

关于土壤环境容量研究的商榷*

陈怀满 郑春荣

(中国科学院南京土壤研究所, 210008)

摘 要

本文简要地介绍了土壤环境容量研究的现状和展望,对当前以“黑箱”理论为基础或以“总量”与“有效态”关系为起点的容量值作了评论。认为这是一个表观值,提出容量值应为“范围值”并给出了以实验为基础的经验修正式。

关键词 土壤污染, 污染物负载容量

一、导 言

土壤环境容量亦称土壤对污染物的负载容量,是指一定的环境单元,一定时限内遵循环境质量标准,即保证农产品的产量和生物学质量,同时也不使环境污染时,土壤所能容纳污染物的最大负荷量^[6,7]。土壤对污染物具有一定容量的基础是土壤的缓冲性。这种缓冲性包括了土壤本身对有机污染物的自净能力,反映了化学物质进入土壤之后,由一系列化学反应和物理的与生物的过程所控制的物质形态、转化和迁移等行为。这些行为制约着进入土壤中化学物质的总量与土壤中矿质和有机组份间的关系及其有效性,进而也制约着土壤环境容量。因此,土壤环境容量的研究不论对环境科学或土壤科学的发展都具有重要的理论意义。另一方面,土壤环境容量的研究还是防止或削弱土壤污染对持久农业冲击研究中的重要内容,其目的之一就是持久农业所重视的产量、效率、环境、资源和结构不致受到外环境的破坏。为此,必须将进入土壤中的化学物质限制在一定的容量范围,以便为人类的健康提供高品质的食物和洁净的环境。这样就必须具备有公众所遵循的土壤环境标准,污水灌溉标准、固体废物的农用标准,以及建立工业废弃物的土地处理技术,而土壤环境容量就是为这些环境标准的制订提供基础性资料和理论依据。本文根据作者在研究中的体会和认识,对土壤环境容量研究的现状和展望作一讨论。

二、历史的回顾

我国土壤环境容量研究大约起步于70年代中期,由于土壤污染问题的日益严重,为了避免或限制污染物进入食物链以保证食物的生物学质量,为此土壤环境容量标准的制订就刻不容缓。在新开拓的土壤环境容量研究领域,展开了大量的工作,它是以“总量”

* 本文承陈家坊教授斧正,特此致谢。

与“有效性”关系为起点的容量值研究,以便较快地提供制订土壤环境标准的初步的基础性资料,而寓于“总量”与“有效性”关系中一系列反应和过程,则较少研究甚或注意很少。类似现象在土壤化学发展过程中是不乏先例的。例如土壤有效磷的研究,在近半个世纪之后,于50年代才提出了与之密切相关的土壤磷素形态的分级技术^[9],而迄今近40年来的继续研究,使得石灰性土壤中磷的形态分级在晚近几年取得了进展^[10]。可见在土壤环境容量研究中,重视“容量值”的研究,而忽视其所依据的基础性研究的现象。并不是绝无仅有的。但是为了使某一土壤的“容量值”具有理论基础和较广的适用性,则必须重视有关环境容量的基础性研究,以便揭示并了解“总量”与“有效性”关系中一系列反应和过程及其与土壤固相组分的关系。同时,土壤污染还具有自身的特点,它不象水体和大气污染那样直观易为人们所发现,而是污染过程长而缓慢,有些污染物可导致减产,有些污染既不反映在植株形态上,也不反映在产量上,而是农产品质量下降和有毒物质的积累。因而研究化学物质进入土壤中的化学行为及其生态效应,也可以促进公众对土壤污染可能产生的严重后果提高警惕。

目前土壤环境容量研究的基础仍然建立在“黑箱”理论上,即只管输入和输出而不问其间所发生的过程,而这些过程却是影响土壤环境容量的重要因素。目前,对影响土壤环境容量的因素尚缺乏系统的研究。化学位曾被作为理论依据而用来研究Cd的土壤负载容量^[6],它只管起始和终点状态,而未涉及其间的过程。研究中假定在植物被动吸收溶液中的 Cd^{2+} 时, Cd^{2+} 之所以能由土壤吸附相扩散到植株根系是由于在土壤吸附的 Cd^{2+} 和土壤溶液之间形成了 μ_{Cd} 梯度,在植物吸收的Cd和土壤Cd之间假定有如下关系:

$$a \log Cd_{\pm}^{2+} - \rho Cd_{\text{固}}^{2+} - b \log Cd_{\text{根}}^{2+} \quad (1)$$

该方程意味着当土壤溶液的 ρCd 在一定范围时, Cd^{2+} 能为土壤所吸附,并可用Freundlich吸附等温式来表示。系数 a 和 b 分别代表在特定的环境条件下土壤的缓冲容量以及植物对 Cd^{2+} 固有的吸附能力。方程式(1)十分直观地将土壤Cd和植物吸收Cd之间的关系联系在一起,而且目前在重金属土壤临界含量的确定中是重要的根据之一;但这一方程过于简化了土壤Cd和植物Cd之间的关系,这与生态学中的“黑箱理论”是十分相似的,而重金属的土壤环境容量正是决定于或受控于“黑箱”中的许多化学过程^[4],可惜在当前环境容量的研究模式中,缺乏这些过程的参数。显而易见,在上述理论指导下研究土壤环境容量,固然可以较快地获得制订土壤环境容量的重要参数(“容量值”),但是并不能揭示这种参数的理论依据及其适用的土壤条件。

三、存在的主要问题

1. 缺乏长期试验结果。目前以特定的参比手段获取的“容量值”,是特定条件下的结果,随着条件的改变,该值有着较大幅度的变化。例如,连续几年以水稻为指示作物进行跟踪研究所得的结果表明,同一土壤,相同Cd浓度所产生的作物效应的差别还是较大的,其糙米Cd含量的变化情况如表1所示,它表明即使以同一生物指标、同一土壤所获得的土壤Cd静容量在不同年份之间差异也颇大,变异系数高达51—66%,高低相差3.2—4.6倍(表2)。这些结果表明,要获得较可靠的土壤污染物容量应进行长期、定点观测,取其下限

表 1 连续观测中糙米 Cd 含量的变化情况 (mg/kg)

Table 1 Variation of Cd content in brown rice under continuous observation

加入 Cd Cd added (mg/kg)	砂姜黑土 Lime concretion black soil			黄棕壤 Yellow-brown earth			红壤 Red soil			砖红壤 Latosol		
	年份 (Year)											
	83	85	86	83	85	86	83	85	86	83	85	86
0	0.02	0.06	0.03	0.02	0.03	0.02	0.02	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
5	0.56	0.80	0.73	0.74	1.09	0.49	0.79	1.84	0.51	0.21	0.77	0.59
10	0.80	1.65	0.77	0.88	1.69	2.58	1.21	2.23	1.00	0.94	2.31	1.14
20	1.64	2.03	1.18	1.92	2.90	1.59	2.55	3.43	1.74	1.29	3.44	1.87

表 2 以水稻为指示物的连续观测中土壤 Cd 静容量的变化 (kg/ha)*

Table 2 Variation of Cd LCSP without input of other Cd sources and output of Cd in soil under continuous observation (Cd content of brown rice as the index)

年 份 Year	砂姜黑土 Lime concretion black soil	黄棕壤 Yellow-brown earth	红壤 Red soil	砖红壤 Latosol
1983	8.4	6.6	5.7	11.0
1985	2.4	2.7	1.7	3.4
1986	3.6	8.8	7.8	4.7
$\bar{x} \pm s$	4.8 \pm 3.2	6.0 \pm 3.1	5.1 \pm 3.1	6.4 \pm 4.1
cv%	66	51	61	63

* 取糙米 Cd 卫生标准为 0.4mg/kg。

表 3 几种无机砷化物对水稻生物量(鲜重)的影响(根据参考文献5计算,对照为 100%)

Table 3 Effect of various inorganic As compounds on the biomass of rice (fresh weight, control = 100%)

砷 化 物 As compound	投加砷浓度 (mg/kg) As added		
	0	40	100
磷酸氢二钠 $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	100	37.0	19.6
硫化砷 As_2S_3	100	54.6	54.6
磷酸钙 $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$	100	47.6	16.4
磷酸铝 $\text{AlAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	100	17.4	—
磷酸铁 $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	100	55.7	22.6

为宜。

2. 选用化合物的类型具有一定的局限性。当向土壤中添加不同类型的化合物时, 由于这些化合物本身性质的差异和与土壤交互作用的不同, 因而它们在土壤中的可动性和所产生的生态效应有可能不一样。不同类型砷化物的试验表明^[4], 亚砷酸盐的毒性明显高于砷酸盐, 即使同为砷酸盐, 由于所结合的金属阳离子的不同, 毒性也有显著差异。表 3 所示为几种无机砷化合物对水稻生物量的影响, 由表可见, 受砷的影响, 其生物量减少的顺序在投加 40 mg/kg 砷时为磷酸铝 > 磷酸氢二钠 > 磷酸钙 > 硫化砷 \approx 磷酸铁; 而在投

表 4 水稻对砷的吸收率(%)¹⁾

Table 4 Absorption rate of As by wetland rice (%)

砷化物 As compound	投加砷浓度 (mg/kg) As added					平均 (Average)
	8	20	40	80	160	
磷酸钙 $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$	15.9	20.0	28.8	34.9	20.3	24.0
三氧化二砷 As_2O_3	13.4	17.0	19.3	21.5	6.4	15.5
磷酸铁 FeAsO_4	13.5	9.9	6.1	8.6	6.8	9.0
磷酸钠 Na_2AsO_4	4.0	5.1	4.8	5.0	3.7	4.5
磷酸铝 AlAsO_4	9.4	8.8	9.8	8.7	13.3	10.0

注: 吸收率(%)=(水稻吸砷总量/土壤投加砷总量)×100

加 100mg/kg 时,除磷酸铝外其顺序为磷酸钙>磷酸氢二钠>磷酸铁>硫化砷。可见,如果从减产指标来确定临界含量时,不同化合物的差异颇大。如果从植物吸收来考虑,不同类型砷化合物的吸收率也不一样(表 4)^[1]。在供试浓度范围内,其吸收率平均值的顺序为磷酸钙>三氧化二砷>磷酸铝>磷酸铁>磷酸钠。显然,从食品卫生标准来制订临界含量时,将因砷化物的不同而产生很大的差异。所以,我们在制订容量过程中,采用什么样类型的化合物比较恰当,或是不同类型化合物之间的差异如何进行修正,尚是一个需要探讨的问题。

3. 缺乏复合污染试验 目前的容量值均为单个污染物的试验结果,但在自然界中,重金属单元素污染是很少见的,大部分为多种金属元素同时污染的复合污染。由单个元素试验所获得的容量值可称为“表观容量”,不宜作为制订标准的依据,应先将其校正为“实用容量”,否则不利于土壤生态环境的良性循环。这是因为无论从产量或元素含量来考虑,元素之间的影响都是相当明显的^[2],例如水稻植株干物重 (Y mg/plant) 和添加元素 (Pb,Cd,Cu,Zn,Ni) 量 (mg/kg) 之间的多元回归方程为:

$$Y = 51.3 - 0.011(\text{Pb}) - 1.183(\text{Cd}) - 0.687(\text{Cu}) - 0.205(\text{Zn}) + 0.084(\text{Ni}) \quad (2)$$

$R^2 = 0.83(0.05 > p > 0.01)$ 。方程(2)表明,在试验条件下,添加的所有重金属元素中除 Ni 外,其余都使干物重减少。关于元素含量,以 Cd 为例,水稻植株中 Cd 的含量与土壤中添加重金属元素 1(mg/kg) 的关系为:

$$[\text{Cd}] = 0.037 - 0.010(\text{Pb}) + 9.45(\text{Cd}) - 0.034(\text{Cu}) + 0.011(\text{Zn}) - 0.115(\text{Ni}) \quad (3)$$

$R^2 = 0.962(p < 0.01)$ 。方程(3)表明,某一元素的含量除了受该元素在土壤中的添加量所制约外,还受共存元素的影响。但在研究这些影响时,其中最困难的部分是如何反映诸多因素的综合效应。研究表明^[3],水稻植株干物重 ($Y, \%$; 对照为 100%) 与土壤中添加元素离子冲量 $I(= \sum C_i^{1/n})$, C_i 为添加的金属元素的浓度, mM; n 为该元素的氧化数)的关系为 ($n = 16$):

$$Y = 86.12 - 21.08 I \quad r = -0.640^* \quad (4)$$

方程(4)表明,在试验条件下植物干物重随离子冲量的增加而减少。对水稻全生育期的研

究表明^[4], 稻谷产量 (Y , 克/盆) 与土壤中供试元素 (Pb, Cd, Cu, Zn) DTPA 提取量的离子冲量 I 的关系为:

$$Y = 63.88 - 23.85 I \quad r = -0.742^* \quad (5)$$

方程(5)表明, 稻谷产量与元素“有效态”有着明显的相关性。在污染条件下, 随着离子冲量的增加, 产量明显下降, 所以以产量为指标制订容量标准时必须考虑其它元素的影响。

从食品卫生的角度考虑, 糙米 Cd 中的吸收系数(试验方法同参考文献4)与离子冲量 I_1 (土壤添加)、 I_2 (土壤 DTPA 提取)、 I_3 (稻草)、 I_4 (糙米)的关系分别为($n=20$):

$$Y = -1.35 + 0.60 I_1 \quad r = 0.471^* \quad (6)$$

$$Y = -2.09 + 1.81 I_2 \quad r = 0.852^{**} \quad (7)$$

$$Y = -3.89 + 1.25 I_3 \quad r = 0.862^{**} \quad (8)$$

$$Y = -3.17 + 2.54 I_4 \quad r = 0.954^{**} \quad (9)$$

方程式(6)–(9)表明, Cd 的吸收十分显著地受其他共存元素的影响, 因而以食品卫生标准为指标来制定土壤环境容量时也必须考虑这一点。

四、“表观容量”的修正

我们把目前以特定的参考手段、在特定条件下所获得的“容量值”称为“表观容量”, 在以此作为污水灌溉标准、污泥和固体废物的土地处理和农业利用等的参考标准时, 必须予以修正, 否则有可能造成不良的环境后果。修正后的“表观容量”称为“实用容量”, 以什么样的方式进行修正才比较地符合实际情况, 是一个需要深入探讨的问题。我们根据复合污染的研究结果, 提出如下修正方法:

$$\text{实用容量} = \text{表观容量} \times C_i^n / \sum C_i^n \quad (10)$$

式中 C_i 为用单元素试验方法所求得的某一元素的“表观临界值”, n 为该元素的氧化数, C_j 为土壤中 Cu、Pb、Zn、Cd、Co、Ni 等重金属浓度。在计算中, 离子浓度的选择依据是一个值得商榷的问题, 我们在选择中采用了下列原则:

1. 在不涉及具体污染物时, 选用 Cu、Pb、Zn、Cd、Ni、Co 的背景值来校正, 例如下蜀黄棕壤 Pb 的“表观临界含量”为 586mg/kg, 经过计算, 其 Pb 的“实用临界含量”为 206mg/kg, 用实用临界含量计算的容量值即为“实用容量”。

2. 在涉及具体污染物时, 以具体污染物中元素的浓度加土壤背景值, 即土壤中元素的总浓度为计算依据。如某草塘泥中元素的含量为 Zn 351, Pb 1190, Cd 116mg/kg。按每年每公顷施入 30 吨草塘泥, 以土重为 2250000kg/ha 计(耕层 20cm 深), 则土中每年添加 Zn 4.2、Pb 15.9、Cd 1.5mg/kg。这样, 下蜀黄棕壤施一年后经校正的 Pb 实用临界含量为 200mg/kg; 假如施用这种污泥十年, Pb 的临界含量为 176mg/kg。

五、展 望

综上所述, 土壤环境容量受着多种因素的影响, 就重金属而言, 这些因素包括土壤性质、指示物、污染历程、环境因素、化合物类型、复合污染等, 随着条件的改变, 该值有较大

幅度的变化,因而确切地说,土壤环境容量不是一个确定的值,而是一个范围值,其下限应为容量的限制值。土壤环境容量研究是一项系统工程,目前对重金属的研究虽然较多,但对有机有毒化学品的涉及较少,可以认为土壤环境容量研究目前尚在发展中。如能加强影响因素的研究,弄清“黑箱”中的一些问题,并将其引入模式之中,同时解决好“有效态”与“总量”的关系,必将推动土壤环境容量研究的进展。

参 考 文 献

- [1] 李勳光、李小平、陈付清、夏志群、谭姿,1986: 不同砷化物对水稻生长与砷吸收的影响。土壤环境容量研究(夏增禄主编),75—83页,气象出版社。
- [2] 陈家坊、徐瑞菽、陈怀满,1988: 化学物质的土壤化学行为与环境污染研究展望。环境化学,第7卷2期,8—12页。
- [3] 郑春荣、陈怀满,1989: 复合污染对水稻生长的影响。土壤,第25卷1期,10—14页。
- [4] 郑春荣、陈怀满,1990: 土壤-水稻体系中污染重金属的迁移及其对水稻的影响。环境科学学报,第10卷2期,145—152页。
- [5] 杨居荣、许嘉琳、王力平,1986: 土壤砷污染的植物效应。土壤环境容量研究(夏增禄主编),65—74页,气象出版社。
- [6] 夏增禄(主编),1988: 土壤环境容量及其应用,气象出版社。
- [7] 夏增禄(主编),1986: 土壤环境容量研究,气象出版社。
- [8] Baker, D.E. Rasmussen, D.S. and Kotuby, J. 1984: Trace metal interaction affecting soil loading capacities for cadmium. In "Hazardous and Industrial Waste Management and Testing". Third Symposium. ASTM STP 851. p.118—132.
- [9] Chang, S.C. and Jackson, M.L. 1957: Fractionation of soil phosphorus. Soil Sci., 84:133—144.
- [10] Jiang Baifan and Gu Yichu, 1989: A suggested fractionation scheme of inorganic phosphorus in calcareous soils. Fertilizer Research, 20:159—165.

DISCUSSION ABOUT LOADING CAPACITY OF SOIL FOR POLLUTANTS

Chen Huaiman and Zheng Chunrong

(*Institute of Soil Science, Academia Sinica, Nanjing 210008*)

Summary

Current situation and prospect of the studies on the loading capacity of soil for pollutants (LCSP) are briefly introduced in this paper. The values of LCSP which are based at present on the "black box" theoretics or take the "total amount" and "availability" as starting points are reviewed. The main problems existing in the present studies are described as follows. (1) there is a lack of long-term experimental results. Tests with wetland rice as an index for four years in succession showed that the significant difference of the LCSP value among the years appeared in the same soil. The coefficient of variability reached 51—66% and the highest value was 3.2—4.6 times as much as the lowest one. Therefore the reliable values of LCSP should be acquired from the long-term experiment in a fixed region, and the lowest value is the appropriate one. (2) There is certain limitation in the choosing of chemical compounds. For instance, the marked differences were found in the yield decrement and the amount of As absorbed by rice plant at the same concentration of As added with various compounds. So, the choice of appropriate chemical compounds, or the amendment of difference among the compounds used, remains to be further studied. (3) The experiments of combination pollution of heavy metals are scarce. For example, the experiments of combination pollution of Pb, Cd, Cu, Zn and Ni showed that the value calculated from single element was only an "apparent value" or "apparent LCSP (ALCSP)" and should be amended to the "practical LCSP (PLCSP)" with the following empirical amendment equation:

$$PLCSP = ALCSP \times C_i^{1/n} / \sum C_i^{1/n}$$

where C_s , n and C_i are the "apparent critical level" calculated with the test of single element, the oxidation number of the element and the concentration of Cu, Pb, Zn, Cd, Co and Ni in soil, respectively. The choice of the heavy metal concentration in the equation is well worth studying although a method is recommended in the present paper. The LCSP is not considered as a "fixed value" but a "range value", and a continuous study is needful on this theoretical and practical problem.

Key words Soil pollution, Pollutant loadings