

化学物质的土壤化学行为与 环境污染研究展望

陈家坊 徐瑞薇 陈怀满

(中国科学院南京土壤研究所)

摘 要

本文讨论了化学物质的土壤化学行为的研究趋向。认为重金属离子和多价含氧酸根在土壤中的主要化学过程是吸附和解吸、成络和解络以及沉淀和溶解。为了明确土壤对这些离子的缓冲能力和容量,以及进入食物链的数量和速率,当前则宜侧重于上述离子在土壤中的形态及其转化条件的研究。对于有机化学物质,土壤同时具有缓冲性和自净能力,展望趋势,则宜以有机化学物质在土壤中的降解历程包括降解速率和中间产物及其对作物-土壤-地下水系统的环境效应为主。

在地球表面的环境要素中,即在气圈、水圈、土壤圈和岩石圈中,土壤圈是最为活跃的。因为土壤圈不仅与其它圈之间进行着物质和能量的交换,而且土壤圈对环境的自净能力和容量有着重大的贡献;同时也因为土壤圈在较大程度上制约着进入环境中化学物质的命运,控制化学物质进入食物链的数量和速率。为此,研究化学物质的土壤化学行为,特别是土壤界面化学行为的实际意义,就非一般了。

在环境化学研究中,土壤与其它环境要素比较,土壤环境化学的研究则较薄弱。但从土壤化学的研究动态和发展趋势来看^[1],土壤环境化学,包括化学物质的土壤界面化学行为的研究,则已经成为当今土壤化学发展的前沿。

化学物质中的重金属离子和多价含氧酸根进入土壤(包括湖、河、海湾底泥的土壤物质)后所经历的化学反应,主要是吸附和解吸、络合和解络以及沉淀和溶解。前两组反应发生在土壤固液相界面,受表面性质所决定;后者发生在土壤溶液中,也受表面性质的制约。这些反应决定着金属离子和某些多价含氧阴离子在土壤中形态、转化、迁移和土壤对这些离子的缓冲能力和容量,也制约着它们进入食物链的数量和容量。

六十年代以来，对化学物质的土壤化学行为进行了大量研究，并提出了一些学说以解释这些化学行为的机理。例如阐明土壤中羟基化表面对重金属离子专性吸附机理的配位学说或表面成络说以及内层交换说、解释羟基化表面对多价含氧酸根和氟离子的专性吸附机理的配位体交换说以及化学沉淀或矿物形成说，都是比较突出的理论上的成就。在消除污染物的实践中，这些理论的应用，也取得了一定的进展。例如，利用吸附和沉淀原理从水中除去无机污染物质^[9]；利用氟离子与硅铝酸盐形成冰晶石的可能性以净化含氟污水也在试验中；利用 MnO_2 对 Co、Ni、Cu 的专性吸附，以消除或削弱这些金属离子对牧草的污染，或用来调节土壤与牧草间这些元素的供求关系；利用 MnO_2 以富集工业污水中贵金属（如银）以达回收和消除污染的目的，都具有一定的现实性。

同时，也发现面对土壤分散体系这一高度异相介质，简单地应用溶液化学的某些理论，例如平衡、溶解、沉淀和水解等也常有偏离的现象。图 1 所示的 pH_{50} 与 pK_1^* 的关系就反映出理论与实际的偏离现象。

氧化物对金属离子的吸附量占加入量的 % 随 pH 上升而增大，如以 % 对 pH 作图，其曲线似一斜立的 S 形，不同离子各有一个较狭窄的 pH 范围。在此 pH 范围内吸附 % 可以从百分之几陡增至 90% 以上。而 pH_{50} （相对吸附量为 50% 时的 pH 值）则可量度氧化物对金属离子的亲和力或选择性。不同离子 pH_{50} 的明显差异以及 S 形曲线，可用金属离子的水解特性（以 pK_1^* 为指标）给出良好的解释。因羟基化表面对离子的吸附的量是 $MOH^+ > M^{2+}$ 。图 1 所示的 pH_{50} 与 pK_1^* 之间的显著相关性表明这一点。问题在于图 1 所示的回归方程式 $pH_{50} = 0.84pK_1^* - 2.2$ ，而金属离子开始水解的 pH，即 $pH_{始} = pK_1^* - 2^{[1]}$ ，表明了 $pH_{50} < pH_{始}$ 。这样上述解释就有很大的偏离了。

一些难溶盐在土壤中的浓度，仅在某种特殊情况下受溶度积制约的除外，也常偏离浓度积原理。这是因为土壤液相中离子浓度，还受发生在固液相界面上的吸附和解吸的影响，不易形成“纯”的相或离子浓度不易达溶度积所允许的浓度^[8, 16]。同时还因土壤溶液中组分的复杂性，常易发生共沉淀的现象，导致某种离子浓度受另一种离子浓度所控制。例如，酸性土壤的液相中 pZn 与 pFe 的负相关性^[14]。因而应用溶度积原理去阐明土壤中发生的溶解和沉淀的现象也会出现偏差。

化学位原理早在四十年代就已引入土壤化学的研究中，如石灰位、钾位、磷位等就是一些例子。如今在研究土壤对 Cd 的容量时，化学位也作为理论依据而被采用^[5]。显然，这也如同引用溶液化学的理论一样，在阐述或解释有关问题中出现明显的偏离或不足。此实因化学位只管起始和终点状态，而不问其间的过程。这与生态学的“黑箱理论”是十分相似的。而土壤对金属离子缓冲能力和环境容量，正是决定于或受控制于

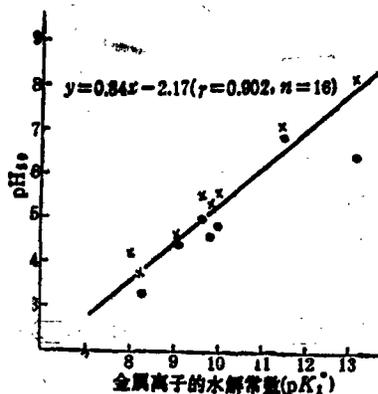


图 1 金属离子的水解常数 (pK_1^*) 与 pH_{50} 的关系 (根据参考文献 1, 2, 7, 13 的数据绘制)
 × Al-Oxidegel $y = 0.86x - 2.04$ ($r = 0.988$)
 • Fe-Oxidegel $y = 0.80x - 2.30$ ($r = 0.889$)

们被吸附于粘粒矿物(如蒙脱石)时,就不易被微生物降解,而且能较长期地停留在土壤中。自七十年代起滴滴涕(DDT)等有机氯农药陆续禁用以来,各国都重视开发非持久性农药,但是非持久性化学物质具有易于转化、降解和迁移等特点,在施用中亦逐渐暴露出某些环境问题。例如非持久性农药对硫磷,当其暴露在日光和空气时,易于转化为比母体毒性更大的对氧磷,而对环境更具有危险性;涕灭威等非持久性农药在美国威斯康辛州、佛罗里达州等由于在土壤中易淋渗特点出现地下水污染而引起严重的关注。近十多年来,从 ^{14}C 示踪技术和燃烧法研究土壤中农药残留的动态表明,土壤中存在着结合态农药残留物^[1, 12],一般不能被常用溶剂萃取出来,其数量占到农药施用量的7—90%^[12]。这种结合态农药残留物的生物有效性、毒性及其对土壤性质和环境的影响,则知之甚少。因此,在研究有机化学物质在土壤中降解历程和动力学特点的同时,还必须加强上述复合作用、成络作用和结合态残留物及其与土壤性质的关系等研究。

与金属离子或多价含氧酸根的污染比较,有机化学物质的污染要广泛得多,重金属离子污染主要涉及矿山和冶炼厂地区,主要是“点污染”。土壤中有机污染物则大多来源于污水灌溉和农用化学物质(主要是杀虫剂、除草剂等)的“面污染”。现代集约农业对农用有机化学品的需求,无论从品种和数量上均将大幅度增长,迫切需要研究这些外源性有机合成物进入农田后在作物-土壤-地下水中的迁移转化以及对土壤生态环境的影响,并评价其安全性。因此,加强其土壤环境化学行为的研究也具有重要的现实意义。

四

人类的未来,将在很大程度上决定于人类控制化学物质进入环境的本领。当前化工厂努力消灭“跑、漏、冒、滴”现象,以及金属冶炼工业实行综合利用,也都是为了控制一些化学物质进入环境,以及消除或减弱食物链污染所作出的努力。但是这种努力不是绝对的,也不是平衡的,而且实现这一控制毕竟需要很长时期的努力。研究化学物质进入环境后的动向,包括研究化学物质在土壤中的化学行为,乃是当今环境科学中的重要课题。对确定污染物的环境容量,制订环境标准以及对实施控制污染的重大技术措施(如废弃物的土地处理)都是极为重要的科学依据,是当前加强环境的科学管理的基础。

参 考 文 献

- [1] 武玫玲, 1985. 土壤矿质胶体的可变电荷表面对重金属离子的专性吸附. 土壤通报, 16:89—94
- [2] 周天泽, 1980. 某些金属离子在环境水体中存在形成的估算. 环境科学, 1(5):31—37
- [3] 徐瑞徽、钱文恒、李德平等, 1983. 三氯乙醛对土壤-植物系统的污染研究. 环境科学学报, 3(1): 1—13
- [4] Armstrong D E, Chesters G, 1968. Adsorption Catalyzed Chemical Hydrolysis of Atriazine. *Environ. Sci. Technol.*, 2:683—689
- [5] Baker D E, Rasmussen D S, Kotuby J, 1984. Trace Metal Interaction Affecting Soil Loading Capacities for Cadmium. In "Hazardous & Industrial Waste Management and Testing". Third Symposium, ASTM STP 851
- [6] Bollag J M et al., 1966. 化学污染物与土壤腐殖质相结合. 国外农业环境保护, 2:4—8

- [7] Bruemmer G W, Gerth J, Tiller K G, 1986. Diffusion of Heavy Metals into Goethite Particles. *Trans. 13, Congr. Intern. Soil. Sci. Soc.* I:255-256
- [8] Bunzl K, 1981. The Dissolution of Sparingly Soluble Salts of Metal Ions by Clay Minerals in the Soil. In "Heavy Metals in the Environment" Edinburz. UK. CEP Consultants. Ltd. 717-720
- [9] Clifford D, Subramonian S, Sorg T S, 1986. Removing Dissolved Inorganic Contaminants from Water. *Environ. Sci. Technol.* 20:1072-1080
- [10] Crosby D C, 1977. The Environmental Chemistry of Herbicide. In "Pesticide Chemistry in the 20th Century", Plimmer J R ed, Acs ACS Symposium Series, D.C. Washington, 93-108
- [11] Ellis B G, 1986. Highlights of Research in Division S-2-Soil Chemistry—SSSA Golden Anniversary Papers. *Soil Sci. Soc. Amer. J.* 50:555-556
- [12] Khan S U, 1982. Bound Pesticide Residues in Soil and Plants. *Residue Rev.* 84:1-25
- [13] Lindsay W L, 1979. Chemical Equilibria in Soils. John Wileyed Sons, Inc.
- [14] Pulford I D, 1986. Mechanisms Controlling Zinc Solubility in Soils. *J. Soil Sci.* 37:427-438
- [15] Quirk J P, Posner A M, 1975. Trace Element Adsorption by Soil Minerals. In "Trace Elements in Soil-Plant-Animal Systems", Ed. by Nicholas D J D, Egan A R, Academic Press, pp95-107

注：本文系1987年11月〈全国环境化学导向问题研究〉论文。

RESEARCH PROSPECTS ON THE CHEMICAL BEHAVIOR OF CHEMICALS IN SOIL AND ENVIRONMENTAL POLLUTION

Chen Jiafang Xu Ruiwei Chen Huaiman
(Institute of Soil Science, Academia Sinica, Nanjing)

ABSTRACT

Research tendency on the chemical behavior of chemicals in soil and environmental pollution were discussed in present paper. The adsorption and desorption, the complexing, and dissociation, and the precipitation and solution were deemed as main chemical processes of heavy metal ions and polyvalent oxacid radicals in soil. At present, studies on species of the ions mentioned above and its transformation conditions in soil are suitable for understanding of the buffer action and loading capacities of soil, as well as the rate and level that go into foodchains. For the organic chemicals, the soil have buffering and self-purification capacities. It is suit that the studies on the degradation processes of organic chemicals in soil which including degradation rate and the intermediate products and its influence on the environment of soil-water-plant systems are the main part for the future.