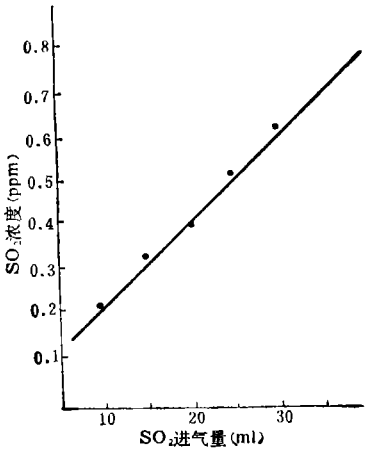

图 5　SO_2 浓度与输入气量关系

从表 5 和图 5 表明，罩体内 SO_2 浓度与进气量之间呈紧密的线性关系，每改变一次进气量，罩内 SO_2 浓度随即发生同步变化。

讨　论

开顶式田间熏气装置是我国近年来才设计和组装起来的较先进的试验设备。衡量该装置可行性的一个重要技术参数是供试气体浓度场分布特性。根据本次实验对开顶式熏气装置内各测点 SO_2 浓度实测数据的综观分析，表明我所组建的这套装置，无论是在垂直和水平方向不同方位的测点，也无论是连续运转一定时间前后的同一测点，所测得的 SO_2 浓度均比较一致。标准差 (S) 在 0.03—0.09；标准误 (CV) 一般不超过 10%。这个结果与国外所提供的测试数据相接近[7]，从而论证了：

(1) 该装置技术设计和装配结构的合理性和正确性。

(2) 该装置作为熏气设备，从事长时间低浓度熏气试验的可行性。

(3) 该装置进行批量生产、推广应用的技术依据。

参 考 文 献

[1] 陈树元等，生态学杂志，(4)，p. 47—49(1983).
[2] 陈树元等，南京中山植物园研究论文集，江苏科学技术出版社，(1984—1985). (正在印刷排版之中)
[3] 中国科学院上海植物生理研究所环保组，环境科学，(1)，p. 44—48(1978).
[4] Heagle, A. S., *J. Environ. Qual*, 2, p. 365—368 (1973).
[5] Mandl, R. H., *J. Environ. Qual* 2, 371—376 (1973).
[6] Olszyk, D. M. et al., *J. Environ. Qual*, **9** (4), 610—615 (1980).
[7] Heagle, A. S. et al., *Phytopathology*, **69** (1), 15—20 (1979).

天津碳酸盐草甸土锌当量的研究

张学询　王连平　宋胜焕
(中国科学院林业土壤研究所)

前　言

金属元素在土壤中的最大允许量，一直是农田污灌与污泥施用时值得注意的问题。锌、铜、镍累积过多，能毒化土壤，危害作物与减低产量，从而提出了这些元素在土壤中的安全容纳量。Leeper、Chaney 与 Chumbly[1] 在研究中提出了“锌当量” Zinc Equivalent (ZE) 的概念，认为在土壤中，锌、铜、镍(有效态，0.1mol/lHCl 提取) 对植物的毒性比为 1:2:8，为了表明它们的综合影响，以锌为基准，按相当锌的毒害浓度表示，$ZE = (Zn^{+2}$

$\mu g/g) + 2(Cu^{+2}\mu g/g) + 8(Ni^{+2}\mu g/g)$，并提出金属元素总和，不得超过原 pH6.5 时土壤阳离子交换量的 5%，依此计算出最高安全锌当量为 250mg/kg. 但在不同区域内，由于土壤性质差异，其安全锌当量也随之变化. 本文是在天津碳酸盐草甸土上，研究土壤锌当量，对指导该区污泥的施用具有实际意义.

土壤条件与试验方法

一、土壤条件

本研究属海河平原区，大面积分布着碳酸盐草甸土，耕层 pH 呈碱性反应，阳离子交换量在 19m.e/100g 左右，碳酸盐含量可达 3—6%，并具有盐分累积，而土壤中若干

表 1 碳酸盐草甸土主要化学性质

项目 / 土壤	pH	有机质 (%)	阳离子交换量 (m.e/100g)	全盐量 (%)	碳酸钙含量 (%)
中度盐化草甸土	8.6	1.5	19.23	0.31	6.3
轻度盐化草甸土	8.0	2.1	19.60	0.18	3.2

表 2 碳酸盐草甸土若干元素背景值(全量) 单位：ppm

元素	Zn	Cu	Ni	Cd	Pb	As
土壤含量	70.0	34.4	25.9	0.14	21.4	8.2

表 3 天津农用污泥重金属全量(干重) 单位：ppm

平均含量 / 地区	Zn	Cu	Ni	Cd	Pb	As
南排污河	1885.0	969.8	62.3	2.138	334.2	11.9
北排污河	2103.0	370.1	107.0	3.990	826.2	12.4

元素背景值，均在正常含量之内.

区内有一定面积农田施用城市污泥，根据污泥重金属分析表明：锌、铜含量较高，而作为主要限制因子的含镉量很低，在一定限量范围内，不致因施用污泥而引起镉在土壤有过多累积，特别在碱性条件下，阳离子交换量大于 15m.e/100g，按锌当量对污泥中锌、铜、镍的处理与利用是较为适合的.

二、试验方法

为制订本区土壤锌当量，采用清灌区土壤，pH8.2；阳离子交换量 19m.e/100g. 以敏感大豆为指示作物，品种为 7116. 在栽培作物中，土壤有毒元素在一定限度范围内，如大豆不致危害，其他作物都可得到安全的保证.

1. 总锌量对大豆幼苗毒害试验 该试验是在 SS-400A 生物气候试验箱内进行的. 供试塑料盆钵 $\phi 5 \times 10$cm，每盆盛风干土 0.6 kg，投加配制成不同浓度等级的硫酸锌，每处理三次重复，指示作物为大豆，幼苗出土后，每盆定苗两株，观察危害症状，40 天收割，测定地上干物质重.

2. 锌、铜、镍各单项元素对大豆影响的盆栽试验 盆钵 $\phi 20 \times 20$cm，每盆盛风干土 5kg，分别投加硫酸锌，硫酸铜与硫酸镍，配制成不同浓度等级，每一处理三次重复，种植大豆，定苗两株，进行生育期观察与收获后考种.

3. 锌、铜、镍对大豆综合影响试验　先制成锌的不同浓度等级，每一等级再按锌量均匀混合 1/2 铜与 1/8 镍量，这样由三种元素制成一系列浓度等级，其目的在于求得三元素综合影响下的"安全锌当量". 所有处理同上.

土壤、作物分析方法　土壤、污泥样品 Zn、Cu、Ni 全量，硝酸-过氯酸消煮；有效态含量，以 0.005mol/lDTPA 液提取，液土比为 2:1，振荡 2 小时，原子吸收分光光度法. 植物样品以硝酸-过氯酸消煮，石墨炉原子吸收分光光度法.

结果与讨论

1. 根据总锌量对大豆幼苗影响的试验，当 $ZnSO_4$ 投加量达 5000mg/kg 时，出土幼苗 30 天具有危害症状发生，叶片现黄绿色，叶缘皱缩，植株发育迟缓，根系短. 而当投加量至 3000mg/kg 时，40 天幼苗，地上部干物质下降(表 4)，土壤中有效态锌的浓度有 660 ppm，从单项幼苗试验的结果，以不降低地上干物质总量的土壤有效态锌浓度 580mg/kg 为锌当量，按式(1)计算，约占土壤阳离子交换量的 9.3%.

$$\text{锌当量占阳离子交换量\%} = \text{锌当量} \div 33 \div \text{阳离子交换量} \times 10 \quad (1)$$

2. 通过 Zn、Cu、Ni 各单项试验，我们根据大豆长势，总干物质重、籽实产量与根部富集元素浓度，进行综合分析，其中以减产10%作为受害的指标.

表 4　锌不同浓度等级对大豆幼苗影响

处理等级 (全量 ppm)	土壤有效锌含量 (ppm)	有效锌占土壤盐基代换量 (%)	作物生长状况		危害症状
			株　高 (cm)	地上干物重 (g/盆)	
对照	9	1.2	14.0	4.8	正　常
500	227	4.4	15.0	4.9	
750	334	5.0	15.0	4.9	
1000	354	5.3	15.5	5.0	
1500	410	6.2	15.6	4.8	
2000	500	7.1	14.8	4.5	
2500	580	9.3	14.0	4.2	正　常
3000	660	10.0	13.5	3.5	干物重下降
4000	660	10.0	13.5	3.0	干物重下降
5000	680	10.3	13.2	3.0	叶片显黄色
6000	680	10.3	11.5	2.5	植株发育
7000	1400	21.5	11.5	2.5	迟　缓

结果表明 (见表 5)，导致大豆减产的各元素的有效浓度，Zn 为 640mg/kg，Cu 310 mg/kg，Ni 76mg/kg. 按各元素之间的毒性比来看，铜相当锌的两倍，镍相当锌的 8 倍，这一比值与 Leeper 在微酸性土提出的毒性比，大致相同，因此，也可以作为碱性土壤锌当量计算的依据.

土壤有毒元素对作物的危害，首先发生在根部，特别在高浓度土壤中，根系累积了大量 Zn、Cu、Ni，并形成了稳定络合物，阻碍了根系的发育，这是造成产量减低的原因. 试验结果表明：大豆根部富集含量导致生育受阻的浓度，Zn 为 1320ppm；Cu830ppm；Ni 250ppm. 因此，作物根部 Zn、Cu、Ni 的含量，亦可指示作物受害的程度.

同时也可看出：不致造成减产的土壤安全浓度是 Zn610mg/kg；Cu290mg/kg；Ni64 mg/kg.

表 5 锌、铜、镍不同浓度等级对大豆的影响

处理等级 (全量 ppm)	土壤有效态含量 (ppm)	地上干物质重 (g/盆)	粒 重 (g/盆)	增产或减产 (%)	根系元素含量 (ppm)
投加 $ZnSO_4$ 以 Zn 计					
对照	10	20.7	6.8	—	180
1000	320	19.2	7.7	13.2	360
2000	610	18.8	7.8	14.7	630
3000	640	15.7	5.5	−19.1	1320
4000	690	13.8	4.4	−35.3	1520
5000	710	11.5	3.8	−45.6	1760
投加 $CuSO_4$ 以 Cu 计					
对照	2.2	20.7	6.8	—	11
400	120	22.9	8.2	20.6	320
600	180	23.0	8.2	20.6	360
800	250	21.6	8.0	17.8	430
1000	290	17.6	7.5	10.3	580
1200	310	15.5	5.9	−13.2	830
投加 $NiSO_4$ 以 Ni 计					
对照	0.3	20.7	6.8	—	6
300	32	22.9	8.0	17.6	100
400	45	22.0	8.1	19.1	110
600	64	20.5	8.0	17.6	210
800	76	15.8	5.9	−13.2	250
1000	83	15.1	5.8	−14.7	310

3. Zn、Cu、Ni 对大豆综合影响试验，从所获结果（表 6）中可以看出，在第 II 处理中，其干物质及产量均有明显下降，因此可按第 I 处理各元素的有效浓度作为临界含量，其锌当量为 654mg/kg，占阳离子交换量的 10%。这里所获的锌当量值与单项 Zn 对大豆幼苗试验相比，稍有偏高，可能是在盆栽条件下，较之生长箱生长的作物，植株健壮，抗性强，接近田间情况。因此，按盆栽条件，可将本区碳酸盐草甸土的的安全锌当量订为 654mg/kg。若以此值与 Leeper 在微酸性土上提出的安全锌当量 250mg/kg 相比，则超出一倍以上，可见碳酸盐草甸土具有较高的锌当量。

现按碳酸盐草甸土每亩耕层锌的绝对量，来确定最大允许容量，根据式(2)计算，为 80400g/亩。

$$Q = ZE \times 150 \quad (2)$$

式中 Q 为锌最大允许容量 g/亩

ZE 为锌当量或有效态锌 mg/kg

影响本区“锌当量”的土壤因素

本区土壤呈碱性反应，pH 都在 8.0 以上。土壤 pH 反应对重金属活性极为密切，当土壤 pH 由 5.0 升到 7.0 以上时，植物对 Zn、Cu 的吸收迅速减少，这是由于在碱性条件下，使重金属产生氢氧化物、碳酸盐或磷酸盐而沉淀的结果[2]。根据 A. Tesses 重金属元素形态的测定方法[3]，对本区土壤、污泥样品 Zn、Cu、Ni 进行形态的分析，按其所占比率来看，无论在土壤或污泥中，水溶性极少，交换态也很低，Zn、Cu、Ni 大部以有机态与难溶态而存在，两者约占全量的 60—80%（图 1），从而降低了土壤 Zn、Cu、Ni 有

表 6　不同浓度锌当量对大豆影响

处理等级		土壤有效态含量 (mg/kg)	土壤锌当量 (mg/kg)	锌当量占阳离子交换量 (m.e/100g)	地上干物质重 (g/盆)	粒　重 (g/盆)	增产或减产 (%)
对照	Zn 70	12.3	25.4	0.41	20.7	6.6	—
	Cu 34	4.5					
	Ni 25	0.55					
I	Zn 1000	310	654	10.4	19.8	6.7	1.5
	Cu 500	140					
	Ni 130	8					
II	Zn 2000	520	1124	17.9	13.7	4.1	−37.8
	Cu 1000	250					
	Ni 250	13					
III	Zn 3000	590	1366	21.8	5.6	2.4	−63.6
	Cu 1500	260					
	Ni 400	32					
IV	Zn 4000	650	1598	25.5	4.9	2.1	−68.2
	Cu 2000	310					
	Ni 500	41					
V	Zn 5000	700	1824	29.1	3.8	1.3	−80.3
	Cu 2500	350					
	Ni 600	53					

效含量，降低了锌当量．此外，本区土壤碳酸盐含量达 4—8%，虽然土壤中 Zn、Cu、Ni 含量并不比非石灰性土壤低，但由于大量碳酸盐存在，对 Zn、Cu、Ni 有较强的固定作用，从而降低了锌当量，所以在这些石灰性土壤上，往往出现锌、铜等元素的营养缺乏现象[4]．

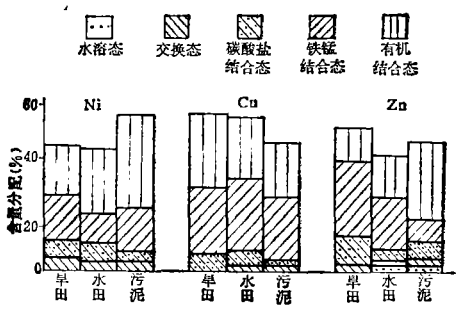

图 1　碳酸盐草甸土及污泥中 Zn、Cu、Ni 形态含量分配

土壤锌当量在污泥施用中的应用

土壤安全锌当量，是确定毒害元素浓度的一个基准，在施用污泥的土地上，实行总量控制，可避免 Zn、Cu、Ni 过多累积，特别在我国目前尚无污泥标准的情况下，利用锌当量进行合理施用污泥，则有着一定依据．现根据下式的计算，即可在计划的年限内，与一定农田面积上，计算出每年每亩的干污泥允许施用量．

$$施用量 = Q \cdot \frac{1}{n} \div ZE \qquad (3)$$

式中：Q 为锌最大允许量 g/亩

n 为计划年限

ZE 为干污泥锌当量 mg/kg

天津市南、北排污河的沉积污泥，经风干后，固体物的锌、铜、镍有效含量见表 7．

按上式（3）计算，有效锌最大允许量 80400g/亩，计划施用污泥年限 20 年，则每

表 7 天津南、北排污河干污泥 Zn、Cu、Ni 含量（DTPA 液提取） 单位：mg/kg

	Zn	Cu	Ni
南排污河	630	340	20
北排污河	752	292	42

年每亩施用干污泥量，应限制在 2.4—2.7 t/亩.

通过污泥施用区田间实际测定，获得如下结果.

在历年施用污泥的田地上，每亩年施量在 3t 以下，土壤锌当量达 93.2mg/kg，仅占土壤阳离子交换量的 1.49%，并对作物增产有一定作用. 而土壤中镉、铅含量虽略有累积，但并未引起籽实含量有显著增加.

表 8 污泥施用量对土壤锌当量及作物的影响

地 区	作物	施肥种类	施用量 (t/亩)	施用年限	土壤锌当量值 (mg/kg)	占土壤阳离子交换量 (%)	作物籽实产量 (kg/亩)	增产率 (%)
赵沽里	小麦	污 泥	2.5	9	85.7	1.37	205	13.8
		农家肥	2.5	9	32.8	0.53	180	—
大任庄	水稻	污 泥	3.0	8	93.2	1.49	425	3.6
		农家肥	3.0	8	35.9	0.57	410	—

表 9 污泥施用量对土壤和籽实重金属含量影响

地区	作物	施肥种类	施用量 (t/亩)	施用年限	土壤含量 (mg/kg)			大米含量 (mg/kg)		
					Cd	Pb	As	Cd	Pb	As
赵沽里	小麦	污 泥	2.5	9	0.29	31.8	10.0	0.05	0.11	痕量
		农家肥	2.5	9	0.18	25.9	9.3	0.03	0.09	痕量
大任庄	水稻	污 泥	3.0	8	0.51	34.9	12.9	0.04	0.13	痕量
		农家肥	3.0	8	0.22	28.7	12.0	0.02	0.13	痕量

参 考 文 献

[1] George A. Garrigan, *J. WPCF*, **49**(12), 2380 (1977).

[2] 刘铮，微量元素学术交流会汇刊，43 页，科学出版社，1980 年.

[3] A. Tessler et al., *Anal. Chim.* **51**(7) 845 (1979).

[4] 刘铮，微量元素学术交流会汇刊，59 页，科学出版社，1980 年.

天津汉沽区大气汞污染预报方法的探讨

张孟威 余国泰 庞叔薇

（中国科学院环境化学研究所）

挥发性金属化合物或气态金属在大气中迁移扩散规律的研究，尚未见报道. 经国内外研究表明[1]，大气中的汞主要是气态元素汞以及少量氯化汞及甲基汞（包括二甲基汞），甲基汞在空气中分解为元素汞及二甲基汞，痕量二甲基汞经天然紫外线照射，迅速