到 0.016mg/kg,而 Klocke 认为,土壤中镉的最大允许浓度介于 1—5mg/kg 之间。

随矿质肥料进入土壤的镉量决定于肥料中该元素的含量,而后者也同样决定于原料中镉水平和生产工艺。例如,在澳大利亚,由于当地产的磷矿石含大量镉。因而以此为原料生产的过磷酸钙和其他磷肥也含有高浓度的镉。在苏联,波罗的海沿岸和列宁格勒州产的结核磷灰石和介壳磷灰石缺乏镉,而萨彦-阿尔泰州产的磷灰石则富含镉(Блисковский等,1969)。世界各国生产的各种矿质肥料中含镉量的数据见表 1-4。

表 1-4 世界各国生产的矿质肥料中的含镉量(mg/kg)

肥料种类	含镉量	国家	数据来源
过磷酸钙	298(20 个样品平均)	中国	焦礼明,1993
过磷酸钙	21—51	苏联	Тома 和 Дубин, 1977
磷铵	10—154	苏联	Тома 和 Дубин, 1977
复合混合肥	17—21	苏联	Тома 和 Дубин, 1977
KCl	3.1*	苏联	Минеев 等,1981
硝酸铵	0.2*	苏联	Минеев 等,1981
过磷酸钙	10—12.3	苏联	Минеев 等,1981
普通过磷酸钙	269—488	澳大利亚	David 等, 1978
磷肥	182—1100	澳大利亚	David 等, 1978
磷灰土	400—930	澳大利亚	David 等, 1978
过磷酸钙	250—750	澳大利亚	Williams 等,1977
过磷酸钙	165—418	印度	Arora 等,1975
氮肥	4—54.7	印度	Arora 等,1975
磷灰土	187*	印度	Arora 等,1975
钾肥	100*	印度	Arora 等,1975
复合肥	40—163.5	印度	Arora 等,1975
混合肥	38—138	印度	Arora 等,1975
磷肥	128—850	瑞典	Andersson, 1977
磷灰土	480*	瑞典	Andersson, 1977
氮肥	5—22	瑞典	Andersson, 1977
复合肥和混合肥	10—450	瑞典	Andersson, 1977
复合肥和混合肥	13—3290	美国	Lee 和 Keenly, 1975
氮肥	2.1—10.5	比利时	Maas, 1980
过磷酸钙	1290*	比利时	Maas, 1980
钾肥	0.7—24	比利时	Maas, 1980
复合肥	5.9—100	比利时	Maas, 1980
复合肥	43.5—120	意大利	Lisanti, 1973
复合肥	1—800	加拿大	Frank 等,1976

* 平均值

肥料原料中汞的含量也同样依产地而有很大的差异。根据 Swaine(1962)的资料,现将不同的肥料原料的含汞量(mg/kg)列举如下(表 1-5):

表 1-5 不同肥料原料中的含汞量

肥料原料	含汞量(mg/kg)
磷矿石:	
波兰	<10
美国佛罗里达州	10-1000
日本	0.007-0.036
钾盐和盐矿床:	
波兰	<10
石灰石:	
前东德	0.028-0.100
挪威	0.7

根据苏联放射卫生学研究所的测定结果,经过浮选的马尔杜磷矿石含²²⁶Ra444 ± 55.5Bq/kg,新莫斯科化学联合工厂生产的硝酸磷含²²⁶Ra29.6 ± 3.7Bq/kg,“磷灰土”化学联合工厂生产的磷灰土粉含²²⁶Ra577.2 ± 74.0Bq/kg;由科拉半岛磷灰石生产的普通过磷酸钙含²²⁶Ra33.3 ± 3.7Bq/kg,磷灰石粉含²²⁶Ra33.3 ± 3.7Bq/kg。

美国生产的磷肥和含磷混合肥料也含有相当数量的²²⁶Ra, ²¹⁰Po, ²¹⁰Pb(表 1-7)。

如果假定土壤的平均 α-放射性在其自然状态下等于 30Bq/kg,则可看出,很多种含磷矿

大多数肥料含汞<1mg Hg/kg。瑞典生产的肥料含汞 0.005—0.230mg Hg/kg (Andersson, 1977)。

磷肥还可能成为土壤中天然放射性重金属[U, Th(钍), Ra]的污染源。不同产地磷矿石放射性的研究结果(Marsden, 1959)证明,佛罗里达州磷矿石中含 U 最多,摩洛哥磷矿石中也含有相当数量的 U。苏联产的磷肥,无论采用国内何种产地原料,所含 U、Th 都不多(表 1-6)。

表 1-6 苏联产的磷肥中 U 和 Th 的含量(mg/kg)

磷肥品种	²³⁸ U	²³² Th
磷铵:		
由卡拉套磷灰土生产	9.5	10
由磷灰石生产	3.7	8
磷酸氢二铵:		
由卡拉套磷灰土生产	21.6	17
由磷灰石生产	0.11	16
重过磷酸钙:		
由金吉谢普磷灰土生产	17.3	11
由磷灰石生产	3.5	10
过磷酸钙:		
由卡拉套磷灰土生产	4.4	25
由磷灰石生产	1.2	32
磷灰土粉(金吉谢普)	35.0	14.5

表 1-7 美国产矿质肥料中放射性杂质含量, Bq/kg(Tso 等, 1968)

肥料品种	²²⁶ Ra	²¹⁰ Pb	²¹⁰ Po
磷酸钙	8.14 ± 0.8	4.1 ± 1.5	2.6 ± 1.5
过磷酸钙:			
由 Beltsville 磷矿生产	495.8 ± 2.2	—	248.6 ± 5.2
由 Glinville 磷矿生产	358.9 ± 12.2	301.9 ± 22.1	292.3 ± 20.0
混合肥料:			
4:8:12	650.8 ± 10.0	492.1 ± 22.2	509.1 ± 33.3
3:9:9	—	499.1 ± 27.0	468.8 ± 3.7
5:10:5	573.5 ± 11.1	518.0 ± 20.0	389.6 ± 16.6
硝酸铵	0.37	1.1 ± 0.37	11.1
硫酸钾	12.6 ± 0.7	25.5 ± 1.8	19.2 ± 3.7

质肥料可促使农业用地富集具有天然放射性的重金属。

大家知道,在美国的一些州在施用磷肥的 80 年期间土壤中 ²³⁸U 的浓度提高了 1 倍 (Menzel, 1968)。这种现象也可在联邦德国观察到,在这里自然放射性元素(U 和 Ra)在熟化土壤中比在未熟化土壤多 6—9%(Мель, 1979)。

含磷肥料作为土壤中 Ra 的污染源而引起人们的注意,在生产这种肥料当中采用的是原来富含 U 的磷酸盐,U 元素从磷矿石中提取出来后可供核工业使用。

对稳定性铯随普通过磷酸钙进入土壤的现象应给予特殊的重视。希宾磷灰石中含铯

高达 2.0%。锶是钙的化学相似元素,因此在生产肥料的过程中难于去除。用于生产磷肥的磷灰石,除锶外,可能还含有稀土元素杂质(稀土族元素)。

(三) 随农药进入土壤的重金属和其他有毒元素

农药包含各种各样的化学物质,其中多数为有机化合物。少数是有机-无机化合物,或纯矿物质。个别农药在其组成中含有汞、锌、铜、铁等重金属。

含有最毒金属的农药当首推西力生,这种农药常用来消毒种子,其化学式为 C_2H_5HgCl 。由此可见,该化合物质量的 75.6% 为汞。农业上使用的是 2% 粉剂。如果消毒种子时采用的药剂用量为 1.5—2kg/t,则随用西力生消毒过的种子进入每公顷耕地的汞量为 3—6g。属于有机汞农药的还有苯汞和乙基汞。

除种子消毒剂外,含汞制剂当前已不再在农业中使用,因此在发达国家通过吸收土壤中汞使植物受汞污染的现象已不再成为一个严重问题。但是过去在果园广泛使用含汞制剂已使土壤遭受严重污染。栽种在这些土壤上的植物可能通过根系吸收而受到污染。

在采取植物保护措施当中消耗的农药量是不大的,因此农药作为土壤中重金属的给源并不构成严重危险,对于锌、铁这样一些重金属更是如此。对农药中的重金属,应把主要注意力放在有机汞化合物上,因为这种金属主要是随农药进入农用土壤,也可随生活垃圾堆肥和纸浆造纸工厂的污水污泥进入土壤。在纸浆造纸工厂中利用含汞化合物处理纸浆,以防止纸浆受真菌的损害。

在农业地区,特别是在西方国家的家庭园林中由于经常施用含砷农药,土壤中砷的残留量明显增加,而且城市土壤中砷的残留量要比邻近的农业区土壤中高很多,在个别情况下达到 112mg/kg(美国密执安州)。

杀真菌剂可能含有铜和锌。其中包括三氯酚铜 $(C_6H_2Cl_3O)_2Cu$,铜锌合剂(37.5% 王铜和 15% 代森锌),硫酸铜 $(CuSO_4 \cdot 5H_2O)$,王铜 $[3Cu(OH)_2 \cdot CuCl_2 \cdot H_2O]$,代森锌 $(C_4H_6N_2S_4Zn)$,福美锌 $(C_6H_{12}N_2S_4Zn)$ 。为了防治鼠害,使用磷化锌 Zn_3P_2 。

相当大量的铜用于保护葡萄,并在温室内使用。经常施用含铜制剂常常会使土壤中铜的累积达到有毒的浓度,从而导致植物生长恶化,并诱发失绿症。例如,在美国佛罗里达州,当土壤表层含铜 150—250mg/kg,而且土壤 pH 在 5 以下时,则铜对柑桔的生长产生不良影响。在法国以前栽种葡萄的酸性土壤上一系列作物也可产生类似的反应。据报道,在以前的这些葡萄园内长期喷施波尔多液。在苏联莫尔达维亚境内施用含铜农药已有 80 余年的历史。每年在葡萄的生长季节要喷 5—12 次波尔多液或其类似的制剂。统计结果表明,在莫尔达维亚,每年随农药施入葡萄园土壤的铜约有 6000—8000t(折算为金属铜)。此外,为了防治果园和大田作物病害也施用含铜农药,因此莫尔达维亚境内每年随农药施入土壤的铜约达 10 000t。

(四) 随污水、污泥和垃圾进入土壤的重金属和其他有毒元素

大城市和工业发达的中心地区下水道污水的净化,常产生大量由有机物和各种矿物质混杂物组成的污泥。生活污水中的有机物具有从水中吸收重金属阳离子的能力。因此,