

草甸棕壤汞环境容量研究

熊先哲 张学询 王裕顺 李培军
王连平 宋胜焕 任华

(中国科学院林业土壤研究所)

摘 要

土壤环境容量是输入土壤生态系统污染物的最大允许负荷,此时该系统仍保持正常的结构和功能。

汞对土壤生态和人体健康的毒性颇大,因此研究其土壤容量具有一定的现实意义和理论价值。

本项研究以土壤生态为中心。根据我们建立的综合指标,即土壤-作物、土壤-微生物、土壤-水体系,确定了草甸棕壤汞的临界含量。运用平衡试验所获的参数计算了汞的年容量和变动容量。

环境容量这一概念,於六十年代末,在日本首先提出,并在大气与水体方面进行了某些研究工作,对污染物的排放,在过去单一浓度限制基础上,又提出了总量控制。

我国在开展区域性环境质量评价工作的基础上,也提出了环境容量问题,并於最近几年进行了较为系统的研究。目前对于土壤环境容量的理解,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,能够永续性地提供符合食品卫生标准的农畜产品,并且不导致对地下水、地表水等环境的次生污染。

土壤环境容量研究,以土壤生态为中心,以维持该系统的生态平衡和良性循环为目的。土壤容量研究的宗旨,并不是提倡或者主张污染物进入土壤,去占用和饱和容量。而是考虑到社会、经济、技术等具体条件,某些污染物还难免有所输入,因此要施加数量上的恰当限制,容量便是这一限制的客观尺度,这样既保护了土壤生态,又解决了现实问题。

在我国辽河下游地区,城市密集,工业集中,汞的排放量较大,急待妥善治理和处置。同时汞又是对土壤生态和人体健康危害颇大的元素。这样的高毒重金属,是否具有土壤容量,国外亦有争论。可见汞的土壤容量研究,具有一定的现实意义和理论价值。

一、试验目的和设计

我国目前尚未制定和颁布污染物的土壤环境质量标准,汞亦如此。所以容量研究,首先要确定土壤生态系统汞的临界含量,其次要构造汞土壤容量的数学模型,掌握各种必要的参数,进而求出容量和进行某些预测。为此试验设计和调查内容如下:

1. 田间汞污染地区调查

在吉林省选择遭受到汞污染的九站灌区,对汞污染状况进行实地调查,同步采集水稻和

本文于1986年4月26日收到。

土壤样品,研究在田间条件下,水稻汞含量和土壤汞浓度的关系。

2. 作物盆栽等级试验

试验作物水稻和大豆,汞处理等级为对照、0.5、1、1.25、1.5、1.75、20、3ppm。每只盆钵装土5kg,供试土壤为辽河下游草甸棕壤,四次重复,置於防鸟网内栽培。次年为后效试验。处理试剂 HgCl_2 。

3. “微缩型”土柱试验

为研究汞对土壤中氮素转化的影响,采用PVC管, $\phi=5\text{cm}$, $H=20\text{cm}$,内装风干土250g/管,每管加入蛋白胨1g, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 100g、水适量,汞处理为50ppm和250ppm,三次重复,置於SS-400A气候箱培养,定期测定 $\text{NO}_3\text{-N}$ 、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 。处理试剂 HgCl_2 。

4. 区域试验

在初步查明汞临界含量范围基础上,选择同属草甸棕壤但成土母质不同的五个地区,进行田间试验。采用塑料桶 $\phi=28\text{cm}$, $H=24\text{cm}$,桶底钻孔,盛土15kg成行埋入田间,桶口与田间表土在同一平面上,汞处理投加量0.2ppm,均匀拌入,种植水稻,当地习惯管理,处理试剂 HgCl_2 。

5. 田间平衡场试验

研究汞在农田条件下的输入和输出参数。在田间试验场设置开放式测渗装置(open lysimeter),面积 2m^2 ,深1m,配齐灌水标尺、径流收集槽、淋溶收集器等各种设备。汞处理投加量0.2ppm,表土均匀拌入,表土以下未予扰动,二次重复,种植水稻。处理试剂 HgCl_2 。

6. 土柱淋溶试验

在初步查明汞临界含量范围的基础上,选取塑料管, $\phi=5\text{cm}$, $H=110\text{cm}$,管下口装些石英砂和砾石,束以玻璃纤维布,使其淋溶液通过。按田间剖面层次顺序装土,高100cm,紧实度由上而下为1—1.2,汞处理投加量0.2ppm,耕层均匀拌入,三次重复,处理试剂 HgCl_2 ,以去离子水淋溶土柱,灌量3000ml,水头高度5cm,对收集的淋溶液连续测定。

7. 试验和调查次序

上述1、2、3项於1983年、1984年;4、5、6项於1984年、1985年进行,整个研究历时三年。

8. 测试方法

土壤、水、作物中汞测定:原子吸收分光光度法。氨氮:纳氏试剂比色法。硝酸态氮:酚二磺酸比色法。

二、结果和分析

1. 土壤生态系统汞临界含量(C_s)的确定

有些国家颁发了汞的土壤质量标准,报道了制定的依据。我们为确定草甸棕壤汞临界含量,建立了以土壤生态为中心的多学科综合指标(表1)。

對於表1所列的作物效应,选择减产10%,生物效应选择生化指标 $\geq 25\%$,微生物指标 $\geq 50\%$ 的级别,其他指标均有国家颁发的法定标准,只有一个级别,没有选择的余地。经如上选定后,各单体系处於等同的地位,以最低者做为限制性因素,确定为临界含量。

表1 确定土壤临界含量的依据

Table 1 Foundation of critical concentration in soil

体 系	土壤-作物体系		土壤-微生物体系		土壤-水体系	
剂量-效应 类 别	人 体 健 康 效 应	作 物 效 应	生 物 效 应		环境效应	
			生化指标	微生物计数	地下水	地面水
目 的	防止污染食物 链保证人体健康	保持良好的生产 力	保持土壤生态的正常功能和良 性循环		不引起次生 水环境污染	
指 标	国家或政府主管 部门颁发的粮食卫 生标准	生理指标或者产 量降低的程度	凡一种以上的 生物化学指标出现 的变化	各类群微生物计 数指标出现的变化	不导致 地下水 超 标	不导致 地面水 超 标
指 标 级 别	仅一级	减产10% 减产20%	$\geq 25\%$ $\geq 15\%$ $\geq 10-15\%$	$\geq 50\%$ $\geq 30\%$ $\geq 10-15\%$	仅一级	仅一级

1) 人体健康效应体系的临界含量 (C_H)

不同等级汞盆栽试验, 选用草甸棕壤地区具有代表性的土壤, 其基本性质如表2。

表2 供试土壤的基本性状

Table 2 Some properties of soil for experimental use

有机质 (%)	盐基代 换 量 (me/100g土)	pH	机 械 组 成 %*						土 壤 质 地
			粗中砂 1—0.25	细 砂 0.25— 0.05	粗粉砂 0.05— 0.01	中粉砂 0.005— 0.005	细粉砂 0.005— 0.001	粘 粒 < 0.001	
2.03	19.18	6.4	6.1	19.9	32	10	12	20	中壤

* 机械组成粒级单位为mm。

土壤汞处理与作物各部位汞含量的关系, 如表3。我国现行的粮食卫生标准规定的汞含量为

表3 土壤汞处理与作物各部位含量(ppm)

Table 3 Mercury contents in different parts of crop with varied levels in soil

处理等级	水 稻			大 豆		
	籽 实	茎 叶	根 系	籽 实	茎 叶	根 系
对 照	0.011	0.046	0.12	0.0043	0.017	0.075
0.5	0.048	0.056	1.01	0.0100	0.015	0.460
1.0	0.064	0.062	2.10	0.0130	0.022	0.700
1.25	0.082	0.065	2.60	0.0140	0.027	0.920
1.5	0.110	0.064	2.80	0.0140	0.029	1.190
1.75	0.130	0.075	3.00	0.0150	0.031	1.510
2.0	0.120	0.072	3.90	0.0280	0.038	1.750
3.0	0.140	0.094	5.30	0.0520	0.040	3.000

0.02mg/kg (GB2715-81)。从表3看到, 大豆籽实在2ppm处理超标, 而水稻籽实在第一个处理等级0.5ppm就已经超标, 次年后效试验, 仍以相似幅度超标。水稻盆栽两年试验表

明: $C_H < 0.5 \text{ ppm}$ 。

盆栽试验土壤汞浓度与作物各部位汞含量经直线回归计算, 获得非常显著的相关系数 (表 4)。但是考虑到人体健康效应体系的临界含量 (C_H) 在对照与 0.5 ppm 处理区间,

表 4 土壤汞浓度与作物各部位含量关系

Table 4 Relationship of mercury content between soil and crop

作 物	部 位	回 归 方 程	相关系数 γ	显著水平
水稻	籽 实	$y = -0.2852 + 18.9512x$	0.9359	0.01
	茎 叶	$y = -2.6169 + 60.4448x$	0.9833	0.01
	根 系	$y = -0.0667 + 0.5586x$	0.9927	0.01
大豆	籽 实	$y = 0.3499 + 55.2285x$	0.9135	0.01
	茎 叶	$y = -1.2102 + 94.8950x$	0.9527	0.01
	根 系	$y = 0.2060 + 0.9841x$	0.9880	0.01

而这个区间又没有设置处理等级, 所以不宜利用表 4 的相关方程, 推算求出 C_H 。

田间汞污灌地区调查结果和建立的回归方程, 如表 5 所示。根据土壤和糙米汞含量的相关方程, 依据汞的粮食卫生标准, 计算出汞的临界含量 $C_H = 0.1943 \text{ ppm}$ 。

表 5 吉林九站土壤和大米汞平均含量及范围 ppm

Table 5 Mean content and range of mercury in soil and cargo rice in Jilin Province

项 别	土 壤 y		糙 米 x	
	平均含量	分布范围	平均含量	分布范围
样点数				
22	0.1667	0.049—0.32	0.0168	0.0072—0.027

$$y = -0.04114 + 11.77x \quad \gamma = 0.8083 \quad 0.01 \text{ 水平}$$

2) 作物效应体系临界含量 (C_c)

盆栽试验对作物农业性状的影响 (表 6、表 7)。由表 6 和表 7 的材料可见, 土壤汞处理和作物产量之间并不相关, 通过计算也证明了这一点 (表 8)。

表 6 盆栽土壤汞处理对水稻影响

Table 6 Effect on rice of pot experimnt with mercury

处理等级 (ppm)	株 高 (厘米)	分蘖数/株		地上干物重 (克/盆)	粒 重 (克/盆)	千粒重 (克)	增减产 (%)
		有 效	无 效				
对照	84.0	26.7	3.7	73.7	31.2	22.4	
0.5	86.0	29.0	3.8	85.0	35.0	23.2	12.5
1.0	85.8	29.3	4.5	81.8	33.4	22.8	7.1
1.25	83.5	27.3	4.3	87.7	31.9	22.7	2.2
1.5	89.5	28.0	4.3	84.7	35.2	23.8	12.8
1.75	83.4	27.8	3.5	80.5	34.3	23.0	9.6
2.0	88.0	23.5	7.5	72.9	28.4	22.6	-9.9
3.0	88.0	26.3	3.8	77.2	31.7	23.7	1.6

表7 盆栽土壤汞处理对大豆影响

Table 7 Effect on soybean of pot experiment with mercury

处理等级 (ppm)	株 高 (厘米)	茎 粗 (厘米)	荚 数 (个)	地上干物重 (克/盆)	粒 重 (克/盆)	增减产 (%)
对照	39.3	0.6	18.9	8.2	3.9	
0.5	35.7	0.6	19.8	8.4	4.0	2.6
1.0	37.1	0.7	19.0	9.0	4.6	17.9
1.25	39.3	0.6	18.1	9.3	4.6	17.9
1.5	38.7	0.5	16.5	8.4	4.1	5.1
1.75	35.9	0.5	17.3	7.3	3.7	-5.1
2.0	39.3	0.6	20.6	9.4	4.3	10.2
3.0	35.9	0.6	15.6	8.2	4.0	2.5

表8 土壤汞浓度与作物产量关系

Table 8 Relationship between mercury concentration in soil and crop yield

作 物	回 归 方 程 *	相关系数 r	显著水平
大 豆	$y = 4.1672 - 0.0125x$	-0.0356	不 相 关
水 稻	$y = 33.4424 - 0.5854x$	-0.2359	不 相 关

* x : ppm; y : g/盆

在高剂量的大豆幼苗盆栽试验中,通过一个月生长状况的观察,土壤汞浓度30ppm时叶色稍黄,但生长正常,当浓度高达40ppm时,植株较矮,茎秆细嫩,叶显黄绿色,致使发育迟缓,地上生物量下降。

综上所述,作物效应体系汞的临界含量 C_c 远远大于 C_H 。

3) 微生物和酶效应体系临界含量 (C_B)

“微缩型”土柱试验的结果如表9、图1和图2所示。

表9 土壤汞处理对氮素转化的影响(ppm)

Table 9 Effect of mercury treatment on transformation of nitrogen in soil

时间 处理	2周		4周		8周		14周	
	NO ₃ -N	NH ₄ -N	NO ₃ -N	NH ₄ -N	NO ₃ -N	NH ₄ -N	NO ₃ -N	NH ₄ -N
对 照	130.32	141.52	215.53	43.25	312.51	96.08	327.08	68.20
50ppm	62.41	230.91	31.25	280.95	128.62	424.72	211.83	158.84
250ppm	50.49	246.47	29.40	271.99	50.39	649.57	45.45	314.59

土壤汞处理对土壤中氮的硝化有明显的抑制作用,从而造成NH₄-N的积累,随着浓度增高,抑制越发严重,而且持续时间越长。汞比其他重金属表现更大的毒性。

为了确定 C_B ,需将土壤汞浓度由高浓度推向低浓度,并且扩大微生物和酶效应的研究范围,我所微生物室王淑芳等,选择土壤中敏感的菌类和酶,完成了这方面工作(表10)。从而获得了生物效应体系汞临界含量 $C_B = 2-6$ ppm。

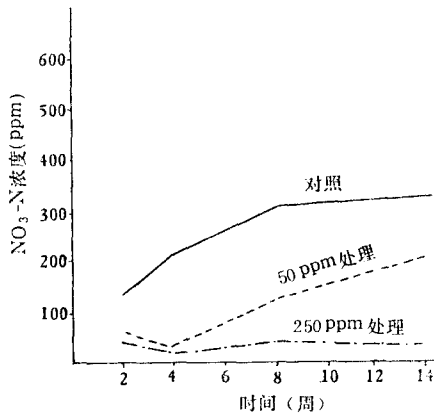
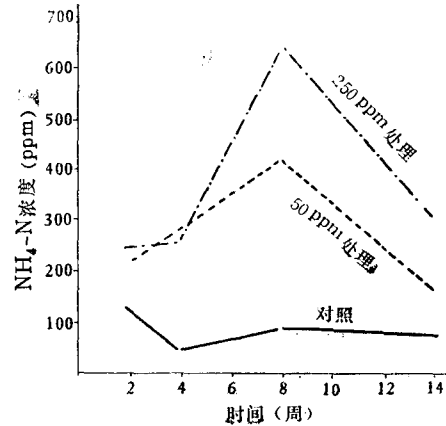
图1 土壤汞处理对 $\text{NO}_3\text{-N}$ 的影响Fig. 1 Effect of Hg treatment on $\text{NO}_3\text{-N}$ in soil图2 土壤汞处理对 $\text{NH}_4\text{-N}$ 的影响Fig. 2 Effect of Hg treatment on $\text{NH}_4\text{-N}$ in soil

表10 土壤汞处理对微生物、酶的影响

Table 10 Effect of mercury treatment on microorganism and enzyme in soil

土 壤	旱 田		水 田		
菌、酶	放 线 菌	脲 酶	放 线 菌	脲 酶	硝化菌
土壤汞浓度ppm	1.25—1.5	2—5	1.0—6.0	2—6	2
抑 制 率 %	29—56	22—27	51—62	22—62	16

比较 C_H 、 C_C 和 C_B ， C_H 数值最低，是限制性因素。土壤对人体的健康效应，虽然不是直接的剂量—效应关系，而是间接的通过食物链紧密联系的，因此同样是重要的。人体健康效应做为限制性因素，意味着为提供符合食品卫生标准的农畜产品，比起满足其他单体系的指标，要求土壤生态系统要处于最高一级的水平。综上初步确定汞的临界含量 $C_S = C_H = 0.2\text{ppm}$ ，但还需进行验证，最后加以确认。

4) 土壤汞的环境效应

通过土柱淋溶试验，对收集的淋溶液连续测定，对照和处理（投加量 0.2ppm ）的汞浓度在痕量至 0.5ppb ，均在地下饮用水的允许范围。

在田间平衡场，通过对淋溶液和地表径流汞浓度的测定，表明汞处理 0.2ppm 投加量，不会导致对地下水和地表水的污染。可见汞临界含量 0.2ppm ，在环境效应方面是符合要求的。

2. 土壤生态系统汞临界含量的区域验证

田间区域验证试验，几种草甸棕壤的性质如表11，由于确定汞临界含量的限制性因素是人体健康效应，所以区域验证的核心，自然是应该考查米汞含量在不同地区的稳定性。区域验证结果列入表12。

由表12可见，土壤汞处理投加量 0.2ppm 对糙米汞含量的贡献，即处理糙米汞减去对照糙米汞，均小于 0.02ppm 。可见 0.2ppm 土壤含量，在几种不同类型的草甸棕壤中，都不会产生超标大米。区域验证说明， 0.2ppm 做为汞的土壤临界含量是可靠的，并予以最后确定。

表11 几种草甸棕壤的主要性质

Table 11 Essential properties of meadow burozems

地 区	土 壤 名 称	pH	有机质 (%)	CEC (me/ 100g±)	土壤质地	
					<0.01 毫米 (%)	名称
铁 岭	山前冲积洪积物上发育的草甸棕壤	6.5	1.76	18.84	44	中壤
沈 阳	浑河冲积物上发育的草甸棕壤	6.2	2.19	28.46	52	重壤
辽 阳	太子河冲积物上发育的草甸棕壤	6.2	1.51	23.65	44	中壤
海 城	海城河冲积物上发育的草甸棕壤	6.4	1.74	22.69	42	中壤
营 口	海城阶地上发育的草甸棕壤	6.8	1.65	21.58	42	中壤

表12 几种草甸棕壤汞与稻米含量(ppm)

Table 12 Mercury content of rice grain and meadow burozems

类别 种 类	对 照		处 理	
	土 壤 汞	糙 米 汞	土 壤 汞	糙 米 汞
地区				
铁 岭	0.120	0.013	0.320	0.023
沈 阳	0.038	0.007	0.238	0.009
辽 阳	0.113	0.013	0.313	0.019
海 城	0.125	0.011	0.225	0.021
营 口	0.082	0.003	0.282	0.012

3. 土壤生态系统汞的环境容量

1) 模型的选择

土壤环境容量数学模型, 是对土壤生态系统与其边界环境众多参数的数学表达, 它描述污染物在土壤生态系统及其各子系统内的迁移规律和最后归宿, 用以完成土壤容量和环境预测等各方面的计算, 所得数据能够充分体现真实系统的本质特征。

有关土壤容量模型构造的步骤, 几种模型建立的原则, 模型结构和数学表达式, 另有文章介绍, 不再详述。土壤汞环境容量模型, 采用重金属物质平衡模型, 其总体表达式为

$$S_{t+1} = S_t + \sum_{i=1}^m I_i - \sum_{j=1}^n O_j \quad (1)$$

式中: S 为土壤汞浓度, t 为时间 (年), I 为输入项, O 为输出项, i 和 j 分别为输入项和输出项的项数。

(1) 式是年容量模型。年容量的用途比较广泛, 是指在规定年限内, 每年所能承受污染物的最大负荷量, 而在整个年限内, 土壤中的污染物浓度始终不超过土壤质量标准。

(1) 式由各输入项和输出项的函数方程和各种参数构成。

2) 参数的确定

田间平衡场试验, 通过对土壤剖面、作物各部位汞含量的测定, 对地表径流和淋溶液的

动态连续测定,得出汞的各种输出参数(表13)。

表13 田间平衡场汞的各种输出参数

Table 13 Export parameter of mercury in field experiment

水稻地上生物量*(公斤/亩)	汞富集系数*(%)	汞由耕层向下迁移系数	地表径流汞流失(毫克/亩·年)
847	0.0116	0.0114	3.84

* 包括糙米、稻壳和茎秆

表13所列的平衡场汞的富集系数,在盆栽等级试验中也获得了相似的数据。汞由耕层向下迁移系数,系指汞处理耕层20厘米均匀拌入后,迁移至20—40厘米土层的比例,40厘米以下土层,处理和对照处于同一水平,说明汞纵向迁移深度有限。

田间平衡场还实测了汞的各种输入参数,清水灌溉输入90毫克/亩·年,干湿降尘输入41.4毫克/亩·年,试验区土壤汞背景值0.038ppm,也做为输入项。

3) 年容量的计算

将各项输入和输出参数代入(1)式,再往(1)式中给一任意输入初值 Q_1 ,计算出限定年限的土壤浓度 S_t ,将 S_t 与汞的临界含量 C_s 相比较,不断地变换输入初值 $Q_1 \rightarrow Q_2 \rightarrow Q_3 \cdots \rightarrow Q$,当输入值等于 Q 时, S_t 和 C_s 非常接近,两者的差值 δ 可根据精度要求选定。这样通过连续迭代的方法,求出的 Q 既为汞的年容量,上述计算通过电子计算机程序计算完成。表14列出了一些计算结果。

表14 草甸棕壤汞的年容量 Q 和变动容量 $Q \times T$ (Q —克/亩·年; $Q \times T$ —克/亩)

Table 14 Annual capacity Q and alterable in meadow burozem(Q -g/mu·y. $Q \times T$ -g/mu)

类别 \ 年限T	15	25	50	75	100
Q	1.71	0.67	0.37	0.25	0.20
$Q \times T$	17.54	16.76	18.50	18.99	20.20

从表14看出,随着年限的延长,年容量逐步降低,而变动容量,即年容量乘以相应的年限,则逐步有所增加,但增加的量亦很有限。

三、讨论与结语

1. 草甸棕壤汞的临界含量为0.2ppm,这一含量可以做为草甸棕壤土壤汞的建议标准。根据汞的年容量,在草甸棕壤地区,水田灌量为800方/亩,分别以50年和100年为限,计算出农用灌溉水质标准的含汞上限,各为0.0005ppm和0.0003ppm,都低于我国目前的标准规定 <0.001 ppm(TJ24-79),说明从土壤环境容量考虑,对灌溉水中汞含量的要求更为严格。

2. 辽河下游草甸棕壤汞的背景值范围是0.017—0.082ppm,平均值为0.037ppm,一般农田的汞实测值为0.038—0.125ppm。而汞的临界含量为0.2ppm,可见由背景值到临界含量的容量区范围窄狭,说明汞土壤环境容量的有限性。

3. 土壤生态系统对汞的输入,缓冲固结能力低,易于被作物富集而降低农产品的生物

学质量。因此对于象汞这样的高毒元素，应该加强工厂治理，至于向土壤生态系统的输入，必须按照容量予以限制，并不断创造条件以求达到完全禁止输入。

参 考 文 献

- 吴燕玉等 1981 论张士灌区的重金属环境容量。生态学报 1 (3): 275—282.
夏增禄等 1981 污灌区土壤重金属的容量研究。中国环境科学 1 (2): 46—50.
杨居荣等 1984 北京地区土壤重金属容量的研究。环境科学学报 4(2):142—150.
熊先哲 1984 试论土壤环境质量的制定。中国标准化 (11): 13—15.
高拯民等 1984 重金属对土壤植物系统中氮的转化与 $\text{NO}_3\text{-N}$ 淋失影响的研究。环境科学学报 4 (2): 117—123.
Chang, F. H and F. E. Broadbent 1982 Influence of trace metals on some soil nitrogen transformations. *J. Environ. Quality*. 11(1):1—4.
Sidle, R. C., et al. 1977 Heavy metals Transport Model in a Sludge-treated Soil. *J. Environ. Quality* 6(4):438—443.

ENVIRONMENTAL CAPACITY OF MERCURY IN MEADOW BUROZEM

Xiong Xianzhe Zhang Xuexun Wang Yushun

Wang Lianping Song Shenghuan Ren Huang

(Institute of Forestry and Pedology, Academia Sinica)

Soil environmental capacity is the maximum tolerable amount of pollutants inputed into a soil ecosystem, which still maintains its normal structure and functions. Mercury compounds have severe toxicity on soil ecosystems and human health, therefore investigation on soil capacity of mercury is of practical significance and theoretical value.

This work is focused on soil ecology. Threshold values of mercury in meadow burozem were determined according to the comprehensive indexes, which were built up by us, e. g. soil-plant, soil-microbes and soil-water system. The annual capacity and alterable capacity of mercury were calculated with the parameters obtained from ballanced tests.