

土壤砷污染及其防治的研究

中国科学院南京土壤研究所环保室

砷是一种有毒的元素。砷在土壤中积累了,会导致土壤的污染。砷在土壤中的移动性能很差,土壤被砷污染以后,就很难消除。我国南方某些地方,曾经使用有机砷农药(如甲基砷酸钙等)来防治水稻的病害。为了防止砷类农药导致的砷污染,我们进行了土壤中砷的残留量与水稻污染之间的关系,以及土壤对砷吸附能力的研究,并对水稻砷中毒时的症状进行了观察。

一、试验材料与方法

试验在温室条件下进行,供试土壤分别加入不同剂量的无机砷($\text{Na}_3\text{AsO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)和有机砷(甲基砷酸钙),与土壤充分混匀后进行水稻、小麦的盆栽试验,观察各种砷化物对水稻的毒害症状,并测定稻谷中砷的残留量。

(一) 土壤对砷的吸附作用的测定

土壤先经风干磨细,过20目筛,分别称0.5克样品于100毫升磨口三角瓶中,加25毫升含有160微克砷的 $\text{Na}_3\text{AsO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 溶液,振荡16小时后离心10分钟(10000转/分),吸取上部清液,测定经土壤吸附后剩余的砷量。用相减法求出被土壤吸附的砷量,以每克土吸附砷的微克数来表示土壤吸附砷的能力。

(二) 稻米中砷的残留量测定

称2克稻米粉(磨细过60目筛)于25—30毫升磁坩锅中,加10毫升 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{MgO}$ 淤浆(75克 MgO 与105克 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 悬浮于1升水中,使用前用力搅匀),与米粉

搅匀,在110℃烘箱内烘干后先用200—300℃低温碳化半小时,再转入高温电炉中,升温至550℃灰化二小时,冷却后加6N H_2SO_4 10毫升,于水浴锅上蒸煮半小时,然后用3N H_2SO_4 20毫升将坩锅中的蒸煮液洗入供产气用的100毫升三角瓶内,加2毫升15% KI溶液,10—15滴40%的 SnCl_2 盐酸溶液,静置15分钟后,加无砷锌粒3克(20—40目筛),立即塞上带有玻璃导管的橡皮塞,通过玻璃导管,将反应瓶内在还原条件下产生的 AsH_3 引入含有5毫升0.5% DDC-Ag(二乙氨基二硫代甲酸银)的吡啶溶液中,吸收40分钟后,将吸收液倒入1厘米厚的比色杯内用72型分光光度计,在540毫微米波长下进行测定^[1,2]。

试验结果与讨论

(一) 各种砷化物对水稻的毒害症状

砷制剂的农药品种很多,主要有无机砷和有机砷化物两大类。试验证明,两种不同的砷化物,对水稻的毒害症状不一样。无机砷主要影响水稻的营养生长,严重时甚至会造成水稻的死苗。但在致死剂量以下无机砷对水稻的生殖生长无明显影响,水稻仍能照常抽穗结实。

从表1的结果可以看出:受无机砷毒害的水稻,稻谷和稻草的产量都有明显降低,但瘪壳率并无增加,谷草比与对照很相似。这说明受无机砷毒害的水稻,虽然营养生长受到障碍,但生殖生长仍很正常。稻草中的砷含量有明显提高,而稻米(均为糙米,下同)中的含砷量,增加的幅度不大。

表 1 砷(胂)化物对水稻的毒害症状

样品分类		农 艺 性 状					含 砷 量 (As ₂ O ₃ , ppm)			
		草 重 (克/盆)	谷 重 (克/盆)	瘪 壳 (%)	畸形粒 (%)	谷/草	稻 草	稻 米	瘪 壳	畸形粒
有机胂	对照	77.5	105.2	35.2	—	1.36	17.20	0.59	2.49	—
	施药	108.7	9.8	45.3	46.8	0.09	18.12	6.94	20.76	18.12
无机砷	对照	121.5	137.6	46.6	—	1.13	16.08	0.65	1.68	—
	施药	76.0	84.9	41.1	—	1.12	30.83	1.41	5.28	—

注：畸形粒亦属瘪壳稻

有机胂的毒害症状与无机砷恰恰相反。有机胂对水稻的营养生长影响不大，但严重影响水稻的生殖生长。受有机胂毒害的植株，在水稻抽穗扬花以前，不易看出毒害的症状，在抽穗扬花以后，中毒的症状才逐渐表露出来。轻度受害的植株，水稻扬花不正常，瘪壳率大幅度增加。中度受害的植株，除瘪壳率增加外，还会大量出现有几个不规则的颖壳相互重叠在一起的畸形粒，或出现小穗退化的现象。严重受害的植株，甚至不能抽穗。几种有机胂毒害的水稻，稻穗和茎叶始终保持绿的颜色，并会出现节上生枝，再次长出稻穗的情况。受有机胂毒害的水稻，稻草中的砷含量并没有明显增高，但稻米和瘪壳中的砷含量则大幅度增加。这说明砷在水稻体内的分布状况，与植株的受害部位之间，有着明显的相关性。

有机胂的毒害症状，比无机砷明显，容易

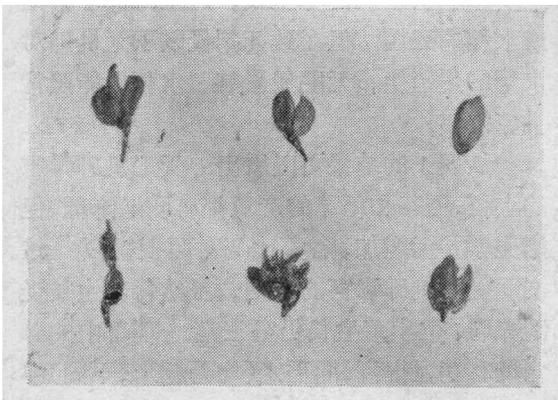


图 1 受有机胂毒害的畸形稻

被发现。有机胂在土壤中也容易被微生物分解^[3]。在有机胂类农药使用不当时，通常仅对当季的水稻产生危害，对下一季作物就不再有影响。有机胂农药分解成无机砷以后，在土壤中的残留性很强。随着砷类农药的逐年使用，土壤中无机砷的积累量超过一定数量时，就会导致土壤的砷污染。因此，了解土壤砷的最大允许残留量，和定期监测土壤中砷含量的变化，是使用砷类农药地区预防土壤污染的必要措施。

(二) 土壤中砷的残留量与作物的关系

土壤是一种十分复杂的综合体系，它对外来的有毒元素，都有一定的吸附能力^[4]。当这些有毒的元素被土壤颗粒牢固地吸持以后，就失去了对作物致毒的性能。这种作用可称之为土壤的净化作用。但土壤的净化作用的能力是有限的，当进入土壤的毒物的数量超过了这一限度时，土壤就遭到了污染。这个临界点，可以用土壤对各种毒物的最大允许残留量的数值来表示。所谓土壤的最大允许残留量，即进入土壤的毒物达到了导致作物污染时的数值（我们以耕层土壤中毒物含量升高的 ppm 数来表示）。最大允许残留量的大小，因土壤类型、耕作方式、毒物种类、作物品种不同而异。我们采用江苏无锡的水稻土，分别加入不同剂量的无机砷和有机胂，在相同的施肥水平和管理条件下进行盆栽实验，观察土壤中不同剂量的砷化物对水稻和小麦生长及对谷物污染的影响，并以

此来求出砷在土壤中最大允许残留量的数值。

1. 无机砷对作物生长及其污染的影响

在这一组试验中, 砷的加入量分别为 0, 2, 4, 8, 12, 16, 20, 40, 80, 160, 320ppm (不包括土壤的本底砷在内), 加入的砷化物与土壤充分混匀, 先泡水预处理两个月, 使加入的砷化物与土壤相互作用后, 栽种水稻, 水稻收获后再播种小麦。

试验结果表明 (见表 2), 土壤中无机砷的加入量在 8ppm 以内时, 水稻生长正常, 并稍有增产的趋势。出现增产的原因, 可能是土壤中含有少量的砷化物, 对作物的生长具有刺激作用和砷与土壤中一部分原来处于吸附状态的磷互相置换, 从而增加了作物的磷素营养。当加入量大于 8ppm 时, 水稻生长开始受抑制, 加入量愈大, 抑制作用愈显著。加入量为 40ppm 时, 水稻的产量减少 50%。加入量至 160ppm 时, 水稻已不能生长。稻米中的含砷量, 随土壤中加砷量的增加而增加, 变化幅度在 0.65—2.13ppm 之间。根据国家规定的食品卫生标准, 粮食中含砷量以 As_2O_3 计算不得超过 1ppm。根据这一标准, 土壤中的含砷量达 12ppm 时 (不包括本底砷在内), 糙米中的含砷量已超过了卫生的指标, 达到了

1.04ppm, 即稻谷已有轻度的污染。综合上述结果, 可以认为: 供试的土壤在植稻时, 土壤中砷最大允许残留量约为 8—12ppm。进入土壤的砷化物超过了这一数值时, 不仅会导致稻米的污染, 而且产量也会随之下降。

水稻收获后, 继续种小麦时, 小麦仍生长良好, 且其长势有随土壤中含砷量的增加而增加的趋势。其主要原因不是砷对小麦生长有促进作用, 而是因为在前一作的水稻试验中, 虽然施肥量相同, 但水稻从土壤中吸走的养份量, 则因各试验处理间水稻长势的而异。水稻生长愈好, 吸走的养份也愈多; 相反水稻受害愈严重, 遗留在土壤中的养份也愈多。由于在种植一季水稻后, 各处理间土壤养份含量发生了变化, 所以也就造成了小麦长势的差异。应该指出, 在含砷量为 320ppm 的处理中, 虽然小麦的产量仍有提高, 但小麦的长势已出现异常, 表现为叶色变深, 株型变矮。

麦粒含砷量的分析结果如下。对照处理麦粒的本底砷含量为 0.04ppm; 土壤加无机砷量在 8ppm 以内的各处理中, 麦粒的含砷量均恒定在这一水平, 随后含砷量随土壤加砷量的增加而增加。土壤中的含砷量在 160ppm 以内时, 麦粒中的含砷量均未超过食品的卫

表 2 无机砷化物对水稻、小麦生长的影响

土壤加砷量 (ppm)	水稻(品种: 东方红)				小麦(品种: 钟山 1 号)			
	株高 (厘米)	草重 (克/盆)	谷重 (克/盆)	糙米含砷 (ppm)	株高 (厘米)	草重 (克/盆)	粒重 (克/盆)	表粒含砷 (ppm)
0	74.0	41.9	50.9	0.65	50.5	11.8	12.2	0.04
2	72.9	40.2	52.6	0.72	51.9	12.1	12.3	0.04
4	72.2	40.3	54.5	0.82	52.8	12.5	13.6	0.04
8	72.1	39.7	53.4	0.94	53.8	13.6	13.8	0.04
12	68.5	38.4	44.3	1.04	54.7	14.2	14.3	0.07
16	68.3	32.2	38.9	1.11	55.5	15.1	15.5	0.07
20	67.8	24.5	33.5	1.41	54.8	15.3	15.8	0.07
40	54.6	16.0	18.7	2.13	55.4	16.9	14.2	0.15
80	35.1	7.5	5.3	2.08	55.0	21.2	16.9	0.26
160	30.1	3.6	0	—	55.0	19.9	16.9	0.45
320	0	0	0	—	49.0	20.7	17.1	1.03

注: 糙米和麦粒中的含砷量以 As_2O_3 计算。



图2 砷对水稻的毒害

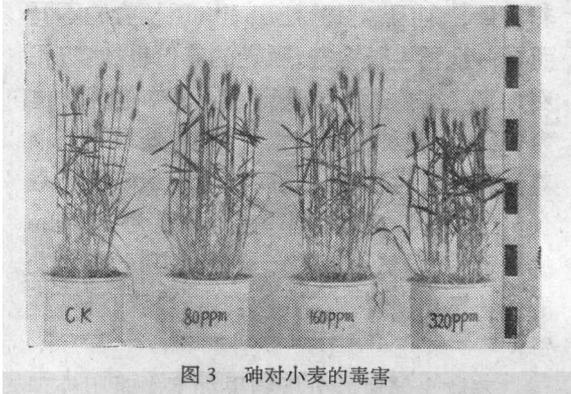


图3 砷对小麦的毒害

生标准。当土壤中的含砷量提高到 320ppm 时,麦粒中的含砷量略超过规定标准。因此,可以认为,在旱作条件下,在种植小麦时,砷在土壤中的最大允许残留量可高达 160ppm。它比种植水稻时,土壤砷的最大允许残留量要大十余倍。

通过上述两组试验可以看出,即使是同一种土壤,在种植不同作物时,砷在土壤中的

最大允许残留量是不一样的。这是因为在不同的水旱条件下,砷在土壤中存在形态不同,以及不同作物对土壤中残留农药的吸收能力有差异的缘故^[5,6,7]。

测定砷在土壤中最大允许残留量的数值,对于预测预报土壤砷污染的状况,估算某些砷类化合物允许进入土壤的最大数量,以及计算某些含砷农药或含砷污水的最大允许使用年限,都有一定的参考价值。对于已经遭受一定程度砷污染的土壤,亦提供了可通过改变耕作方式,更换作物种类等办法来进行“避毒”的资料。

2. 有机砷化物对水稻生长及其污染的影响 在这一组试验中,供试的土壤仍为无锡的水稻土,供试农药为甲基砷酸钙(含有效成份为 10%)。把相当于每亩施用 0, 1, 2, 4, 6, 8, 10, 20 斤的量均匀地加入土中,在相同的施肥水平和管理条件下进行水稻的盆栽试验。

试验结果表明(见表 3): 甲基砷酸钙的用量每亩达 4 斤时,早稻的生殖生长已受到抑制,表现为瘪壳率大量增加,畸形粒明显增多,产量显著下降。当甲基砷酸钙的用量每亩为 6 斤时,水稻的营养生长虽与对照处理相比无多大差别,但水稻的生殖生长已是颗粒无收。在此种情况下,若将加入土壤中的甲基砷酸钙的数量,折算成无机砷的数量,可使耕层土壤中的含砷量提高 0.7ppm 左右。

表 3 有机砷对水稻生长的影响

有机砷加量 (斤/亩)	早稻(品种: 二九青)				连作晚稻(品种: 二九青)			
	株高 (厘米)	草重 (克/盆)	谷重 (克/盆)	糙米含砷 (ppm)	株高 (厘米)	草重 (克/盆)	谷重 (克/盆)	糙米含砷 (ppm)
0	53.5	22.3	29.6	0.59	—	18.8	21.7	0.86
1	55.4	23.4	33.0	1.72	—	17.8	20.7	0.90
2	55.2	23.0	29.6	2.02	—	17.8	22.5	0.92
4	53.8	38.6	6.0	2.49	—	18.0	23.7	0.96
6	49.0	45.0	0.1	—	—	19.7	25.0	1.00
8	44.5	48.8	0	—	—	19.8	27.8	0.83
10	31.6	41.8	0	—	—	21.2	27.2	0.92
20	37.5	29.3	0	—	—	40.5	37.7	1.46

这一数值虽比砷在土壤中的最大允许残留量 8—12ppm 的数值要低,但以有机砷的形态存在于土壤中时,对水稻就有明显的毒性。这说明有机砷对水稻的毒害作用比无机砷要大得多。这与有机砷易于被水稻吸收有关。分析受害植株可看出,受无机砷毒害的水稻,植株体内的砷,一般都积累在茎秆部分,很少向籽实部分转移。而受有机砷毒害的水稻,砷不仅在植株的茎叶内有积累,而且转移至籽实部分的砷,明显地比受无机砷毒害的植株要多。这说明有机砷农药的内吸性和其在水稻体内的转移性比无机砷要强。

在这一组试验中,当早稻收获后连作晚稻时,水稻在各级处理中均已生长正常,不再有中毒症状。所收获稻米中砷的残留量,亦都落在 1ppm 以下,不再有砷污染的情况。这些结果说明,有机砷在土壤中的分解速度是快的。加入土壤中的有机砷,只要分解成的无机砷的数量不超过土壤砷的最大允许残留量,它对作物的毒害作用,也将随着其本身的分解而消失。由此可见,有机砷对作物的危害是暂时的,而无机砷对土壤的污染则是持久的。因此,对于环境监测来说,主要应监测无机砷在土壤中的残留状况。对有机砷来说,因其易分解,变化大,在一般情况下监测的意义不大。

(三) 土壤对砷的吸附作用

在通常情况下,土壤对砷的吸附能力愈强,砷在土壤中的毒性也就愈小,砷在土壤中的最大允许残留量的数值也愈大。根据这一特性,就可用无锡水稻土已测得的最大允许残留量和对砷的吸附量这两个数值为基数,与其它土壤对砷的吸附量相比较,来求出各种土壤最大允许残留量可能变化的范围。供试土壤采自苏南十个县的水稻土,并有其它六个大土类的标本。

测定结果表明(见表 4):采自苏南地区的十个水稻土,吸附砷能力都较相近,吸附量均在 206.66—262.19 微克/克之间。无锡水

稻土砷的吸附量为 206.66 微克/克,它的最大允许残留量为 8—12ppm。根据这两个数值和以上的推论,我们即可按比例求出其它几个水稻土的最大允许残留量应在 8—15ppm 之间。这一结果说明:苏南各地水稻土,虽在土壤性质上有些差异,但它们对砷的吸附能力和对砷的最大允许残留量基本相似。

表 4 土壤对砷的吸附作用

采集地点	水稻土		土类	自然土壤	
	吸附量 (微克/克)	相对比值		吸附量 (微克/克)	相对比值
无锡	206.66	100	红壤	309.88	100
吴县	262.19	126.87	砖红壤	259.56	83.74
常熟	260.86	126.63	黄棕壤	200.16	64.59
江阴	246.29	119.18	黑钙土	115.00	37.11
沙洲	238.29	115.31	碱土	80.16	25.87
丹阳	250.48	121.20	黄土	72.34	23.34
江宁	248.89	120.43			
句容	240.11	116.19			
宜兴	221.11	106.99			
溧水	220.91	106.91			

如表 4 所示,在自然土壤中,各类土壤吸附砷的数量在 72.34—309.88 微克/克之间,大小之差达四倍之多。造成上述差异的原因,是与采自不同气候带的各种土壤的性质不同有关。

为了查明土壤性质与砷吸附能力之间的关系,我们进行了不同质地、不同有机质水平、不同粘土矿物类型及其不同的阳离子组成,对砷吸附能力影响的试验。

不同质地的土壤标本,系采自苏南地区湖积物上发育性质基本相似的四个水稻土。这四个标本的粘粒含量(<0.001 毫米)在 13.7—43.2% 之间。试验结果表明(见表 5),

表 5 土壤质地对砷吸附能力的影响

土壤编号	土壤粘粒含量(%)		砷的吸附量 (微克/克)
	<0.001 毫米	<0.01 毫米	
102	13.7	38.3	147.50
103	22.6	48.5	182.00
104	31.9	65.4	255.63
105	43.2	84.4	306.66

土壤的质地状况,对砷的吸附能力影响很大,土壤粘粒含量愈高,吸附能力愈强。

土壤有机质的水平,对砷的吸附作用无明显影响。供试的土壤为无锡水稻土,取一部分用过氧化氢反复处理,除去有机质以后,与未经处理的标本一起,进行砷吸附量的测定。试验结果表明,土壤除去有机质以后的吸附量,反而比未除有机质的还要高(分别为242.50和206.66微克/克)。产生这一现象的原因,可能是砷被土壤所吸附,主要是以阴离子的形式与土壤中带有正电荷的质点相互作用。土壤中的有机胶体一般呈负电性,因此它与带负电荷的砷酸根之间无吸附作用。当土壤颗粒表面被有机胶体复盖时,存在于矿物表面的一些带正电荷的质点,也就失去了与砷化物相互作用的机会。因此,当这些复盖物用过氧化氢去除以后,土壤吸附砷的能力也就相应提高。

为了解不同的粘土矿物类型和不同的阳离子组成对砷吸附能力的影响,试验用小于1微米的蒙脱土、高岭土和白云母三种不同的粘土矿物,分别用 Fe^{3+} 、 Ca^{2+} 、 Na^{+} 三种阳离子将其饱和,然后测定其对砷的吸附量。

试验结果表明,土壤中粘土矿物类型及阳离子组成的不同,对砷的吸附作用都有较大的影响。其中用三价铁离子饱和的三种粘土矿物对砷的吸附作用,都比 Ca^{2+} 、 Na^{+} 饱和

的粘土矿物要强,吸附量在620—1172.5微克/克之间。三者的吸附强度依次为:蒙脱土>高岭土>白云母。

用 Ca^{2+} 饱和的三种粘土矿物的吸附能力次之,吸附量在75—415.6微克/克之间。三者的吸附强度依次为:高岭土>蒙脱土>白云母。由以上结果可以看出,土壤粘土矿物类型和阳离子组成的不同,对砷吸附作用的影响是很大的。其中阳离子组成的影响更为显著。在上述几个大土类中,红壤、砖红壤的吸附量最高的原因,与这两种土壤游离铁比其它土壤为高有关。在碱土中砷的吸附量较低的原因,可能是土壤含 Na^{+} 较多。通过以上工作,可以看出,土壤的质地状况,粘土矿物类型和阳离子组成等,对土壤吸附砷的能力都有较大的影响。因此,可以通过对土壤性质的了解,来估计各地区土壤中砷的最大允许残留量的变化范围。

三、小 结

1. 砷类化合物对水稻的毒害症状,随砷类化合物种类不同而异。无机砷化物主要影响水稻的营养生长,破坏土地的生产力。有机砷类农药主要影响水稻的生殖生长,导致水稻的不实,或形成畸形稻粒。

2. 土壤中残留砷化物对作物的毒害剂量,随砷化物的种类,作物的品种,土壤的性质不同而异。来自无锡的水稻土,种植水稻时,土壤砷的最大允许残留量为8—12ppm;苏南地区水稻土砷的最大允许残留量的范围约8—15ppm之间。土壤砷的最大允许残留量的数值,对于估算砷类农药的允许使用年限,对于环境监测工作和防止土壤的砷污染,都有一定的参考价值。

3. 无锡水稻土在改旱种植小麦时,土壤中砷的最大允许残留量在160ppm以上,比种植水稻时砷的最大允许残留量要大十余倍。因此水改旱的方法,是改良砷污染土壤的一

(下转第65页)

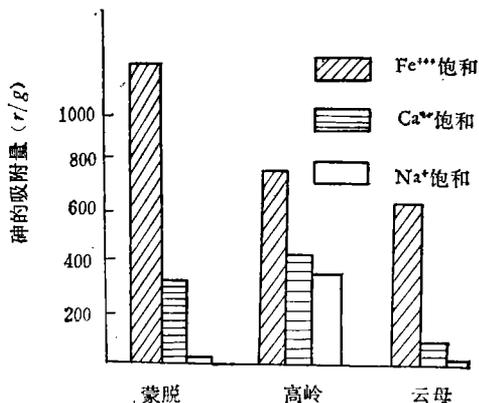


图4 粘土矿物对砷的吸附作用

电子工业用的一种新腐蚀液

我校化学系 73 级腐蚀液小组师生,坚持“两服务一结合”的方针,走出校门与我省有关工厂相结合,试验成功一种新腐蚀液。这种新腐蚀液不仅解决了印刷线路板制造工艺中的一些技术问题,更重要的是可大大减少对环境的污染,改善工人的劳动条件,为国家回收大量金属铜。

腐蚀液是电子工业上制作印刷线路板的一种刻印剂。原用的腐蚀液有许多缺点,如:不能应用于反镀法新工艺,三氯化铁耗量大,腐蚀液容量小,劳动条件差等。处理使用过的溶液工艺较复杂,回收铜及再生三氯化铁都需较复杂的设备和较大的投资。这在中、小厂一般是很难做到的。

据某无线电厂的初步统计,通过腐蚀液这个渠道每年大约排放掉 800 公斤铜、3 吨三氯化铁和一部分酸液,而且使该厂附近的一条河流遭受到污染。

从保护环境、保障人民健康的原则出发,我们研制成功了一种新腐蚀液,其配方如下:

H ₂ SO ₄ (工业品)	20% (重量百分比,下同)
H ₂ O ₂ (工业品)	10%
AgNO ₃	300ppm

非那西汀(药用品) 400ppm

新腐蚀液有以下几方面的优点:

1. 腐蚀速度快,产量大,效果好,成本低。
2. 适用于丝网漏印板和 Pb—Sn 合金板,为国内实行反镀法新工艺准备了条件。
3. 操作简便,容易实现自动化流水线操作,从而改善工人的劳动条件。
4. 金属铜易回收。母液再生操作简单,只需要定量补加硫酸和双氧水,再生后的母液可循环使用。

新腐蚀液腐蚀铜的反应如下:



从反应式中可以看出,印刷线路板上的金属铜与腐蚀液作用后,只有硫酸铜一种产物。随着铜的不断溶解,溶液中铜离子浓度不断增大。待铜的浓度达到 120 克/升左右时,降温使硫酸铜(CuSO₄·5H₂O)结晶析出,滤出硫酸铜晶体。母液中补加计量的硫酸和双氧水,即可循环使用。所得硫酸铜其铜含量为 98% 左右,可直接用于电镀工业。

新腐蚀液既能有效地回收铜,母液又可循环使用,整个操作过程十分简单,受到使用单位的欢迎。

贵州大学化学系腐蚀液小组

(上接第 46 页)

种措施。

4. 土壤的质地状况,粘土矿物类型,阳离子组成,对砷的吸附作用都有较大影响。而有机质含量高低,对砷的吸附作用没有明显影响。由于土壤性质对砷的吸附作用有影响,所以砷在不同类型的土壤中的最大允许残留量也将是不同的。

由于时间短,缺乏逐年累积的数据,因此仅是初步的小结,有待于进一步试验。

参 考 资 料

- [1] R. J. Evans et al., Anal. Chem., **26**, 595 (1954).
- [2] Official Methods of Analysis, 10th Ed., 1965.
- [3] D. W. von Endt et al., J. Agr. Food Chem., **16**, 17 (1968).
- [4] L. W. Jacobs et al., Soil Sci. Soc. Amer. Proc., **34**, 750 (1970).
- [5] E. D. Lloyd et al., Soil Sci. Soc. Amer. Proc., **36**, 276 (1972).
- [6] L. W. Jacobs, Agro. J., **62**, 588 (1970).
- [7] E. A. Woolson et al., Soil Sci. Soc. Amer. Proc., **35**, 938 (1971).
- [8] 四川农学院农化系农药污染小组,水稻田被农药砷酸钙污染后的改良试验(内部材料), 1975 年。