

土壤砷环境容量及其数学模型的研究

熊先哲 张学询 李培军 王裕顺 任 华 王连平 宋胜焕

(中国科学院林业土壤研究所)

目前我国开展的土壤环境容量的研究中,对于环境容量这一概念的理解,是指某一环境单元对污染物的最大允许负荷,在此允许限度之内,土壤生态系统的结构和功能处于正常状态,保持良好的生产能力,能够提供符合食品卫生标准的农产品,并且不导致对地下水、地表水等环境的次生污染。国外对土壤容量自七十年代以来,陆续提出了土壤重金属的纯容量 (purifying capacity)、渗透容量 (filtering capacity)、化学贮备容量 (chemical storage capacity)、缓冲容量 (buffering capacity) 以及固定容量 (fixing capacity) 等等,主要是研究土壤和重金属之间的相互作用,渗透和滞留的规律。由此可见我国对于土壤容量,与国外相比,赋予了更为广泛的概念,而且突出应用性,是一项具有探索性的研究。这一研究在污染物的总量控制和土壤的环境管理和规划中,具有经济效益。本文以类金属砷为重点,研究其土壤环境容量及其数学模型。

一、实验目的和设计

由于我国目前尚未制订和颁发土壤重金属的环境质量标准。因此土壤容量的研究,首先要污染物的土壤临界含量方面做大量的基础研究,其次要研究构造土壤容量数学模型,第三要提供模型所需的各种参数。为此,实验设计分下列部分:

1. 作物盆栽等级试验

试验作物水稻,投加试剂是砷酸钙,处理等级按土壤砷含量 (ppm) 共有: 9.6 (对照)、15、20、25、30、40、65、120。每个处理四次重复 (1983)。次年后效试验是三次重复 (1984),每个盆钵装土 5kg,供试土壤为草甸棕壤,基本理化性质如表 1。

2. “微缩型”土柱试验

为研究砷对土壤氮素转化和呼吸强度的影响而设计。用聚乙烯塑料桶, $\phi = 5\text{cm}$, $H = 20\text{cm}$, 内装风干土 250g/桶,每桶加入蛋白胨 1g 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 100mg, 加水适量,试验处理如表 2 所示。三次重复,置于 SS-400A 生物人工气候箱内培养一个月后,测定土壤中三氮含量和呼吸强度。

3. 田间平衡场试验

为研究砷在土壤中的输入、输出的物质平衡以及淋溶过程对地下水的影响而设计。在田间取面积 2m^2 的水稻田,深度为 1m,土层不予扰动,土体四个侧面用两层塑料布围起,成为独立的微型小区。小区与外部不发生横向的水分和物质的交换。在 1m 深处定时采集淋溶液。处理小区砷浓度为 40ppm,表土均匀拌入,试剂为砷酸钙。

4. 测试方法

土壤、水、作物中的砷测定:氢化物-原子吸收分光光度法。有效态砷用 1M HCl 提取,水土比为 5:1,温度 25°C ,振荡一小时,氢化物-原子吸收法测定。土壤全氮:凯氏法。氨氮:纳氏试剂比色法。硝酸态氮:酚

表 1 供试土壤的基本理化性状

有 机 质 (%)	盐基代换量 (me/100g土)	pH	机械组成状况(%)						土壤质地
			粗中砂	细砂	粗粉砂	中粉砂	细粉砂	粘粒	
2.03	19.18	6.4	6.1	19.9	32	10	12	20	中壤

表 2 土柱培养试验砷处理

砷的类型及价态	所用砷试剂	处理的浓度等级 (ppm)
对 照	未 加	10.39
Ca-As ³⁺	Ca ₃ (AsO ₄) ₂	40
		70
Na-As ³⁺	NaAsO ₂	40
		70
Na-As ⁵⁺	Na ₂ HAsO ₄ ·7H ₂ O	40
		70

二磺酸比色法。水中硝酸态氮：紫外分光光度法。土壤呼吸强度：碱吸收滴定法。

二、试验结果与分析

1. 砷对盆栽水稻生物量的影响

土壤中投加微量砷，对水稻有一定刺激作用(1983)，但当土壤砷达到 30ppm 时，则造成减产 10.25%(1983) 和 14.96%(1984)，见表 3。减产皆已超过 10%。土壤 30ppm

表 3 砷对盆栽水稻产量的影响

处理土壤砷浓度 (ppm)	1983 年		1984 年	
	产 量 (g/盆)	增减产 (%)	产 量 (g/盆)	增减产 (%)
9.6 (对照)	31.2	0	59.5	0
15	33.2	+6.41	58.1	-2.35
20	31.7	+3.25	58.3	-2.02
25	30.7	-1.60	59.5	0
30	28.0	-10.25	50.6	-14.96
40	26.3	-15.71	50.7	-14.79
65	25.9	-16.99	50.4	-15.29
120	16.8	-45.15	44.1	-25.88

处理和对照的各项考核数据见表 4。

由表 4 可见，造成减产的因素并非株高、有效分蘖数的显著变化，而是由于小穗数的减少和千粒重的降低。这种营养生理的受阻，起因于砷对作物的毒害（首先发生在根部），使水稻正常的代谢功能受到强烈抑制。

综上所述，若以毒害造成水稻减产 10% 考虑，那么土壤砷的临界含量为 25ppm。

2. 土壤砷对水稻植株砷含量的影响

土壤砷与水稻植株各部位砷含量的对应数据，如表 5。

水稻植株各部的砷含量 (y) 与土壤砷浓度 (x)，经非线性回归，绘出负指数方程曲线，相关系数显著 (图 1)。本试验处理等级为 8，自由度为 6，当置信度 $\alpha = 0.01$ 时的相关系数 $r = 0.8343$ ，从图 1 的各 r 值看，均大于 0.8343。

所以，水稻根砷含量安全上限为 756ppm，毒害下限为 841ppm。上述的负指数方程可用于环境容量数学模型。

3. 土壤有效砷的生物效应

由于土壤中重金属的生态效应、作物效应以至环境效应，不仅与它的总量有关，而且与有效态的关系更为密切。有效态是指具有生物化学活性的那部分金属的数量。因此土壤环境标准和环境容量由总量逐步向有效态过渡是一种必然的趋势。盆栽水稻土壤有效态砷含量见表 6。

盆栽水稻糙米、稻壳、茎叶、根的砷含量与土壤中有效态砷的函数关系也是负指数方程，而且相关系数更高 (图 2)。

与土壤总砷临界含量 25ppm 相对应，土

表 4 砷对盆栽水稻产量构成的影响

年 度	处理土壤砷浓度 (ppm)	株 高 (cm)	分 蘖 数		干 物 重 (g/盆)	籽 实 重 (g/盆)	干 粒 重 (g)
			有 效	无 效			
1983	9.6 (对照)	84.0	26.7	3.7	73.7	31.2	
	30	87.5	27.0	0.3	65.7	28.0	
1984	9.6 (对照)	76.7	32.0	0	94.1	59.5	22.4
	30	73.3	29.3	0	86.9	50.6	21.5

表 5 土壤砷对水稻砷含量的影响 (单位: mg/kg)

处理土壤砷浓度 (ppm)	糙米砷含量	稻壳砷含量	茎叶砷含量	根砷含量
9.6(对照)	0.16	1.55	2.43	42.90
15	0.23	3.97	6.23	252.00
20	0.38	4.82	7.56	497.45
25	0.38	4.73	7.42	756.10
30	0.39	4.82	7.56	841.05
40	0.39	5.62	8.82	891.18
65	0.45	5.35	8.40	982.80
120	0.47	5.61	8.82	1185.56

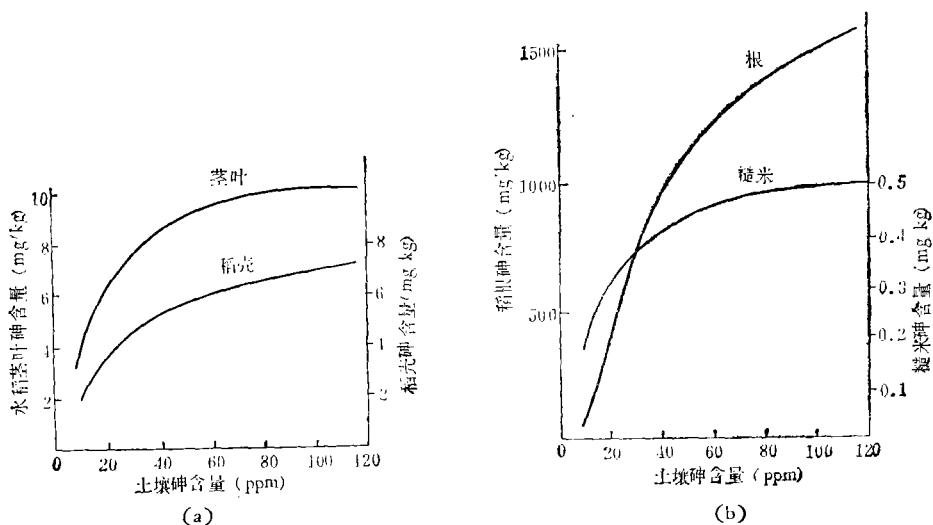


图 1 水稻植株各部位的砷含量与土壤砷含量相关曲线

$$\begin{aligned}
 \text{茎叶: } y &= 11.50e^{-(12.65/x)} & \text{糙米: } y &= 0.55e^{-(11.52/x)} \\
 r &= 0.922 & r &= 0.9667 \\
 \text{稻壳: } y &= 7.33e^{-(12.04/x)} & \text{稻根: } y &= 2127e^{-(36.43/x)} \\
 r &= 0.92 & r &= 0.973
 \end{aligned}$$

表 6 盆栽土壤中有有效态砷含量 (单位: ppm)

土壤总砷	9.6 (对照)	15	20	25	30	40	65	120
土壤有效态砷	0.50	1.30	2.44	3.11	3.60	5.08	9.76	17.52
有效砷/总砷 (%)	5.16	8.68	11.98	12.08	11.56	12.13	15.38	14.77

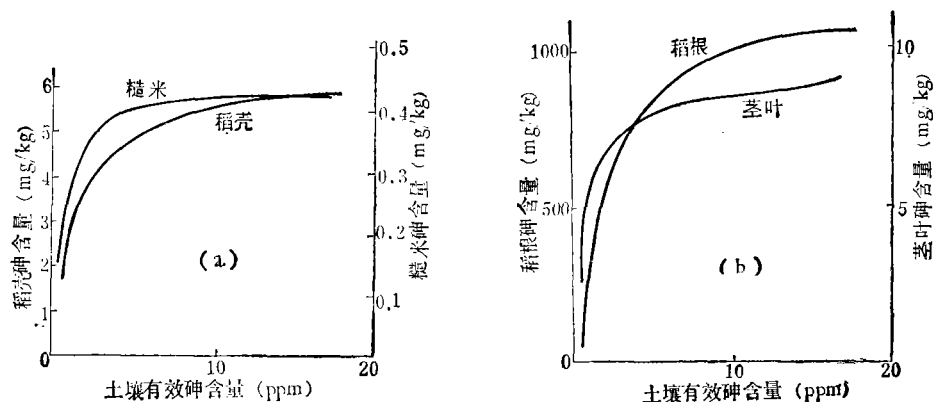


图 2 水稻植株各部位的砷含量与土壤中有有效态砷相关曲线

$$\text{稻壳: } y = 6.03e^{-\frac{0.66}{x}} \\ r = 0.9917$$

$$\text{稻根: } y = 1167e^{-\frac{1.68}{x}} \\ r = 0.9910$$

$$\text{糙米: } y = 0.45e^{-\frac{0.65}{x}} \\ r = 0.9564$$

$$\text{茎叶: } y = 9.46e^{-\frac{0.66}{x}} \\ r = 0.9919$$

表 7 砷对土壤氮的转化和呼吸强度的影响

处 理	对 照 10.39 (ppm)	Ca—As ³⁺ (ppm)		Na—As ³⁺ (ppm)		Na—As ³⁺ (ppm)	
		40	70	40	70	40	70
全 N (%)	0.17	0.20	0.19	0.18	0.21	0.20	0.20
NH ₄ -N (ppm)	23.21	24.53	29.42	31.64	31.58	25.65	24.75
NO ₃ -N (ppm)	82.30	53.03	47.67	48.17	73.33	63.60	63.73
呼吸强度*	0.48	0.57	0.48	0.48	0.48	0.48	0.67
有效砷 (ppm)		8.07	18.81	6.19	14.31	7.35	15.44
有效砷/投加砷(%)		26.88	31.35	20.63	23.85	24.48	25.73

* 单位: CO₂mg/24h · 100g_土表 8 平衡场淋溶液 As 和 NO₃-N 的测定
(单位: ppb)

项目	As		NO ₃ -N	
处 理	对照 11ppm	砷处理 40ppm	对照 11ppm	砷处理 40ppm
测定日期 (1984)				
6月15日			11.66	7.77
6月25日	10.36	7.28	10.55	18.32
7月10日	10.36	10.64	18.20	14.99
7月25日	10.92	10.36		
8月25日	8.75	8.25		

壤有效态砷临界含量为 3.11ppm。

4. 砷对土壤中氮的转化和呼吸强度的影响

“微缩型”土柱实验的结果,如表 7。从表 7 看到,各种形态和价态砷处理,比对照的全氮量高 5.88—23.53%, NO₃-N 低 10.94—42.08%, NH₄-N 高 5.69—36.32%, 呼吸强度差异不显著。由此可见,投加砷对硝化作用的抑制较为明显。

由此可见,土壤砷对氮的转化和呼吸强度产生显著影响的浓度,通常高于对作物的危害浓度。

5. 田间平衡场实验结果

表 8 列出了田间平衡场 1m 深处所收集

的淋溶液中砷和硝酸态氮的含量,籍以判断砷处理是否会导致地下水的砷污染,并以 $\text{NO}_3\text{-N}$ 为指示,判断投加一定限度的砷,是否会引起淋溶液异常变化。从表 8 看出,土壤砷 40ppm 时,淋溶液中砷和硝酸态氮含量属正常范围,没有污染地下水。

土壤输入砷后,淋溶到耕层以下土层(一般不超过 40—60cm)和浅层地下水这两部分的砷量,前者远大于后者,两者之和,与土壤表层砷含量的比例,定义为淋溶系数,根据田间平衡场实测,结合污染地区土壤剖面的调查分析求得。

所以,(1)土壤砷浓度 40ppm 时,在环境效应方面不导致地下水污染;(2)此时的淋溶系数为 0.02,可用于环境容量模型。

三、土壤砷临界含量的确定

临界含量确定的依据是多方面的,表 9 列出了依据的项目、必要性以及数量标准。根据不同项目研究所得的土壤临界含量可能

是相同的,也可能不同。那么临界含量最后确定的原则应该是:全面的综合分析,充分重视限制性因素,反复验证,最后加以确定。

根据本文第二部分的实验结果和我所微生物室王淑芳等的研究资料,按照表 9 所列项目,得出了相应的临界含量(表 10)。

从表 10 看到,作物效应是限制性因素,其次是土壤的硝化作用,是确定土壤砷临界含量的关键,综合分析,确定草甸棕壤砷的临界含量为 25ppm (背景值包括在内)。

四、土壤砷的环境容量物质平衡模型

1. 容量模型建立的原则

首先将土壤耕层(0—20cm)定为有输入和输出的开放系统,其次是确定输入和输出项目,分别建立各自的函数式,最后,所谓物质平衡,是指某一环境单元在一定时间内,污染物输入和输出的差值等于限定的土壤层次中污染物的净积累。

表 9 确定土壤临界含量的依据

项目	土 壤 卫 生 学		农产品卫生质量	作物效应	环境效应	
	生化指标	微生物计数			地下水	地面水
目的	保持土壤生态系统处于良性循环状态		防止污染食物链,保证人体健康	保持良好的生产力和经济收益	不引起次生环境污染	
定量标准	凡一种以上的生物化学指标在 7 天以上出现 $\geq 25\%$ 的变化	微生物计数指标在 7 天以上出现 $\geq 50\%$ 的变化	国家或政府主管部门颁发的粮食卫生标准	生理指标或产量指标(降低 10%)	不引起地下水超标	不引起地面水超标

表 10 不同依据土壤砷的临界含量 (单位: ppm)

依据类别	项 目	临界含量	说 明
土壤卫生学	土壤脲酶	40—60	
	土壤放线菌	60—100	
	土壤呼吸强度		影响不明显
	土壤硝化作用	—40	
农产品卫生质量	糙米砷含量		土壤砷 100ppm 时,糙米仍不超标
作物效应	造成 10% 减产	25	
环境效应	对地下水		土壤砷 40ppm 时,不污染地下水

2. 物质平衡模型

总体综合式为:

$$S_{t+1} = S_t + f(I_1, I_2, \dots, I_m)_{t+1} - f'(O_1, O_2, \dots, O_n)_{t+1} \quad (1)$$

式中 S 为土壤污染物浓度; t 为时间(年); I 为输入项; O 为输出项; f 和 f' 为函数。

各函数分式为(在分式中 i 为月份):

(1) 背景值

$$I_1 = f_1(S_0) \quad (2)$$

式中 S_0 为土壤污染物背景值。

(2) 灌溉水的年输入

$$I_2 = \sum_i [f_2(C_w, m_i)] \quad (3)$$

式中 C_w 为灌溉水中污染物浓度; m_i 为 i 月的灌溉量。

(3) 干湿沉降年输入

$$I_3 = \sum_j [f_3(n_j)] \quad (4)$$

式中 n_j 为 j 月干湿沉降总和。

(4) 到地下水的年淋失

$$O_1 = \sum_i [f_4(S_i)] \quad (5)$$

式中 S_i 为 i 月土壤污染物浓度。

(5) 耕层向底层的年迁移

$$O_2 = \sum_i [f_5(S_i, S_c, W_i)] \quad (6)$$

式中 S_i 为 i 月土壤污染物浓度; S_c 为土壤理化性质; W_i 为 i 月接受水量。

(6) 年侵蚀量

$$O_3 = f_6(S_t, R \cdot K \cdot LS \cdot C \cdot P) \quad (7)$$

式中 S_t 为 t 年土壤污染物浓度; R 为降雨侵蚀因子; K 为土壤侵蚀因子; LS 为地形因子, 其中 L 为坡长因子, S 为坡度因子; C 为作物覆盖及管理因子; P 为侵蚀控制措施因子。

(7) 作物年富集量

$$O_4 = \sum_k [x_k(S_t) \times y_k(S_t)] \quad (8)$$

式中 S_t 为 t 年土壤污染物浓度; x_k 为作物 k 部分污染物浓度; y_k 为作物 k 部分生物量; k 为作物的部分(茎、叶、籽实等)。

将(2)至(8)式代入(1)式, 构成完整的物质平衡模型。

3. 模型电子计算机运算的主要程序

(1) 建立输入和输出项方程, 将上述(1)至(8)式由抽象式变为具体函数式。

(2) 往(1)式中给以任一初值 Q_1 , 计算出相应的土壤浓度 S_t , 比较 S_t 和 C_s (土壤临界含量), 求出两者之间的校正系数 α_1 。

(3) 以 $Q_2 = Q_1 \times \alpha_1$ 代替 Q_1 仍输入(1)式, 照此连续迭代, S_t 逐步趋于 C_s , 当 $|S_t - C_s| < \delta$ (δ 为根据精度要求而选定的任意小的正数), 迭代运算終了, 此时的 Q 即为年容量。

4. 土壤砷年容量计算

应用物质平衡模型计算砷年容量, 所用的参数和函数如下:

(1) 土壤砷背景值 $S_0 = 9.60 \text{ ppm}$ 。

(2) 土壤砷临界含量 $C_s = 25 \text{ ppm}$ 。

(3) 作物的富集: 见表 11。

表 11 作物与土壤砷的相关函数式

水 稻		土 壤	砷 浓 度 x (ppm)
砷含量 y (ppm)	糙 米	$y = 0.55e^{-\frac{11.52}{x}}$	
	稻 草	$y = 11.50e^{-\frac{12.65}{x}}$	
	稻 壳	$y = 7.33e^{-\frac{12.64}{x}}$	
产 量 y' (kg/亩)	糙 米	$y' = -1.14x + 346.04$	
	稻 草	$y' = -1.57x + 433.33$	
	稻 壳	$y' = -0.29x + 87.29$	

(4) 土壤砷的淋溶系数为 0.02。

(5) 年侵蚀量为 $613.6 \text{ mg/亩} \cdot \text{a}$

(6) 灌溉水量 $800 \text{ m}^3/\text{亩} \cdot \text{a}$ 其月份分配为

月份	5	6	7	8	9	Σ
用量 ($\text{m}^3/\text{亩}$)	250	150	200	125	75	800

(7) 灌溉水(清水)污染物年输入
2250mg/亩·a

(8) 干湿沉降的污染物年输入 745mg/
亩·a.

将上列参数和函数式代入模型程序,若
年限 t 选为50年,则土壤年容量为

102.66g/亩·a.

上述数学模型,其函数分式部分,随输入
和输出情况而定,灵活运用,以准确反映实际
为原则。这一模型除应用于重金属外,还可
用于土壤中的氮、磷平衡以及其他研究,有较
为广泛的应用性。

铬在农业生态环境中归宿的研究

郑泽群 冯武焕 边淑萍 郑建民 张丽珍* 邢胜利*

(西安市农业科学研究所)

在六十年代期间,距西安城南 4km 的野
狐庄的井水变为淡黄色,用该水灌溉农田后,
农作物叶片出现黄白色斑点、卷缩,须根腐
朽,严重时植株萎蔫以至枯死。群众反映饮
用“黄水”后,脱发、手脚脱皮、牙痛、脸色
青黄,癌症的发生明显增多。该村的大牲畜
也普遍脱毛。

据文献报道,铬在植物体中的含量为
 $0.05—0.5\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (或 $0.2—1\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)。少
量铬有利于多种植物的生长,但至今尚未证
实铬是植物必不可少的微量营养元素^[1]。高
浓度的铬则抑制植物的正常生长。环境中的
Cr(III) 是人体必需的微量元素, Cr(VI) 对
动植物都有害。电镀、制革等工业废水中含
有较高浓度的铬,尤其在乡镇企业迅猛发展
的今天,研究铬污染对农业生态环境的影响,
并提出防治对策是有重要现实意义的。因
此,我们对野狐庄地区进行了调查研究,结合
盆栽试验,探讨进入地下水的铬在城郊型农
业生态环境中的迁移、转化和归宿。

一、研究方法

以野狐庄一、二组为污染区,远离野狐庄
但土类相同的八里村、山门口和蒋家村为对
照区,共布点 61 个,同步采集地下水、土壤和

农作物样本(当地无地面水)。同时研究铬对
土壤的垂直污染。为了探讨铬污染在水、土
和农作物中的去向,进行了油菜盆栽试验,设
置处理 15 个(表 1),其中第 1—11 处理的供
试土壤系发育于黄土母质的瘠土,有机质含
量为 2.44%,第⑤⑨⑩⑪处理的供试土壤是
在上述土壤中加入有机质,使其含量达到
3.07%。试验重复 5 次。油菜生长于直径和
高均为 20cm 并具底盆的白瓷盆中。每盆装
通过 3mm 筛孔的土壤 6kg。Cr(III) 和
Cr(VI) 分别以 $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
的水溶液加入。为了抵销 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 中的 K 对
油菜的有利影响,各处理均以 K_2SO_4 水溶液
补至含 K 量相同。从播种到收获共 225 天。
收获时分别采集油菜的茎叶(包括荚)、根系、
籽实和土壤。所有植物样品均经 $75 \pm 5^\circ\text{C}$ 烘
干、磨碎、通过 1mm 筛孔备用;土壤样品风
干后通过 1mm 筛孔备用;水样取回后立即
进行分析。

分析方法: pH, 电位法^[2]; 有机质, 重铬
酸钾法^[2]; 阳离子代换量, EDTA-铵盐快速
法^[2]; 铬, 二苯碳酰二肼(Diphenyl-Carbazide,

* 张丽珍、邢胜利现分别在化工部化肥所和陕西省农
牧厅工作;土壤常规分析由李卫等同志完成。