

论张士污水灌区的重金属环境容量*

吴燕玉 张学询 陈涛 孔庆新 宋胜焕 王莲萍

(中国科学院林业土壤研究所)

当前,国内外就环境容量的科学含义、影响机制、定量化及实际应用等方面,开展了一系列研究,西村肇(1977)报道了濰户内海海洋环境的容量计算。美国William(1976)报道用每周灌水量计算污灌区的负荷。北京西郊污灌协作组,利用酚、氰在环境中的自净率提出了酚、氰的区域净化量。北京东南郊污灌协作组,在评价工作中提出了土壤重金属污染容纳量概念。

我们自1974年秋开始从事张士污灌区的环境质量评价工作,体会到对一个受到重金属污染的老污灌区,应用环境容量的概念与计算,以达到控制污染的目的,具有实践意义。

一、环境容量问题的提出

沈阳市西郊张士灌区,引用未经处理的工业污水灌田,灌溉水中重金属含量超过农田灌溉水质标准,据1977年张士灌渠渠首水质测定,镉超标4.6倍,铅超标8倍,砷超标8倍。灌区生产的稻米含镉量与灌溉水浓度表现出明显的相关,上游灌溉水中含镉量最高达67ppb,糙米含镉量达1.09ppm,中游灌溉水含镉37ppb,糙米含镉0.48ppm;下游灌溉水含镉7ppb地区,糙米含镉0.19ppm。从1977年以来,由于排污单位重视含镉污水治理,使灌溉水中镉的浓度逐年有所下降,1977年平均为60ppb,1978年为40ppb,1979年下降至10ppb以下。可是在1979年秋,上游地区仍然生产出含镉量大于1ppm的糙米。相反,在1978—1979年二年进行的含镉污水水质标准盆栽试验,在未污染土壤上灌含镉污水,水质浓度从100—1,000ppb,所产稻米中含镉量不超过0.4ppm。

这就启示我们,光靠农田灌溉水质标准还不足以控制污染,土壤的黏粒及有机质对重金属有很强的吸附能力,当重金属积累到一定数量以后,便表现出对植物的残毒作用,因此我们定“环境对污染物的最大允许容纳量”为环境容量,污灌区的重金属环境容量便是以灌区土壤中最大允许积累量来表示。探求灌区的重金属环境容量,对污灌区的污染物实行总量控制,才能减轻污染危害。

二、试验设计与资料来源

为了研究灌区重金属环境容量,从1975—1979年对灌溉水,土壤及水稻植株进行大量田间采样,对上中下游灌溉水质进行了三昼夜连续监测。1978—1979年,在田间设立了三块水量及污染物平衡观测场,长年监测,进行整个生育期平衡计算。

在1978—1979年,进行含镉污水灌溉水质标准试验,含镉污泥不同用量试验,土壤中镉、铅、砷不同等级用量试验等,共十组300多盆次。分别测定土壤及水稻植株(根、茎、叶)中重金属含量。

在1977—1978年并曾采集沈阳市郊清水灌区样品作为本底值。

* 沈阳市于洪区浑蒲灌区管理所协助工作。本所技术室张素纯、姜恒春、孙君燕等同志协助分析。

测定方法 土壤中重金属(Cd、Pb、Cu、Zn、As、Cr)一律以 $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$ 消煮后用原子吸收法测定全量。以0.1N HCl浸提一小时后测定其可溶态。土壤全砷以浓盐酸浸泡24小时后用原子吸收法测定。

植株的重金属测定, Cd、Pb、Cu、Zn用 $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$ 湿法硝化后用无火焰石墨炉原子吸收法测定。As用湿法硝化后用2NHCl定容, 原子吸收法测定。

三、环境容量的计算

当前, 从实际应用出发, 拟将灌区的环境容量计算概括为以下公式:

$$M = [R - B] \cdot V \cdot W_c$$

M 代表每亩地某种污染物的环境容量(克/亩)。

R 代表某种污染物的土壤评价标准(ppm), 包括 R_a 、 R_b 。

B 某种污染物的土壤本底(ppm)。

V 每亩地耕层土壤重量(公斤/亩)。

W_c 土壤容重以1.1计。

$V \times W_c$ 以15万公斤/亩计。

如要求出全灌区重金属总的环境容量值可以按下式计算:

$$Q = M \cdot S$$

Q 全灌区重金属总的环境容量值(吨)。

M 每亩地某种污染物的环境容量。

S 灌区面积(亩)。

1. 土壤本底值(B)

在1977—1978年, 先后在沈阳市东北、东南郊、选择与张土灌区地形、母质相同的水稻清灌区土壤(用井水或库塘水灌溉), 并以1958年所采沈阳平罗堡及大青公社水稻土也作为本底值计算, 见表1。

表1 沈阳市郊清灌区土壤本底值(ppm)

项 目	形 态	样 品 数	平 均 含 量	标 准 差	范 围
镉	全 量	23	0.186	0.165	0.058—0.85
	0.1N HCl	12	0.054	0.03	0.015—0.128
铅	全 量	16	9.94	4.84	3.35—19.4
	0.1N HCl	9	2.12	0.93	1.23—4.25
铬	全 量	7	99	14.83	77—120
	0.1N HCl	7	0.119	0.034	0.088—0.183
锌	全 量	10	37.38	17.34	13.0—68.0
	0.1N HCl	17	2.96	0.75	1.6—4.4
铜	全 量	10	14.27	6.61	6.0—25.0
	0.1N HCl	17	4.12	1.53	2.25—7.55
砷	全 量	12	10.0	2.91	5.75—15.0
	0.1N HCl	2	0.049	—	0.033—0.064
汞	全 量	10	0.039	0.009	0.025—0.058

2. 土壤环境标准值(R)

土壤环境标准值是计算环境容量的关键数据, 标准值宽, 容量偏大; 标准值严, 则容量偏小。土壤环境标准值, 必须结合某一特定环境、土壤和作物条件, 通过试验来确定。

要说明:

(1) 不同的作物种类与土地的利用方式, 土壤环境标准值不同。这是由于生物学特性以及土壤条件变化引起污染物状态变化而造成, 如水稻对Hg、Cd特别敏感, 易产生残毒, 而对铜、锌等则因水田处于淹水条件, 而形成硫化物沉淀, 危害较轻, 我们所提土壤环境标准值以水稻为主要对象。

(2) 土壤环境标准值的表示方式, 没有统一。有以全量, 有以可溶态表示。我们分别以这两种形态测定张士灌区土壤中重金属, 并对灌区土壤的基本性质作了测定, 发现在微酸性土壤条件下(pH6.2—6.8), 镉多以可溶态存在, 而且越近上游, 污染越重, 其可溶态比例越高, 接近90—100%。铅的可溶态比例仅次于镉、铜、锌的可溶态约占全量的30—50%, 砷的可溶态最低, 仅占全量2.5%。鉴于以上资料, 我们定土壤环境标准值时多以可溶态表示, 以全量作参照。

土壤环境标准值可分为:

Ra: 重度污染值, 使水稻生育受阻碍时土壤重金属浓度。

Rb: 中度染污值, 水稻体内重金属残毒积累的土壤重金属浓度。

这方面国内外资料很多, 这几年来我们主要的工作即是放在制订土壤环境标准值的试验上。

Ra的制订:

高桥敬雄(1978)及伊藤秀文等(1976)提出重金属土培水稻时影响产量的浓度下限。美国也提出土壤中重金属最大允许量。1978—1980年, 我们以张士灌区干渠内污泥为供试材料, 进行了不同重金属用量的综合试验, 并对生育情况及土壤作物中残毒含量进行分析。1979—1980年作污泥试验时, 当污泥量占土重44%时〔相当土壤含镉量(0.1N HCl)24.2ppm, 砷83ppm〕, 植株变矮, 成熟度仅50%, 产量下降20%; 施污泥量66%〔相当含镉(0.1N HCl)32.5ppm, 砷110ppm〕时, 成熟度仅40%。种在全污泥上〔含镉(0.1N HCl)68.7ppm, 砷240ppm, 铜195ppm, 锌1,000ppm〕水稻成熟度仅30%, 主要表现在根系受害, 呈刷子状。

以水稻开始减产时的土壤中重金属浓度定为生育障碍浓度, 即:

镉>30, 铅>160, 铜>176, 锌>400, 砷>68.5ppm(其中Cd、Pb、Cu、Zn以0.1N HCl可溶态计)。

通过综合试验确定的生育障碍浓度, 不如单因子试验准确, 但污染物含量相互关系与灌区污水较相近, 故可供参考。

1980年进行CdCl₂、PbCl₂、Ca-As、Fe-As单因子不同等级盆栽试验, 确定的生育障碍浓度, 即:

镉>39.5, 铅>255, Ca-As>26.0, Fe-As>22.6ppm。

这些重金属浓度低于大田现在的土壤浓度。

Rb的制订: 我们参考已沿用的国内外标准, 初步提出张士灌区稻米中重金属允许含量的标准如下:

表 2 张士灌区糙米中重金属允许含量(ppm)

元 素	非 污 染 值	轻 污 染 值	中 污 染 值	重 污 染 值
As	0.126±0.107	0.27	0.427	0.7
Cd	0.048±0.034	0.123	0.198	0.4
Pb	0.313±0.098	0.65	1.0	2.0
Zn	14.65±5.15	19.3	29	42.0 (盆)
Cu	2.01±0.82	7.33	12.65	23.0 (盆)
Hg	0.0107±0.005	0.013	0.017	0.020
Cr	0.046±	0.142	0.346	0.55

以能产生中污染值糙米残毒浓度时的土壤重金属浓度定为Rb。

关于镉的土壤残毒浓度：根据1975—1979年，在张士灌区不同污染地段采集大量土壤、粮食样品进行测定的结果，发现在 pH6—7 范围内，土壤中可溶态镉与糙米中镉含量之间存在显著的相关性。设 y 为糙米中含镉浓度， x 为土壤中 0.1NHCl 浸可溶态镉，则可求得如下关系：

$$y = 0.194 + 0.147x \quad (1975\text{年}, n=19, r=0.62, 1\% \text{显著})$$

$$y = 0.064 + 0.164x \quad (1977\text{年}, n=8, r=0.82, 5\% \text{显著})$$

$$y = 0.039 + 0.0753x \quad (1978\text{年}, n=23, r=0.44, 5\% \text{显著})$$

$$y = 0.133x - 0.1876 \quad (1979\text{年}, n=19, r=0.60, 1\% \text{显著})$$

如果以产生含镉米概率进行统计，在张士灌区大田条件下图1a，当土壤含镉量(0.1N HCl)在1.4—4.8ppm之间，产生含镉0.4ppm米的概率为70.7%，当土壤含镉量在5.0ppm以上，产生含镉1.0ppm米的概率为25%，产生含镉0.4ppm米的概率为17.8%；在盆栽试验中图1b，我们也进行了大量数理统计。当盆栽土壤含镉量大于8ppm，容易产生含镉0.4ppm糙米，其回归方程式的斜率比大田要低。

关于砷的土壤残毒浓度：1979—1980二年对张士灌区大田土壤及稻米中含砷量图2，以及1978—1980三年污泥试验，

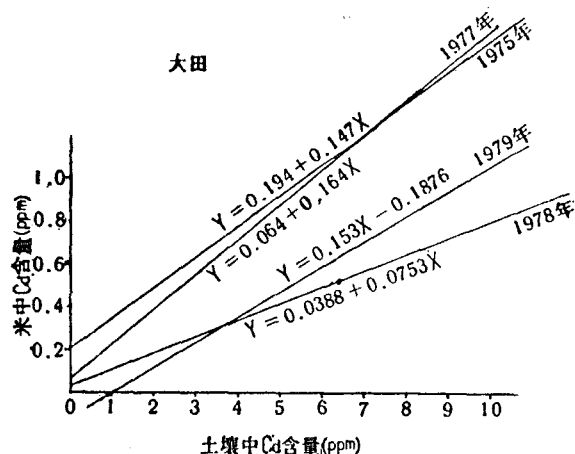


图 1a 土壤中 0.1N HCl 可溶态 Cd 与糙米中 Cd 量关系

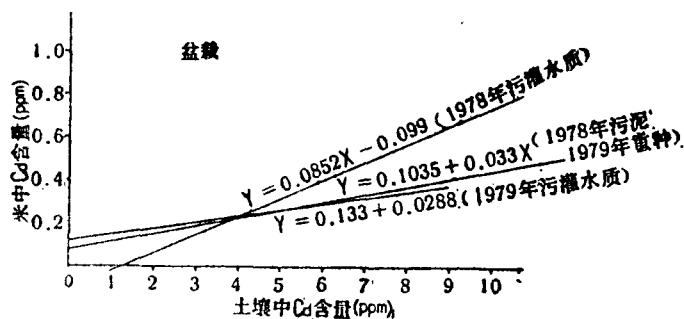


图 1b 土壤中0.1N HCl可溶态Cd与糙米中Cd量关系

砷的不同等级试验的土壤及米样中含砷量进行了测定。结果是糙米中砷量与土壤中全砷量相关性不明显。当土壤被砷重度污染时, As_2O_3 对水稻产生毒害, 产量下降, 水稻体内吸砷量下降。因此只有在土壤砷中度污染区, 糙米中砷含量达最高值 ($>1.0\text{ppm}$)。土壤中可溶性砷与糙米中砷量相关, $y = 0.387 - 0.129x$

y 代表糙米中含砷量

x 代表可溶态 (0.1N HCl) 含砷量

$r = -0.238$ 成负相关。

初步定产生砷残毒的土壤砷浓度为30ppm。

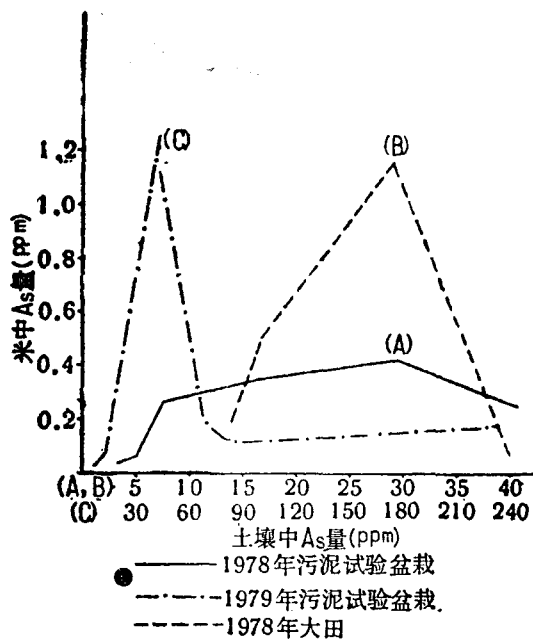


图 2 土壤中砷与糙米中砷的关系

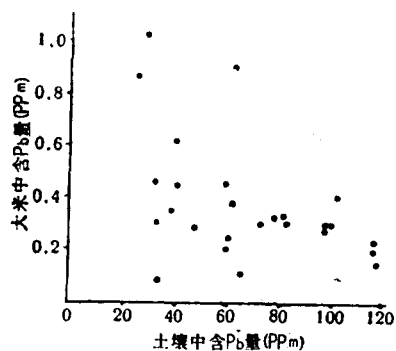


图 3 土壤中含铅量与糙米中含铅量的关系

关于 Pb 的残毒浓度, 土壤中铅要通过根系吸收而到达籽实造成积累, 是非常困难的。我们在灌区大田测定浓集系数 K 值 ($K = \frac{\text{糙米中浓度}}{\text{土壤中浓度}}$) $\text{Zn } 0.20, \text{Cd } 0.14, \text{Cu } 0.024, \text{As } 0.008,$

Pb 0.004, Zn>Cd>Cu>As>Pb。

几年来测定的平均结果,灌区土壤中含铅量与糙米中含铅量,无相关性图3。在盆栽试验的六组中,有四组土壤铅与米铅不相关。有二组相关。当土壤铅量在14—52ppm时,1.0ppm铅米概率大,因此我们将土壤铅残毒浓度定为30ppm。

关于铜的残毒浓度:1978年污泥盆栽试验中,土壤含铜123.5ppm时,糙米含Cu8.65ppm;1979年污泥盆栽试验中,土壤含铜195ppm时,糙米含铜23.0ppm,因此定铜的残毒浓度为125ppm。大田中铜污染未达此浓度。

关于锌的残毒浓度:这方面资料很少,初步定为大田锌的残毒浓度>250ppm,目前大田未达此浓度。污泥盆栽时,土壤锌最高浓度可达1,000ppm,糙米中含锌42.0ppm。

现将张士灌区土壤环境标准值归纳如表3及表4。

表3 张士灌区土壤重金属环境标准值(ppm)

元 素	R_a 影响水稻生育发生障碍的土壤浓度	R_b 造成水稻籽实残毒的土壤浓度
As	>40	30
Cd	>30	3—5
Pb	>160	30
Cu	>180	125
Zn	>400	250
Hg	未 测	0.7

注:As、Hg系全量,其余系可溶态。

表4 张士灌区重金属环境容量(M)(克/亩)

元 素	M_1 ($R_a - B$) $\times 150$	M_2 ($R_b - B$) $\times 150$	$Q = M_2 \times S$ (4.2万亩) (吨)
As	4,500	3,000	126
Cd	4,500	435—735	18.3—30.8
Pb	23,700	4,200	176.4
Cu	26,400	18,150	762.3
Zn	59,550	37,050	1,556.1
Hg	未 测	99.3	4.16

四、环境容量值的应用

通过1978、1979两年来田间污灌平衡场水质及水量监测资料得出:一闸地区一年污灌进入田间污染物的量Cd为42.9克/亩、Pb为354.3克/亩、Cu为648.5克/亩、Zn为2128.7克/亩、As为269.2克/亩;沙岭地区灌入量Cd只有2.3克/亩、Pb为39.4克/亩、Cu为17.1克/亩,比一闸少10倍左右(表5)。

表 5 张士灌区污染物年输入量

地 点	灌水量 方/亩	Cd		Pb		Cu		Zn		Cr		As	
		浓度 ppb	灌入量 克/亩	浓度 ppb	灌入量 克/亩	浓度 ppb	灌入量 克/亩	浓度 ppb	灌入量 克/亩	浓度 ppb	灌入量 克/亩	浓度 ppb	灌入量 克/亩
一闸试验田 (1978年)	854.6	43.47	42.96	0.445	354.5	0.79	648.5	1,760	2,128.7	35	29.9	315	269.19
二闸平衡场 (1979年)	674.8	7.8	8.5	0.088	147.3	0.17	131.1	2,200	798.5	35	23.60	365	246.1
沙岭达子平衡场(1979年)	657.6	3.46	2.3	0.059	39.4	0.02	17.1	300	208.4	未测	未测	139	91.41

对张士灌区污染物支出情况也作了调查,灌区地势平坦,灌溉季节采用回归水灌,作封闭式循环。灌水制度为每隔3—5天灌水30方/亩(水层深度5厘米),让其自然蒸发与渗漏,由于土壤质地粘重,灌入污染物90%以上被土壤表层所保持。据测定,一茬水稻平均亩产按450公斤/亩计算,茎秆与籽实以1:1计,则一茬水稻约可代走Cd1克/亩,Pb6克/亩,Cu7克/亩,Zn88克/亩,As3.4克/亩,仅为灌入量的1—4%,所以造成灌区重金属输入量大大超过输出量。按1978年对污染源的调查,以每年灌田季节135天计,随污水进入灌区的铅14.2吨、镉1.6吨、砷47.2吨、铜6.65吨、锌21.3吨。1979年污水中重金属浓度有所降低,我们实测,进入全灌区镉344.5公斤,铅4,744.5公斤。经过二十多年污灌,整个灌区均已受到重金属污染,大多已达到土壤残毒浓度 R_b 值,即已因土壤污染造成对人体健康具有潜在的威胁。污染最重为一闸地区,次之为二闸、三闸。沙岭地区最轻。

从污染物来说,污染最重为镉,砷,已达灌区环境容量;铅、铜、锌等则尚未达到环境容量。

今后对沈阳西部工厂应抓好污水治理,务必在短期内使污水中重金属含量达到国家规定的排放标准。而张士灌区今后再引污灌时,应对水质进行监测,如水质重金属超标,应杜绝引用。对上游一、二闸等重污染区,应改灌清水,更换表土,采用各种改良剂。对下游地区继续污灌时,不仅要控制灌溉水质标准,更要控制灌量,以达到控制污染物总量的目的(表6)。

表 6 张士灌区不同地段镉达环境容量所需年限估算(年)

地 段	环 境 容 量 克/亩	现 已 达 到 克/亩	与 环 境 容 量 的 差 额 克/亩	按 5ppb 水质标准 灌所需年限(年)	按 10ppb 水质标准 灌所需年限(年)
一 闸	435—735	982.5	已 超 过	0	0
二 闸	435—735	870.0	已 超 过	0	0
三 闸	435—735	507.0	已 超 过	0	0
德 胜	435—735	144.0	291	83	41.5
沙 岭	435—735	160.5	274.5	78	39
非污染区	435—735	45	390	111.4	55.7

注:一律每年灌700立方米,如按5ppb,则每年灌入量3.5克,如按10ppb,则每年灌入量7.0克。

建议张士灌区年灌入镉量为90公斤,浓度为0.002毫克/升;年灌入铅量为1.55吨,浓度为0.036毫克/升;年灌入铜量为672公斤,浓度为0.015毫克/升;年灌入锌量为8.2吨,浓度为0.193毫克/升;年灌入砷量为3.59吨,浓度为0.05毫克/升。

即张士灌区今后污灌的灌溉水质标准应低于全国的农田灌溉水质标准。对灌全区灌入重金属量应为1978年灌入量的 $\frac{1}{10}$ 左右。而且还应加强监测工作,实行科学污灌。控制灌量,以减少污染。

参 考 文 献

西村肇 1977 关于环境容量的概念。海洋科学4(1)。

- 高桥敬雄 1978 下水污泥农地还原的基本的视点—特に混入重金属の安全性について。“公害の研究” 8(3): 39—56.
伊藤秀文, 飯村康二 1976 水稻による亚鉛、カドミウムの吸収と生育障害その。1. 亚鉛 について。2. カドミウムについて。日本土肥誌47(2,3)
Walliam E. Sopper 1976 “Use of the Soil-Vegetation Biosystem for Wastewater Recycling” in “Land Treatment and Disposal of Municipal and Industrial Wastewater” edited by Robert L. Sanks. ann arbor Science Publishers, Inc. p.2-43.

THE MAXIMUM AMOUNT OF HEAVY METALS APPLICATED TO SOIL IN ZHANGSHI WASTEWATER IRRIGATION AREA

Wu Yanyu Chang Xiushun Chen Taio Kong Qingxin

(*Department of Pollution Ecology, Institute of
Forestry and Pedology, Chinese Academy of Sciences, Shenyang.*)

Zhangshi wastewater irrigation area is located in the western suburb of Shenyang, Liaoning province. It has utilized untreated wastewater as a source of water and fertilizer for 10—20 years. Because Shenyang Smelter has not built any equipments to treat wastewater before, the quality of inflow raw sewage exceeded the water quality standard of farm irrigated (China). Zhangshi irrigation area has been contaminated with heavy metals seriously. Cadmium and arsenic have been accumulated in the soil and rice. As a consequence of this fact, Cd content in urine and hair of human were apparently higher than control area. Positive reaction rate of lower molecular protein in urine increased. The conclusion from these facts is that in irrigated area Cd damaged human health already.

Since 1975-1980 by way of sampling statistics and pot tests with single and complex factors, we established soil environmental guidelines of heavy metals (comprize the level of obstacle in rice grow and the level of arise rice residue toxicant). From these guidelines, we can calculate the maximum amounts of heavy metals applicated to soils in irrigated area to protect plants against toxicity. At same time, we had set up experimental balance farm of irrigation wastewater, calculated input and output of heavy metals, discovered the model of pollutant accumulated in irrigated area and the minimum input for control contamination.

Now we start to resolve many problems urgently in this area, which are, control of the pollution source, wastewater utilization with avoidance of pollution and reclamation of contaminated soil. In upper reaches of irrigated area, we ought to irrigate fresh water, to exchange the top soil and to apply soil improver. In lower reaches, if irrigate with sewage continiously, we have to control not only the concentration, but also the input of pollutant.