

$\hat{\beta}_0, \hat{\beta}_1, \hat{\beta}_2$; 若知厌氧流化床运行中的 n 组稳态试验数据 $\{y(k), u_1(k), u_2(k), k = 1, 2, 3, \dots, n\}$, 则由(19)式可构成 N 组线性方程, 该方程组的矩阵式为 $Y = V\hat{\beta}$.

式中

$$Y = \begin{bmatrix} z_1 \\ z_2 \\ \vdots \\ z_n \end{bmatrix} V = \begin{bmatrix} 1 & u_1(1) & u_2(1) \\ 1 & u_1(2) & u_2(2) \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ 1 & u_1(n) & u_2(n) \end{bmatrix} \hat{\beta} = \begin{bmatrix} \hat{\beta}_0 \\ \hat{\beta}_1 \\ \hat{\beta}_2 \end{bmatrix}$$

则 $\hat{\beta} = (V^T V)^{-1} V^T Y$ 为(19)式中估计参数的结果。

四、结 论

用有效容积为 100L 的厌氧流化床反应器处理酒精蒸馏残液滤出液高浓度有机废水, 并用工程试验数据对模型作初步验测, 结果是模型的输出值与试验值日均相对误差为 1.74—11%。因此, 厌氧流化床处理有机废水运行过程的参数估计模型是适用的, 如把这些模型用于计算机控制系统, 再加反馈、滤波等一系列修正处理, 效果会更臻完美。

综上所述, 这些模型的特点是: 结构简明且实用。其估计参数的算法由某种目标函数极小化而求得, 有最佳性。由时间区间求得的稳态参数估计模型, 其估计参数具有随应现时新状态的特点, 故对厌氧流化床内缓慢变化的拟稳态过程运用该模型十分有利, 即模型具有在线的客观效应, 其参数包含了对随机因素的补偿作用, 又可随系统的变化不断得以修正。这些模型可作为计算机控制系统的基础模型。厌氧流化床处理有机废液运行系统的参数估计模型兼具理论和实用价值。

参 考 文 献

- 1 Nyns E J. *Proceeding of the Fourth International Symposium on Anaerobic Digestion*, Guangzhou, 1985:23
- 2 Gaize Lettinga et al. *Proceedings of the Furth International Symposium on Anaerobic Digestion*, Guangzhou, 1985:281
- 3 须藤隆一. 下水道协会誌, 1985, 22(255):2
- 4 许保玖. 当代给水与废水处理原理讲义, 北京, 清华大学出版社, 1983:34
- 5 卞国瑞等. 概率论第二册数理统计第一分册, 北京, 人民教育出版社, 1979: 92—93

海河流域土壤中碳的分布特征

刘全友 孙建中 王子健

(中国科学院生态环境研究中心 北京 100085)

摘要 通过对海河流域土壤中碳及其形态含量的分析, 研究了该区不同土壤类型的水平与垂直分布规律, 普遍具有表层含量高于下层含量的垂直分布, 盐化湖土 > 潮土 > 褐土含量的水平分布特点; 并探讨了影响其含量的地貌特征和施肥因素, 具有西部丘陵地区含量分散, 冲积淤积区元素富积, 以及施用农家肥的蔬菜地含量增高的规律; 并探讨了各形态间相互制约的相关性; 同时参照其它地区该元素含量, 确立本区基本没受人为干扰的含量水平, 在此基础上, 作出该区土壤中总碳、无机碳、有机碳、有机质含量分布图。为研究本区碳的生物地球化学循环奠定基础。

关键词 土壤, 碳含量, 分布规律。

环境中的碳不仅是生命元素, 又是植物的营养和调节元素。是自然界中生命及其有机物的组成, 并在有机物的合成、转化和调节植物体内的生理现象以及对环境的影响等方面起着重要作用。弄清土壤中碳及其各形态的分布特征, 对研究碳在自然界中各要素的循环尤为

重要。

一、样 品 来 源

海河流域面积为 26 万平方公里。其地貌

中国科学院“七五”重大基金课题。

收稿日期: 1991 年 4 月 28 日

部位由西向东成阶梯状层层降低。本流域水系比较发育,各河流发源于北部燕山和西部太行山区,其流向受地势控制多为由北西向东南方向流动注入渤海湾。西部西北部为中山与山间盆地,最高海拔 2800 米,向东为低山、丘陵与岗台地,紧邻山前洪积、冲积平原,再向下为大面积冲积平原以及滨海平原。山区为基岩山地,以片麻岩、花岗岩、片岩等为主,山前丘陵台地为黄土覆盖,广大平原为第四纪冲积、湖积、海积沉积物。在上述自然因素的综合作用下,发育着地带性且较复杂的土壤类型。西部中山区为棕壤,低山区为褐土,山前平原、冲积平原为潮土,滨海平原为盐土及盐化潮土,在港、淀、洼等低洼地区发育着沼泽土和水稻土。

针对这一特点,该区布点既依赖于土壤类型,又依据各水系之影响,在两年中(1次/年)

共选 60 个样点(0—20, 20—40cm)和 6 个垂直剖面(1.5m 深 6 个层次),以研究各点碳及其各形态的分布特征。

二、分析方法

1. 无机碳 加入 HCl 产生 CO_2 用比重计算出土壤中 CaCO_3 的含量;
2. 有机碳 加入 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-H}_2\text{SO}_4$ 产生 CO_2 , 用比重计算出 CO_2 的含量;
3. 有机质=有机碳 $\times 1.724$;
4. 总碳=有机碳+无机碳。

三、结 果

根据本区自然要素特点,将样品测得数据分各形态含量范围取平均值,共分四个等级进行作图(图 1、2)。现将数据列于表 1。

表 1 海河流域各类土壤中碳的含量(%)

元素 \ 土类	层次	样品数	褐土	样品数	潮土	样品数	盐化潮土	平均值	
无机碳	上	22	0.97	32	1.08	7	1.18	1.07	1.04
	下	22	0.86	32	1.09	7	1.07	1.01	
有机碳	上	22	0.65	32	0.53	7	0.61	0.57	0.45
	下	22	0.36	32	0.33	7	0.38	0.33	
有机质	上	22	0.80	32	0.89	7	0.99	0.88	0.69
	下	22	0.47	32	0.48	7	0.65	0.50	
总 碳	上	22	1.20	32	1.28	7	1.45	1.31	1.21
	下	22	0.91	32	1.08	7	1.31	1.06	

四、土壤中碳的分布特征

碳在地壳中的丰度是 2000ppm。在自然界中能形成种类繁多的各种化合物,又能成为各种活有机体的重要成分。所以,碳循环有着很重要的地球化学意义。

在自然界中最重要的碳化合物是碳酸盐。除无机化合物外,通过各种生物作用以及有机物质的反应,碳可以与其它重要元素(如氧、氢、氮和硫等)形成许多重要的有机化合物(如石油、天然气、油页岩等)。土壤中的碳主要来自

于以碳酸盐形式存在于各种风化了了的岩石母质中^[1]。

沉积物中碳的丰度一般比火成岩高 20 倍,这表明除岩石经过原始的去气作用以外,土壤形成与母质继续进行风化和淋溶作用有关,造成一些可溶性化合物进一步损失。如 CO_2 在岩浆岩中含量为 0.10%,页岩为 2.63%,砂岩为 5.04%,石灰岩为 41.54%^[2]。因此,土壤中碳及其各形态的含量因母质、土壤类型及其环境条件不同而有较大范围的变化,尤以人为补充有机质多寡影响着它们的相互转化。

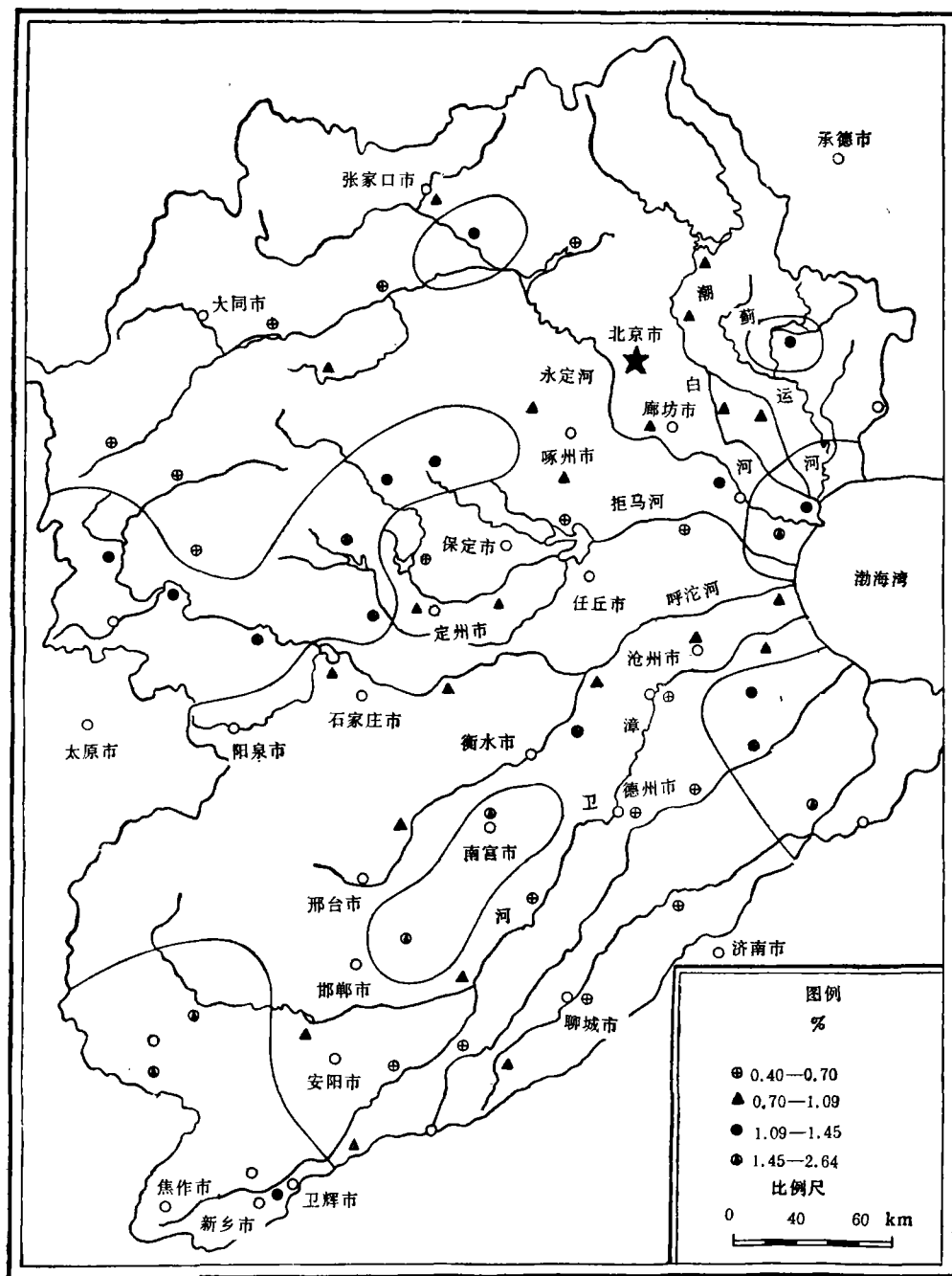


图 1 海河流域土壤中有机碳含量分布

从表 1 可以看出,海河流域土壤中各形态碳在不同母质发育的土壤及不同层次中,其含量都不相同,除无机碳外,其它形态碳都普遍具有表层含量高于下层含量的特点,以有机质表现较为明显。

从纵剖面上看,表层土壤中有机碳,有机质累积,而无机碳呈基本不变或下层有所淀积的现象较为明显。以发育在褐土及潮土区的山西省长治县和河南省卫辉市点为例(图 3、4)。这些形态含量在水平分布和垂直分布上的差异是

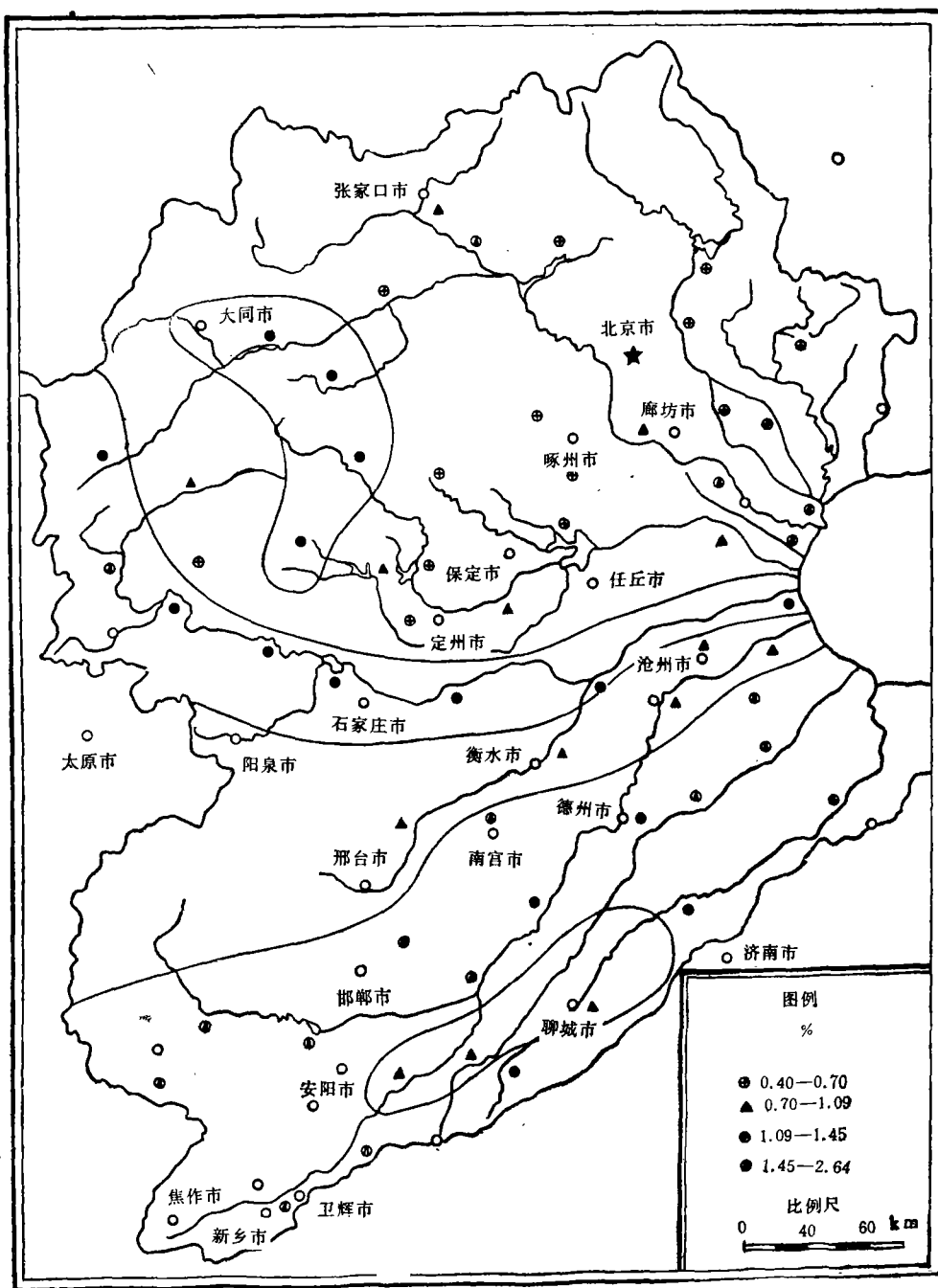


图2 海河流域土壤中总碳含量分布

由各形态的性质随土壤质地、母质、微生物等条件不同而变化。

1. 无机碳

本文所测无机碳主要为土壤中碳酸钙中的碳。其含量分布特征主要受土壤质地与成土母

质所控制。全区含量范围为 0.01—2.3%。上下层平均值为 1.04%。以均值为中值分四个等级进行统计作图(图略),在概率分布上属正态分布型。

本区 61 个点的水平分布特征为高值点主

要集中在太行山以西的低山区。另外,在南部的漳卫河流域无机碳含量仍较高,它们大多在均值线以上。

太行山以西广泛分布着沉积岩类石灰岩的低山区及丘陵区,湖相沉积物,它们的母质组成主要为碳酸钙。经过长期风化作用,不断转移、沉积,使土壤的成分受着母质的强烈影响。如发育在山西省大同西册田点,母质为湖相沉积物,土壤质地较粗,砂性强,植物为高粱,土壤贫瘠,有机质含量为 0.10%。土壤成分与原始矿物比较接近,故无机碳含量较高,为 1.98%。发育在南部漳卫河流域的河南省滑县点,土壤为潮土,质地较细,粘性中度,有一定砂性,母质为冲积平原堆积物。由于深受上游石灰岩区风化物的风化、剥蚀、迁移之影响,该点无机碳的含量为 2.30%。

无机碳含量的低值区主要分布在蓟运河流域和太行山的紫荆关一带,它们的含量普遍低于均值以下。蓟运河流域土壤的母质主要为北部燕山山脉的岩浆岩如花岗岩等风化物。土壤熟化程度较好,有机质较高。例如北京顺义县样点,土壤粘性强,有机质为 1.00%,无机碳含量为 0.03%。又如太行山区紫荆关褐土,母质为岩浆岩中山区,土壤发育程度差,砂性强,有机质含量为 0.90%,透水性较好,淋溶现象较明显,故该点无机碳含量为 0.11%。

另外,随着风化母质的迁移,土壤不断地耕垦熟化,发育在河北省冲积洪积平原的潮土和盐化潮土,无机碳含量比较高。如河北省南官市(1.6%),山东省乐陵县(1.99%)等样点,由于这些土壤的质地较重,粘性增强,透水性较差,地下水位较高,故在本区表现出无机碳含量褐土(0.92%) < 潮土(1.09%) < 盐化潮土(1.13%)的现象。

从纵向看该区无机碳的分布出现两种现象,一为无机碳含量随剖面深度而增加(图3);二为不随剖面深度而变(图4)。母质为洪积冲积物的潮土和盐化潮土,无机碳含量并无层次变化。图3所示的山西省长治县的纵剖面点,母质为石灰岩,发育在陶清河二级阶地上,表层

质地疏松,粘性差,而向下土壤的熟化程度逐渐降低,更加接近母质的组成,并且有轻微的石灰淀积现象。因此,碳酸盐含量明显受层次变化的影响。

2. 有机碳

有机碳在自然界的主要存在形式是腐殖质,它在土壤中起着重要作用^[3]。

本文所测有机碳的含量范围为 0.05—2.18%,均值为 0.45%,上层均值 0.57%,下层均值 0.33%。以均值为中值分四个等级进行作图(见图1)。从分布类型上看属负偏态分布。本区 61 个点的分布主要集中在中值线以下,即大部分都低于 0.45%,占全区分布点的 70%。

本区有机碳含量从水平分布上看,含量较高的样点其特点有两个,一是有机碳含量与水热条件有关,分布在沿河漫滩的长年耕种熟化程度较好的土壤,有机碳含量较高。二是与施肥有关。人为施入肥料,尤其是人粪尿有机肥,对有机碳的增加很有利,在蔬菜地更为明显。如河北省曲周县样点,除生活污水灌溉外,还

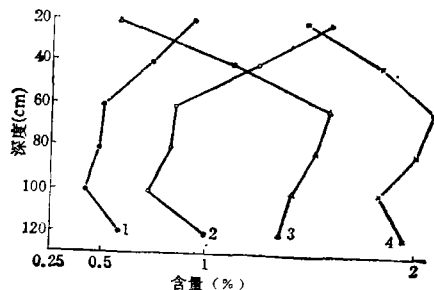


图3 山西省长治土壤剖面中碳的变化
1. OR-C 2. OR-M 3. IO-C 4. TO-C

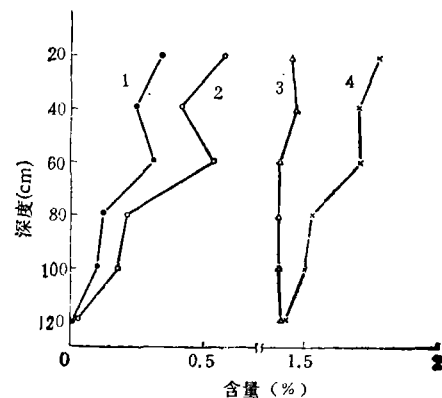


图4 河南省卫辉土壤剖面中碳的变化
1. OR-C 2. OR-M 3. IO-C 4. TO-C

经常施用有机肥,土壤呈黑色,有机碳含量为 1.06%。

从纵剖面看,有机碳的分布均随剖面深度增加而呈递减的趋势,尤其是以石灰岩为母质的褐土区,受其影响更为明显(图 3、4)。上层土壤的熟化,肥料的施入,枯枝落叶的腐烂,生物的固氮等都有利于有机碳的转化与积累。

3. 有机质

本区有机质的含量范围是 0.10—2.20%,均值为 0.69%,上层均值 0.88%,下层均值 0.50%。以均值为中值,分四个等级进行数理统计作图(图略)。从概率分布类型看属负偏态分布。61 个点的分布集中在中值线以下的占 62%。高值点仅占 38%,主要在蓟运河、潮白河流域,以及具有积水条件的河流阶地和蔬菜地。

土壤有机质主要来自各种植物的茎秆、根茬和落叶,土壤中的动物和微生物,以及施入的各种有机肥料。这些有机物在物理、化学、生物因素的共同作用下,绝大部分较快地分解为水和二氧化碳,只有一小部分转变为另一种形态的物质,即土壤有机质^[9]。

本区的洪积冲积平原,以及滨海平原和三角洲,水热条件较西部山区好,土地利用率高,由于频繁的耕作与施肥,土壤有机质不断积累,加上强烈的人为活动,有机质在剖面的分布也较深。如河北省安国县点的有机质含量表层 1.16%,60 Cm 深处为 0.61%。在低洼的湖相沉积物中有机质含量更高,如在河北省王快水库,有机质含量为 1.1—1.3%,这里受湖积淤积物影响,水位较高,便于有机物的积累,作物长势良好。

发育在潮白河、蓟河流域的潮土,有机质含量均在 1% 以上,这里土壤湿润,耕种历史悠久,作物生长良好,由于实行机械化收割,秸秆还田率较高,因此造成一种良性循环。如山西省平原县样点,有机质含量为 1.48%。该点发育在滹沱河流域的二级阶地上,母质为冲积平原堆积物,水位较高,土壤湿润含黑色腐殖质,河流淤积物较明显,以施农家肥为主。

尽管如此,全区有机质含量仍普遍较低。由于本区存在着西高东低的差别,给成土条件、土壤性质、氧化还原条件、微生物活动量等带来一定差异。本区不同土壤类型中所含有机质总趋势是,褐土<潮土<盐化潮土。

4. 总碳

总碳包括无机碳、有机碳和有机质。在本区的分布特征虽与有机碳不完全一致,但也有一定关联。将所测数据经统计以均值为中值分四个等级作图(见图 2)。

该区总碳含量范围在 0.40%—2.64% 之间均值为 1.21%。上层均值 1.31%,下层均值 1.10%,属正态分布。

从水平分布上看,较高含量的点主要分布在太行山以西的低山丘陵和沿漳卫河一带。此分布现象与无机碳含量分布有些相似,这一规律说明总碳含量除受有机碳含量影响之外,主要还是受西部以沉积岩类石灰岩风化物为母质的土壤类型的控制。如滹沱河流域总碳含量偏高,主要是受以碳酸盐为主的风化物洪积物的影响。

五、各形态碳的相关性

碳在生物圈中以各种不同形式存在,并以较快的速度转化、循环,然后进入缓慢的地质循环^[3]。

现将碳的各形态含量进行相关统计,同时将水中总碳也进行相关计算,结果列于表 2。

从表 2 可以看出,土壤中各形态间以及与水中总碳间都存在一定相关性。

1. 本区水中总碳与土壤中无机碳、总碳大都呈正相关,且表层相关性要好于底层。说明河流中碳的含量受着补给区成土母质的影响,特别是碳酸盐类控制着河水中可溶性 HCO_3^- 的数量。

2. 土壤中总碳与无机碳含量的相关性相当好,尤其是下层达 0.76。说明总碳主要还是来自风化物中的碳酸盐类。另外,土壤中有机质与有机碳含量相关性也较好(0.87)。

3. 土壤中无机碳与有机碳、有机质相关性

表 2 土壤中各形态碳与水中总碳之间相关系数

形 态	无机碳	有机碳	有机质	总碳	水中碳
无机碳	1.00 ¹⁾ (1.00) ²⁾				
有机碳	-0.14 (-0.11)	1.00 (1.00)			
有机质	-0.06 (-0.05)	0.57 (0.87)	1.00 (1.00)		
总碳	0.58 (0.76)	0.62 (0.65)	0.35 (0.58)	1.00 (1.00)	
水中碳	0.36 (0.28)	-0.01 (0.04)	0.31 (-0.01)	0.31 (0.27)	1.00 (1.00)

1) 上层土壤相关系数 2) 下层土壤相关系数,下同。

较差或呈负相关。说明当成土母质在风化、成土、迁移过程中形成无机碳的条件,与无机碳通过物理、化学、微生物等作用转化为有机碳以及由枯枝落叶等形成有机碳、有机质的条件是不一致的。所以,在本区土壤分布规律上也有一定差异。

六、本区与其他地区碳含量

土壤中碳的含量变化较大,将不同程度地受着成土母质、耕耘、秸秆还田、人工施肥等影响。现将本区及其它地区土壤中碳含量列于表

3.

表 3 各地土壤中碳的含量(%)

地 区	土类	无机碳	有机碳	有机质	总碳
海河流域	褐土	0.92	0.51	0.64	1.06
	潮土	1.09	0.43	0.69	1.23
	盐化潮土	1.12	0.45	0.82	1.38
美国伊利诺斯(洲) ^[3]	农业土		1.33		
吉林扎鲁特旗 ^[4]	草原碱土	3.31		2.07	
四川昭化县 ^[4]	紫色土	1.53		1.34	
新疆巩留县 ^[4]	灰钙土	3.13		1.95	
江苏启东县 ^[4]	灰潮土	1.58		1.50	

从表 3 可以看出,本区土壤中无机碳的含量低于吉林扎鲁特旗的草原碱土和新疆巩留的灰钙土。碱土或盐土在干旱或半干旱地区,因强烈蒸发形成盐碱化土壤,夏季降水,土壤产生季节性脱盐,而春秋干旱季节蒸发大于降水,又引起土壤中碳酸钙累积等盐积现象。灰钙土是我国温带与暖温带干旱与半干旱地区的土壤类型,广泛分布在北方牧区,由于温度低,降水少,

腐殖质累积较少,钙化作用强烈,石膏与盐分积累比较明显。因此,要比本区熟化了的耕种土壤中碳酸盐含量高得多。

参 考 文 献

- 1 刘英俊等. 元素地球化学,北京,科学出版社,1984: 429
- 2 袁可能. 植物营养元素的土壤化学,北京,科学出版社,1983:125
- 3 陈文新. 土壤与环境微生物学,北京,北京农业大学出版社,1989: 70.73

(上接第 72 页)

参 考 文 献

- 1 梅纳德 M. 哈弗斯密特著,过孝民译. 环境、自然系统和发展经济评价指南,北京,轻工业出版社,1988: 165—

195, 265—275

- 2 江苏省统计局. 江苏年鉴,统计出版社,1980, 1985—1988
- 3 葛吉琦. 农村生态环境,1991, (1): 46
- 4 过孝民等. 中国环境科学,1990, 10(1): 51

Key Words: Anaerobic Fluidized Bed Reactor(AFBR), Steady theoretical model, Model of parameter estimation.

Characterization of Distribution of Carbon in Haihe River Valley. Liu Quanyou, Sun Jianzhong, Wang Zijian (Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences): *Chin. J. Environ. Sci.*, 13(2), 1992, pp.26—32

This paper approaches the distribution of carbon content in different types of soil in Haihe River valley and the horizontal and vertical changes of various forms of carbon in the soils, studies the ways of natural enrichment, increasing or decreasing, the environment for self-cycling and characteristics of carbon in soil under given conditions and therefore lays a foundation for the study of inventory and flux cycling system of carbon in this region.

Key Words: carbon distribution in soil, carbon cycling.

Characteristics of Temperature Profile in the Polluted Urban Atmosphere of Lanzhou. Wang Haixiao, Gao Huiwang, Chen Changhe (Atmospheric Science Department of Lanzhou University): *Chin. J. Environ. Sci.*, 13(2), 1992, pp.33—35

Based on the comparison of temperature profiles of Polluted urban atmosphere in Lanzhou with those of rural atmosphere in Gaolan, the urban island effect and the influence of air pollutants on lower atmospheric layer at different altitudes were analysed. An analysis of regression was carried out with the data of temperature increment in middle lower atmosphere and lower atmospheric turbidity during daytime. A linear correlation was observed.

Key Words: urbanisland effect, atmospheric temperature profile

Study on Biodegradability of Benzene Chlorides. Zhao Jianfu (School of Environmental Engineering, Tongji University, Shan hai): *Chin. J. Environ. Sci.*, 13(2), 1992, pp.36—38

Biodegradability of six benzene chloride compounds (chlorobenzene, 1, 2-dichlorobenzene, 1,3-dichlorobenzene, 1,4-dichlorobenzene, 1,2,4-trichlorobenzene, hexachlorobenzene) in the priority pollutants were studied with continuous, completely mixed flow activated sludge reactors. Results showed that, except hexachlorobenzene, all the other five benzene chlorides could be biodegraded by domesticated microorganisms. Biodegradation rates of the compounds decreases with the increase of chlorine substituents in the benzene ring, and hexachlorobenzene could not be degraded by the microorganisms in the test during a period of 28 days.

Key Words: priority pollutants, Benzene Chlorides, biodegradability, activated sludge process.

Changes of Content of Protein, Nucleic Acid, Free Amino Acid and Peroxide Isoenzyme in Woody Plant Leaves in Petrochemical Air Pollution Area of Daging, Heilongjiang Province. He Shimin, He

Yanling (Department of Biology, Qiqihar Teachers College): *Chin. J. Environ. Sci.*, 13(2), 1992, pp.38—40
Obvious changes were observed in the content of protein, nucleic acid, free amino acid and peroxide isoenzyme in woody plant leaves in petrochemical air pollution area compared to the trees in unpolluted areas. The trees with small change in content of above chemicals possess strong pollution-resistant ability. Among the compounds mentined above, Protein and nucleic acid content decreased and free amino acid and peroxide isoenzyme content increased in the polluted tree leaves. The order of pollution-resistant ability of the trees observed is as follows; *Picea koraiensis*, *Salix matsudana*, *Populus berolinensis*, *Ulmus pumila*, *Syringa obvata* and *Acer negundo*.

Key Words: air pollution, petrochemical plant pollution, pollution indicator, protein, nucleic acid, free amino acid, peroxide isoenzyme.

Studies on Mixed Oxide Catalysts for Automobile Exhaust Control Yang Hanpei, Qiu Fali (Chengdu Institute of Organic Chemistry, Academia Sinica): *Chin. J. Environ. Sci.*, 13(2), 1992, pp.41—44

Non-noble metal containing mixed oxide catalysts used for automobile exhaust control were investigated. Results indicated that, among the mixed oxide catalysts under study, ASC(mixed oxides of rare earth, Pb, Mn, Cu, Cr, and additives) has the highest activity and a prolonged resistance to thermal shocks, carbon deposit, and poisoning of sulphur, lead and phosphorous compounds, and therefore possesses certain prospect of application under vehicle operation conditions.

Key Words: automobile exhaust control, mixed oxide catalysts, catalyst of non-noble metal.

RS-1 Type Catalyst for the Combustion of Sulphur-Containing Organic Waste Gases Jiang Xiaoyuan, Yu Qingrui, Jin Songshou (Hangzhou University, Department of Chemistry): *Chin. J. Environ. Sci.*, 13(2), 1992, pp.44—46

In this paper, The oxidation activity of RS-1 type catalyst for ethyl mercaptan, n-butyl mercaptan, carbon disulfide, dimethyl sulfate, ethyl alcohol, and xylene etc. was discussed. Experimental results showed that the catalytic activity was excellent for those sulphur-containing organic waste gases. Oxidation product SO_x from organic sulphur did not react with the catalyst. Analytical results showed that the emission efficiency SO_x was nearly 100%. At reaction temperature of 380°C, space velocity of 10000h⁻¹, and concentrations of ethyl mercaptan and n-butyl mercaptan equal to 4000—8000 mg/m³ and 6000—8000 mg/m³, respectively, purification efficiency reached as high as 99%. This catalyst is mainly applied to purify industrial exhaust sulphur-containing waste gases from pharmaceutical and agricultural chemical factories.

Key Words: sulphur-containing organic waste gases, combustion catalyst, ethyl mercaptan, butyl mercaptan, carbon disulfide, dimethyl sulfate.

Kinetics of Reaction in the Process of Simulta-