

几种类型土壤中砷环境基准的比较研究

李勋光 顾宗濂 李小平

(中国科学院南京土壤研究所, 210008)

许嘉琳 杨居荣

(北京师范大学环境科学研究所)

摘 要

本研究依据我国四种类型土壤中存在过量砷所产生的生态效应与环境效应, 确定了砷的环境基准。分布在东南部的红壤和黄棕壤的基准为 45—51mg/kg, 分布在华北的褐土和西北的灰钙土为 21—25mg/kg。这种分异型式主要受自然环境与土壤特征的制约, 并与各类型土壤中砷存在形态密切相关。我国土壤环境复杂多样, 确定全面的土壤基准时应重视其区域特征。

关键词 砷, 基准, 土壤污染, 区域分异

土壤环境基准对于制定土壤环境标准、评定环境质量、防治污染和保护自然资源, 有重要意义。由于土壤是一个多组分、多功能和开放性复杂体系, 其基准的确定必需保证正常的生产功能和代谢功能, 维持物质良性循环, 不致污染其它环境要素为依据, 同时因地制宜地综合研究土壤中化学元素(及其化合物)的生态效应和环境效应, 使所确定的基准为生产发展和环境保护服务。

土壤中过量的砷对植物的毒害十分明显。在各种重金属和类金属中, 砷对微生物活动的抑制性较强。在有些土壤中它的迁移能力较大, 易污染其它环境要素。因此土壤中砷的环境基准研究尤应引起重视。

近年来, 各国研究者用不同方法研究土壤环境基准。Moen 等(1985)^[1]概括了荷兰的研究, 强调了土壤的多功能性, 将砷分为三级: (1)对照水平(未污染): 20mg/kg; (2)指示水平(需进一步研究): 30mg/kg; (3)必需清除污染: 50mg/kg。Klocke (1986)^[2]报道了为避免植物受害或可食部分累积至不能接受含量而确定的土壤 As 浓度限量为 20mg/kg。Kabata-Penckas 和 Pendias^[3]总结了以往工作, 指出土壤 As 的最高容许浓度在 15—50mg/kg 之间。我国在 70 年代就开始这方面的研究^[4, 2]。1983 年开始¹⁾, 比较系统地研究了多种重金属和类金属在一些主要类型土壤的环境基准^[3], 强调以土壤中化学元素(及其化合物)的植物效应、微生物效应和环境效应的综合指标为基础, 这是以往工作中很少

1) 1983—1990 年, 结合国家任务“土壤环境容量研究”进行这一工作, 参加单位有中国科学院地理研究所、中国环境科学研究院、北京师范大学环境科学研究所、中国科学院沈阳生态研究所和中国科学院南京土壤研究所。

报道的。本文报道我国红壤、黄棕壤、褐土和灰钙土中砷环境基准的比较研究,是这一系列研究工作的组成部分。

一、研究地区概况与研究方法

(一) 研究地区概况

我国的红壤、黄棕壤、褐土和灰钙土,分别处在中亚热带湿润气候、北亚热带湿润气候、暖温带半湿润一半干旱气候,以及温带半干旱—干旱气候下发育,呈东南向西北方向分布。随着这种分布,其年平均气温递降,年降水量递减更为显著,而土壤 pH 值与 CaCO_3 含量则明显递增。本文典型的研究地区分别位于江西省赣州地区(红壤)、长江中下游(孝感-盱眙-南京)地区(黄棕壤)、北京地区(褐土)和甘肃省白银地区(灰钙土)。土壤主要理化性质见表 1。

表 1 气候因子与土壤性质
Table 1 Climatic factors and soil properties

土壤类型 Soil type	年平均温度 Mean annual temperature (°C)	年降水量 Annual precipitation (mm)	pH	有机质 O. M. (g/kg)	CaCO_3 (g/kg)	阳离子代换量 CEC [m moles (+)/kg soil]	质地 Texture	粘土矿物组成 Clay mineral
灰钙土 (S)	6—9	200—350	7.7—9.3	3—25	70—180	4.8—11.2	轻壤与中壤	伊利石为主,并有蒙脱石、绿泥石、高岭石
褐土 (C)	11—14	500—700	7.1—8.5	8—37	50—70	10—30	轻壤与中壤	伊利石、蛭石为主
黄棕壤 (Y)	14—16	800—1300	6.5—7.6	5—30	—	17.9—22.7	重壤	伊利石为主,有一定量高岭石,少量蒙脱石、绿泥石
红壤 (R)	17—25	1710—1850	4.5—6.0	15—50	—	6—27	重壤或轻粘土	高岭石为主,伴伊利石、蛭石,少量三水铝石

(二) 研究方法

1. 对各区域自然条件、耕作制度、污染状况和土壤背景值等进行较深入调查。

2. 在各地区内设观测点,进行: (1)植物效应试验。采用田间小区和盆栽试验方法,即土壤添加砷酸氢钠试剂,使系列土壤中 As 浓度梯度在 10—400mg/kg,各处理重复 3 次,土壤经平衡处理后栽种作物,收获物经考种和分析,用回归分析法,求出以减产 10% 为指标和籽实 As 含量达到原粮卫生标准 (0.7mg/kg) 时的土壤 As 浓度,作为确定基准依据。(2)土壤微生物和酶活性试验。在盆栽试验基础上,进行微生物群(细菌、真菌和放线菌)计数测定、水解酶系(脲酶、蛋白酶、磷酸酶等)、氧化还原酶系(脱氢酶等)活性,以及呼吸强度等生化强度的测定。其中脲酶用靛酚显色法,脱氢酶用甲臌比色法。呼吸强度用土壤 CO_2 释放量测定法。综合测定结果,选取代表性指标,以使生化强度或酶活性被抑制 25% 时的土壤砷浓度作为确定基准的依据。(3)渗漏模拟试验。采用 1m 土柱淋灌法,即在上层(20cm)具有一系列 As 浓度梯度的土柱上,模拟农田的渗漏系数、灌溉量和降水量进行淋灌,根据试验结果,计算渗出水 As 含量与土壤 As 浓度的相关性。(4)田间径流模拟试验。选取土壤具有一定 As 浓度梯度的若干典型地块,进行人工降雨、观测其径流量、径流系数的变化,分析地表径流水质,根据试验结果,计算

出地表径流中 As 含量与土壤中 As 浓度的相关性。在具体确定基准时,要求土壤中 As 浓度不得使地下水中 As 含量超过饮用水标准,也不得使地表水中 As 含量超过地面水质量标准 (0.01mg/L)。

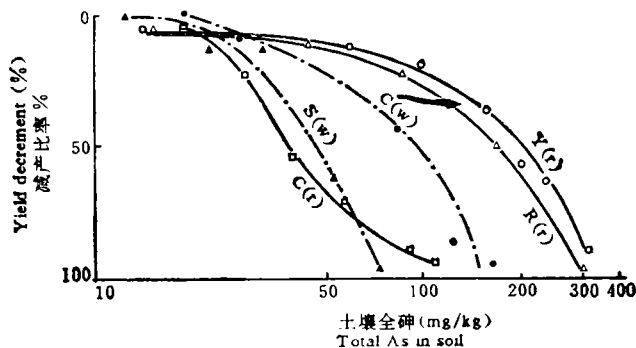
3. 土壤砷的形态分离: 在恒温(25±0.5℃)下,以 1:50 的土液比,将土样中砷依次用 1mol/L NH₄-Cl、0.5mol/L NH₄F、0.25mol/L H₂SO₄ 和 0.1mol/L NaOH 溶液分别提取分离后,土壤中未被分离的砷为闭蓄态砷(O-As),其中被 1mol/L NH₄Cl 和 0.25mol/L H₂SO₄ 分离的砷,分别为水溶性砷(A-As)和钙型砷(Ca-As)。

4. 砷的测定: 系用氢化物—原子荧光法测定。

二、结果与讨论

(一) 土壤中砷的生态效应和环境效应

1. 农作物效应 土壤中过量砷对农作物毒害十分明显,能使作物生长发育受阻,植物矮化,无效分蘖增多,成熟期推迟,产量下降,严重者颗粒无收,甚至枯死。砷的毒害主要在于干扰植物体内核酸和蛋白质的合成,抑制体内磷的功能,干扰三磷酸腺甙(ATP)的生成与代谢,阻滞养分和水分的输送,降低光合作用和蒸腾作用。



R: 红壤 Y: 黄棕壤 C: 褐土 S: 灰钙土 r: 水稻 w: 小麦

图1 土壤全砷对作物产量的影响

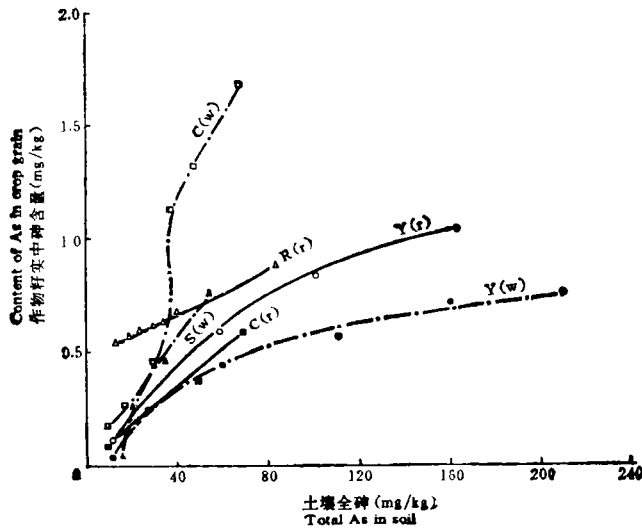
Fig. 1 Effect of total arsenic on crop yields

4 种类型土壤中砷对作物产量的影响如图 1 所示。在代表性土壤上栽培水稻,其产量均随土壤中砷浓度的增加而降低,4 种土壤的砷浓度与作物相对产量之间呈现极显著负相关(表 2)。其中红壤和黄棕壤砷的减产幅度明显低于褐土。当水稻减产 10% 时,土壤中砷的相应浓度为: 红壤 45mg/kg,黄棕壤 51mg/kg,褐土 21mg/kg; 当种植小麦时,黄棕壤砷的浓度即使达到 400mg/kg,仍无抑制现象。然而在褐土和灰钙土上,砷的浓度与小麦产量呈现极显著负相关(表 2),当减产 10% 时,褐土砷浓度为 32mg/kg,灰钙土则低到 25mg/kg。这表明不同类型土壤砷的植物毒性有明显的差异,表现出灰钙土>褐土>红壤>黄棕壤的特征。

土壤砷在作物可忍受浓度的一定限度内,其体内砷的累积量是随土壤砷浓度增高而增加。图 2 结果表明,当籽实中砷含量达到 0.7mg/kg (原粮卫生标准)时,在栽培水稻条件下,红壤和黄棕壤的相应砷浓度,分别为 45 和 76mg/kg。砷在褐土中的植物毒性较大,

表 2 土壤全砷(x)与作物相对产量(y)的关系Table 2 Correlation between the concentration of As in soil(x) and the relative yields of crops(y)

土壤类型 Soil type	作物 Crop	相关方程 Regression equation	r	p
红壤 (R)	水稻	$y = 104.45 - 0.32x$	-0.994	<0.01
黄棕壤 (Y)	水稻	$y = 105.33 - 0.30x$	-0.983	<0.01
褐土 (C)	水稻	$y = 115.28 - 1.58x$	-0.956	<0.01
	冬小麦	$y = 109.48 - 0.67x$	-0.979	<0.01
灰钙土 (S)	春小麦	$y = 138.08 - 2.05x$	-0.955	<0.01



R: 红壤 Y: 黄棕壤 C: 褐土 S: 灰钙土 r: 水稻 w: 小麦

图 2 土壤全砷对作物籽实砷含量的影响

Fig. 2 Effect of total arsenic in soil on content of As in crop grains

以致于水稻籽实中砷在不超标情况下,水稻生长严重受抑制而绝产;在植麦条件下,小麦籽实砷含量为 0.7mg/kg 时,土壤砷的相应浓度:黄棕壤 170mg/kg,褐土 36mg/kg,灰钙土 52mg/kg,均大于植稻条件下的相应土壤。

2. 微生物效应 砷对土壤多种微生物及其生化活性表现一定程度的抑制作用,然而其间鲜见负相关性,从而使砷效应的地域性呈现复杂型式。在多项指标中,以土壤呼吸强度的变化比较有规律。如砷在植麦灰钙土中的抑制性较强,其浓度与相对呼吸强度具有极显著的相关性 ($p < 0.01$),它们之间的关系可以下式表达:

$$y = 112.18 - 0.40x$$

当呼吸强度抑制率为 25% 时, 相应土壤 As 浓度为 92mg/kg。而在褐土中砷对呼吸强度虽起抑制作用, 但未见显著负相关性。若在植稻条件下, 抑制率在 $\geq 25\%$ 时, 则相应褐土的砷浓度 $\geq 108\text{mg/kg}$ 。但植稻下黄棕壤的砷浓度, 即使高至 110mg/kg, 抑制率仍低于 15%。

在土壤砷对微生物存活量与酶活性影响的测定中, 未能得到具有指标意义的种类。在水解酶系中, 砷对脲酶的毒性比较明显, 如灰钙土砷浓度为 25mg/kg, 其抑制率 $> 25\%$; 植稻褐土的砷浓度为 $\gg 18\text{mg/kg}$, 抑制率 $> 25\%$, 但植稻黄棕壤和红壤的砷浓度分别为 100 和 160mg/kg 时, 前者抑制率为 20%, 后者未见显著抑制。在氧化还原酶系中, 可以脱氢酶为代表, 当灰钙土的砷浓度为 25mg/kg 时, 其抑制率为 16%, 而黄棕壤的 As 浓度为 70mg/kg 时, 才开始出现抑制现象。总之, 过量砷对土壤微生物和酶活性具有毒害作用, 且对不同种类微生物或酶活性产生显著抑制作用的浓度值差别较大, 这与以往报道^[1]相一致。同时, 由于微生物在适应砷毒性过程中, 产生抗性菌株, 往往使微生物存活量或酶活性与土壤砷浓度之间不呈显著负相关性。

综上所述表明, 砷对土壤呼吸作用、脲酶、脱氢酶等的抑制作用, 表现出灰钙土、褐土大于黄棕壤和红壤, 这与对作物的影响基本一致。

3. 环境效应 砷在地表径流中的含量是表层土壤 As 浓度、降水量、灌水量、径流系数和灌溉方式等因素的函数, 因而与气候、地形、污染状况及田间管理等因子有关。观测结果表明, 在作物减产 10% 的相应表土砷的浓度时, 地表径流中砷含量分别为 0.002mg/L (灰钙土)、0.003mg/L (褐土)、0.004mg/L (黄棕壤) 和 0.01mg/L (红壤), 均符合地面水环境质量标准的要求; 同时在 4 种土壤地下淋出水中砷的浓度均低于饮用水的标准。

(二) 生态效应区域分异分析

上述结果看出, 土壤中砷对作物和微生物的毒害程度, 是随着土壤类型的分布而有明显的差异, 即灰钙土 $>$ 褐土 $>$ 黄棕壤 $<$ 红壤, 这反映土壤砷的植物毒性具有明显的区域分异。这种分异型式受多种因素的制约, 其中土壤性质和砷在土壤中结合形态的变化有着重要影响。土壤砷的结合形态及其相对含量, 是与土壤类型的地带性分布密切相关^[4]。表 3 结果表明, 当土壤类型以红壤 \rightarrow 黄棕壤 \rightarrow 褐土 \rightarrow 灰钙土的顺序, 由东南向西北方向分布, 土壤风化程度趋于减弱, CaCO_3 含量和土壤 pH 值趋于增高时, 土壤砷的结合形态的相对含量发生明显变化, 即闭蓄态砷 (O-As) 的相对含量趋于减少, 它由 81.3% 减少至 31.9%; 可溶性砷 (A-As) 和钙型砷 (Ca-As) 的相对含量趋于增大, 这两者之和由 2.8% 增加至 61.2%。土壤中砷主要与 Fe、Al、Ca 离子结合形态存在^[12], 而 O-As 主要是 As 与 Fe、Al 牢固结合的难溶性且植物难于吸收的形态^[4]; A-As 和 Ca-As 是可溶性且植物易吸收或可吸收的形态。在含钙较高的土壤中, 虽然砷可形成磷酸钙化物沉淀, 但由于磷酸钙的溶度积 (6.8×10^{-19}) 比磷酸铁的溶度积 (5.7×10^{-24}) 大 1000 倍, 且形成磷酸钙时砷的浓度 (10^{-3}mol/L 左右) 也比形成磷酸铁的砷浓度 (10^{-11}mol/L) 要大, 尤其在灰钙土还有石膏和盐分的积聚, 砷与碱性盐共存, 可以提高溶解性砷的比例^[6]。同时, 随着 pH 值的增高, As^{3+} 的迁移能力高于 As^{5+} 的迁移能力^[10], 从而使土壤砷的植物毒性趋于增大。

应当指出, 红壤中可溶性砷和钙型砷的相对含量比黄棕壤小, 但其植物毒性却比黄棕

表 3 不同类型土壤中砷的结合形态

Table 3 Species of arsenic in some types of soils

土壤类型 Soil type	母质 Parent material	采样深度 Depth (cm)	pH	总 As Total As (mg/kg)	各形态占总 As 百分率 Percentage of each species in total As			
					O-As	A-As	Ca-As	A-As+Ca-As
红壤 (R)	千枚岩	0-15	5.2	19.85	81.3	—	2.8	2.8
黄棕壤 (Y)	下蜀系黄土	0-25	6.4	12.71	77.0	0.6	6.1	6.7
褐土 (C)	石灰岩	0-27	8.2	11.66	67.3	3.3	16.1	18.4
灰钙土 (S)	黄土状沉积物	0-5	8.3	11.49	31.9	21.8	39.4	61.2

表 4 土壤砷基准的综合分析和确定

Table 4 Comprehensive analysis and ascertainment of reference values of arsenic in soils

依据 Basis	指标 Index	作物 Crop	基准的测定值 Determined reference value of arsenic (mg/kg or mg/L)				基准的确定值 Ascertained reference value of arsenic (mg/kg)			
			红壤 (R)	黄棕壤 (Y)	褐土 (C)	灰钙土 (S)	红壤 (R)	黄棕壤 (Y)	褐土 (C)	灰钙土 (S)
作物效应	减产 ≤ 10%	水稻	44.9	51.9	21.0	/	45	51	21	/
		小麦	/	>400	32.0	25.0				25
作物效应	原粮中 As ≤ 0.7 mg/kg	水稻	45.5	56.0	/	/	45			
		小麦	/	170	36.4	51.3				
微生物效应	土壤呼吸强度 ≥ 25%	水稻	/	110 (15%)	108	/				
		小麦	/	/	/	92				
	脲酶抑制率 ≥ 25%	水稻	>160	>100	≥18	/				
		小麦	/	/	/	25.0				
脱氢酶抑制率 ≥ 25%	水稻	70	/	/	/					
	小麦	/	/	/	>25					
环境效应	地下水		*	*	*	*				
	地表水 ≤ 0.08 mg/L		0.01	0.004	0.003	0.002				

* 不影响、Not affected by As.

壤大,这是由于红壤的 pH 值偏低,可出现 H^+ 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 的毒害以及其他有害物质的转化,从而加剧砷对植物的毒害^[9];而黄棕壤 pH 值近中性,适宜作物生长的 pH 范围,不仅可减轻 H^+ 毒害,且使土壤中 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 等有害物质的转化受到抑制,从而减轻对植物的

总体毒害作用,增强植物抗砷的能力。

(三) 土壤中砷的基准

土壤中砷基准的确定涉及许多因素。本文从其生态效应和环境效应的综合角度出发,以作物效应为主导,从严要求,并遵循“最小限制性原则”。表4结果表明,在多项指标的测定中,唯有作物减产指标最小,因而它是多项指标中的限制性因素,并作为各土壤砷基准的确定值,即红壤 45mg/kg,黄棕壤 51mg/kg,褐土 21mg/kg,灰钙土 25mg/kg。其中后者基准大于第三者,是由于灰钙土地区仅发展旱作制,不考虑对水作的影响。结果还表明,土壤代谢功能受显著抑制的土壤浓度大多在上述限值以上。在此限值时,地表水和地下水都不受污染。为应用方便,可将长江流域黄棕壤分布区及其以南红壤地区的砷基准概括为 4.5—51mg/kg,华北褐土分布区与西北灰钙土地区砷基准概括为 21—25mg/kg。

三、结 语

红壤、黄棕壤、褐土和灰钙土是我国几种主要类型土壤。依据土壤砷的生态效应和环境效应,红壤和黄棕壤的砷基准要高于褐土和灰钙土,其中以过渡性土壤即黄棕壤最高,向东南或西北方向趋于减低。土壤环境基准是受生物气候条件,成土过程以及土壤理化特性等因素的制约。鉴于我国自然环境与土壤类型复杂多样,在确定砷或其它元素的基准并以此为依据来制定土壤环境标准时,应重视其区域分异。

参 考 文 献

1. 中国科学院南京土壤研究所,1977,土壤砷污染及其防治的研究。环境科学,(3): 41—47。
2. 曹洪法、许嘉琳,(1979),污水灌区农业环境质量评价,环境科学,(4): 32—36。
3. 夏增禄、张学询、孙汉中,(1988),土壤环境容量及其应用。1—6页,气象出版社。
4. 李勋官,(1982),土壤砷的化学形态及其含量。土壤学报,第19卷4期,360—366。
5. 李勋光、李小平,(1991),黄棕壤砷的作物效应及其临界含量。土壤环境容量及其信息系统(夏增禄主编),1—8页,气象出版社。
6. 小山雄生,1975,土壤作物系のヒ素(As)の挙動,日本土壤肥科学杂志,46:11,491—502。
7. Moen J. E. T., Cornet, J. P. and Evers, C. W. A. 1985: "Soil protection and remedial actions: Criteria for decision making and standardization of requirements", Proceedings of the First International TNO Conference on Contaminated Soil, Utrecht, Netherlands, Martinus Nijhoff, Dordrecht, 441—448.
8. Klocke, A. 1986: "Soil contamination by heavy metals", Proceedings of Int. Workshop on Risk Assessment of Contaminated Soil, Deventer, Netherlands, 42—54.
9. Kabata-Pendias A. and Pendias, H. 1984: Trace Elements in Soils and Plants, CRC Press, Inc., Florida, 3—15.
10. Piver, W. T. 1983: "Mobilization of arsenic by natural and industrial processes", Biological and Environmental Effects of Arsenic, B. A. Fowler, editor, Elsevier, Amsterdam, 1—5.
11. Woolson, E. A. 1983: "Emissions cycling and effects of arsenic in soil ecosystems". Biological and environmental Effects of Arsenic, B. A. Fowler, editor, Elsevier, Amsterdam, 51—120.
12. Woolson, E. A. 1971: "Correlation Between Available Soil Arsenic, Estimated by Six Methods and Response of Corn", Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 35, 101—105.

A COMPARATIVE STUDY ON ENVIRONMENTAL REFERENCE VALUES OF ARSENIC IN SOME TYPES OF SOILS IN CHINA

Li Xunguang, Gu Zonglian and Li Xiaoping

(Institute of Soil Science, Academic Sinica, Nanjing, 210008)

Xu Jialin and Yang Jürong

(Institute of Environmental Sciences, Beijing Normal University, Beijing, China)

Summary

In this study, environmental quality reference values of arsenic in four types of soils were established according to the ecological and environmental effects of excess arsenic in soils. Regional differentiation of the values is distinct, i.e., the reference values for yellow-brown earth and red earth distributed in the southeast part are in the range of 45—51mg/kg, whereas those for cinnamon soil and sierozem distributed in North and Northwest China are in the range of 21—25mg/kg. The distribution pattern is formed due to the variations of natural conditions and soil environmental characteristics as well as arsenic species in different soil types. Soil environment is complicated and diversified in China, therefore it is important to emphasize regional characteristics for the establishment of reference values of various elements in soils.

Key words Arsenic, Reference values, Soil pollution, Regional differentiation