

土壤对砷的缓冲动力作用的统计学分析*

赵玉霞 杨居荣 王红瑞 张国祥

(北京师范大学环境科学研究所 北京 100875)

摘 要

利用非线性回归拟合土壤对等量无机外源砷连续多次污染的缓冲速率随时间变化的过程, 得到4个相联系的回归方程, 并讨论了其中可能存在的关系。其结果表明, 土壤对等量无机外源砷连续多次污染的缓冲存在一定规律性, 该模型的拟合优度较理想。

关键词 土壤无机砷; 缓冲动力作用; 统计学分析

砷是危害植物生长发育的元素之一, 其危害程度与砷在土壤中的累积量及其形态密切相关。因此, 研究土壤对外源砷的缓冲动力学机制具有重要意义。以往, 人们对土壤吸附砷的动力学研究居多, 如姜永清^{〔1〕}研究确定了某些土壤吸附砷的双常数速率方程, 张毅^{〔2〕}提出滇池底泥的砷吸附动力学方程等。这些研究均以土壤等温吸附理论为基础, 以 Freundlich 公式($V = KC^{\frac{1}{n}}$)为基本形式, 研究了土壤对砷吸附的动力学过程, 为确定土壤中砷的临界含量和砷污染的防治提供了科学依据。但是土壤对砷的污染—净化机制除吸附作用外, 还包括离子交换、化学沉淀、螯合—络合、氧化—还原等物理化学过程及生物学过程。本文中上述过程统称为土壤对砷的缓冲能力(广义缓冲性概念), 并采用自系统外连续投加砷的试验方法, 研究了土壤对砷的缓冲动力学特征, 采用非线性回归方法对试验结果进行了拟合, 得到了较满意的结果。

1 试验方法与结果

供试土壤为草甸褐土(取自河北省邯郸市藕田), 投加外源砷剂量为 5mg/kg、50mg/kg、100mg/kg、200mg/kg 4 个水平。每个水平设 5 个重复。以水溶液形式投加于土壤, 水土比为 1:1。在常温下振荡 3 小时后静置 2 天, 经离心分离, 测定上清液中砷的含量, 以其减少量计算土壤缓冲量, 并继续投加砷, 使土壤持续保持在原投加水平。试验进行 22 天, 共测定上清液中砷 10 次。通过试验, 得出土壤对砷的缓冲速率(表 1)。

为便于分析土壤吸附砷速率的变化规律, 将 4 个剂量水平下土壤对砷的缓冲速率曲线绘于图 1。由图 1 可以看出, 除最低投加水平(5mg/kg)外, 其他 3 个投加水平下, 土壤对砷的缓冲速率逐渐减小, 说明在投加初期, 因土壤处于自然背景水平(未受外源砷污染), 有较多量的“缓冲位”, 故缓冲容量呈现最大值, 随着缓冲位逐渐被占据, 缓冲速率逐渐降低, 而低投加水平下, 因土壤缓冲容量一直处于不饱和状态, 故缓冲速率变动不大。

* 国家自然科学基金资助课题。

表 1 不同砷剂量水平下土壤对砷的缓冲速率 (mg/kg·天)

投加 As 量 (mg/kg 土)	时 间 (天)												
	2	4	6	7	9	11	13	15	16	18	20	22	23
5	2.17	1.88	2.1	—	1.56	2.18	2.00	1.61	—	2.15	2.37	2.33	—
50	22.36	21.19	21.92	—	14.8	18.26	17.78	11.81	—	16.68	10.11	6.48	—
100	47.56	45.76	—	26.89	58.89	17.18	27.74	—	17.18	18.76	28.93	—	13.94
200	90.98	86.12	—	49.74	58.88	62.32	61.02	—	41.21	31.88	32.26	—	22.99

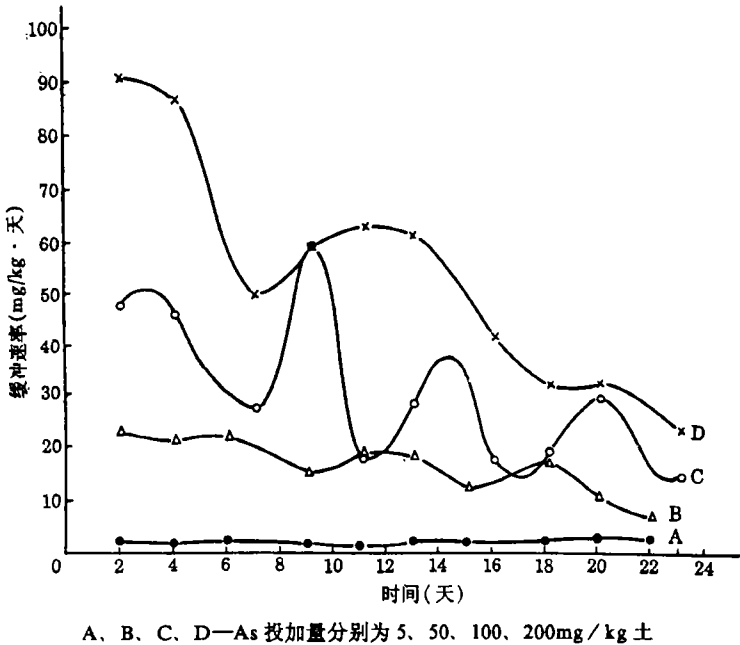


图 1 土壤对砷的缓冲速率曲线

由图 1 还可看出，各投加水平下缓冲速率均呈现周期性衰减趋势，似乎表明土壤对砷的缓冲动力存在一定规律性变化，由于缓冲动力是综合吸附、离子交换、化学溶解—沉淀、整合、络合反应，氧化—还原作用及各种能场作用复合构成，在不同阶段起主导作用的因素不同，构成了在某阶段缓冲动力的特殊性，其间的规律十分复杂，为客观反应其变化趋势，需建立适宜的数学模型。

2 数学模型与参数估计方法

上述试验结果表明，土壤对砷的缓冲作用具有周期性衰减的特点，因此，可选用非线性回归模型。

这里所采用的数学模型为：
$$Y = a + bt + b_0 e^{b_1 t} \sin(\omega t + \varphi) \tag{1}$$

式中 t 是自变量，通常是有一定周期的时间，这里是试验观察的时间； Y 是因变量，这里代表第 t 天的缓冲速率； a 、 b 、 b_0 、 b_1 、 ω 、 φ 为参数。参数的估计分两个阶段进行：

2.1 求 a 、 b 的估计量

首先采用最小二乘法进行线性回归 $Y = a + bt$ (2) 求得 a 、 b 的估计值

$$\hat{b} = (n \sum t_i Y_i - \sum t_i \cdot \sum Y_i) / [n \sum t_i^2 - (\sum t_i)^2] \quad \hat{a} = \bar{Y} - \hat{b} \bar{t}$$

式中 $\bar{t} = \frac{1}{n} \sum t_i$, $\bar{Y} = \frac{1}{n} \sum Y_i$

2.2 求 b_0 、 b_1 、 ω 、 ψ 的估计量

将 a 、 b 的估计值代入方程(2) 求得 Y_i 的估计值 $\hat{Y}_i$, 求出回归残差 $Z_i = Y_i - \hat{Y}_i$, 并把 Z_i 作为新的数据集, 利用高斯—牛顿法^[3] 进行非线性回归:

$$Z = b_0 + e^{b_1 t} \sin(\omega t + \psi) \quad (3)$$

式中 b_1 为衰减系数; $b_0 e^{b_1 t}$ 为 t 时刻的振幅; ω 为角频率; 与周期的关系是

$\omega = 2\pi / T$ (弧度)或 $360 / T$ (度); ψ 为初相。

这些参数是非线性的, (3)式是非线性回归模型, 用高斯—牛顿法求参数最小二乘估计值 $\hat{b}_0$ 、 $\hat{b}_1$ 、 $\hat{\omega}$ 、 $\hat{\psi}$, 即

$$\min Q = \sum_{i=1}^n [Z_i - b_0 e^{b_1 t_i} \sin(\omega t_i + \psi)]^2$$

当 b_0 取定时, (3)式仍是非线性回归, 其参数估计同上。

3 周期性衰减模型的拟合

3.1 首先在计算器上对表 1 的每组数据进行线性回归(即“2”中第 1 步), 求出 a 、 b 的估计值 $\hat{a}$ 、 $\hat{b}$, 并求出残差 $Z = Y - (\hat{a} + \hat{b}t)$, 得到 4 组新的数据(表 2)。

表 2 线性回归后的残差(mg/kg·天)

投加 As 量 (mg/kg 土)及 $\hat{a}$ 、 $\hat{b}$	时间(天)												
	2	4	6	7	9	11	13	15	16	18	20	22	23
5 $\hat{a} = 1.870$ $\hat{b} = 0.014$	0.273	-0.045	0.148	-	-0.434	0.159	-0.049	-0.466	-	0.032	0.225	0.157	-
50 $\hat{a} = 24.38$ $\hat{b} = -0.687$	-0.644	-0.441	1.662	-	-3.398	1.435	2.328	-2.270	-	4.660	-0.537	-2.794	-
100 $\hat{a} = 49.09$ $\hat{b} = -1.530$	1.525	2.784	-	-11.50	23.55	-15.09	-1.471	-	-7.443	-2.804	10.43	-	0.023
200 $\hat{a} = 90.96$ $\hat{b} = -3.026$	6.075	7.266	-	-20.04	-4.845	4.647	9.398	-	-1.335	-4.613	1.818	-	1.626

3.2 用 SAS 软件对表 2 中 4 组数据分别进行非线性回归, 所得结果列于表 3。

采用 $F^* = MSR / MSE$ 作为检验统计量, F^* 近似服从 $F(m, n-m)$ 分布。

由于 $F^* > F(0.90; m, n-m)$, 所以回归可以反映 Z 、 t 之间的关系。

由以上分析可以得出:

(1)A 线的拟合曲线方程: $Y = 1.870 + 0.014t + 0.4e^{0.076t} \sin(1.352t - 1.891)$;

(2)B 线的拟合曲线方程: $Y = 24.38 - 0.687t + 1.661e^{0.045t} \sin(1.028t + 1.680)$;

(3)C 线的拟合曲线方程: $Y = 49.09 - 1.530t + 22.22e^{-0.035t} \sin(1.155t - 2.198)$;

(4)D 线的拟合曲线方程: $Y = 90.96 - 3.026t + 14.49e^{-0.044t} \sin(0.668t - 0.369)$ 。

表 3 非线性回归结果

加 As 量 (mg/kg 土)	n	m	b ₀	b ₁	ω	ψ	SSE	MSR	MSE	F*	F*(0.90; m, n-m)	SSTO ₀
5	10	3	0.4 [ⓐ]	0.076	1.352	-1.891	0.232	0.125	0.033	3.788	3.07	0.688
50	10	4	1.661	0.045	1.028	1.680	4.268	13.27	0.711	18.66	3.18	255.30
100	10	4	22.22	-0.035	1.155	-2.198	267.22	207.88	44.54	4.668	3.18	2118.9
200	10	4	14.49	-0.044	-0.668	-0.369	160.31	123.31	26.72	4.616	3.18	4646.1

注: [ⓐ]0.4 为给定值(即 b₀ 不作为参数); [ⓑ]表中 n 为数据个数(试验次数); m 为参数个数(损失自由度);

$MSR = \sum(\hat{Z}_i - \bar{Z})^2 / m$; $MSE = \sum(Z_i - \hat{Z}_i)^2 / (n - m)$; $SSTO_0 = \sum(Y_i - \bar{Y})^2$

3.3 周期性衰减模型的拟合性: 用复相关系数 R 度量模型的拟合性, 其中,

$$R^2 = 1 - \frac{\sum(Y_i - \hat{Y}_i)^2}{\sum(Y_i - \bar{Y})^2} = 1 - \frac{SSE}{SSTO_0}$$
, 用它说明拟合方程可使 Y 的总变差减少的比例。

本试验中, A、B、C、D 线相应 4 组数据拟合的复相关系数分别为 R_A=0.814; R_B=0.992; R_C=0.935; R_D=0.983。

可见, 除在投加剂量为 5mg/kg 时因浓度较小, 拟合不甚理想(尚可以接受)外, 其他均可使 Y 的总变差明显减少, 拟合亦比较满意。

4 结 语

在研究土壤对外源砷的缓冲动力学中, 采用非线性模型 $Y = a + bt + b_0 e^{b_1 t} \sin(\omega t + \psi)$ 对试验的拟合性较好。公式中各参数的含义也较明确。

4.1 在高剂量水平下(投加 As 量为 50、100、200mg/kg), 土壤对砷的缓冲速度基本与投加浓度呈线性相关, 投加浓度越大, 缓冲速度越大。

4.2 在投加 As 量为 5mg/kg 时, 其一次项系数 b 为正, 说明在低剂量时, 随着时间的推移, 土壤中的微生物逐渐对砷形成一定的适应能力, 并能降解部分砷, 即在此投加剂量范围内土壤缓冲机能尚未破坏, 在此范围内可依靠土壤自身的净化能力来减低砷的危害; 而在其他 3 个剂量水平下, 一次项系数均为负, 表明高剂量水平下土壤缓冲能力衰减并趋向于零。

4.3 在不同高剂量水平下, 其一次项系数 b 均为负, 且其绝对值随投加剂量的增加而递增, 表明随投加浓度的增加土壤缓冲能力衰减速度增大的趋势, 污染物浓度越高, 土壤缓冲机能的破坏越快。

4.4 在不同高剂量水平下, 指数项系数 b₁ 也随浓度的增加逐渐减少, 在 50mg/kg 时, b₁ 为正, 即土壤还存在着缓冲潜力, 在缓冲能力总的趋向衰减时, 缓冲潜力随着时间的增加逐步发挥作用, 使缓冲速度相对有所提高, 而浓度更高(100mg/kg, 200mg/kg)时缓冲潜力也逐渐被破坏。

4.5 在投加 As 量 200mg/kg, ω 值明显小于其他剂量时, 即恢复周期明显增大, 可认为此时土壤缓冲能力的恢复也逐渐被破坏。

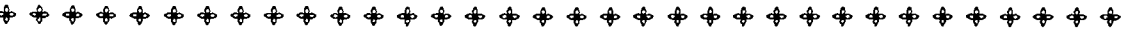
(下转第 84 页)

区。例如乌鲁木齐化工厂和天山化工厂的硫酸车间废水中 As 含量分别为 14.50、15.50mg/L，每日排放 As 量分别为 156，125 kg。强酸性的废水对 As 有增溶作用，使毒性更强，造成水源地和土壤 As 含量严重异常^{〔17〕}。

综上所述，我国的 As 异常区的形成原因是多方面的。有的是单一成因的，有的是综合作用的结果，成因较复杂，对人类的反馈作用也较强烈。应针对 As 异常区的成因，采取相应的措施，控制其危害。

参 考 文 献

[1] 王明远等，生物地球化学区和地方病的探讨，中国科学 B 辑，1985，(10):931-935。
[2] 林年丰，医学环境地球化学，吉林科学技术出版社，1991。
[3] 王连方等，地下水砷含量及其与居民慢性砷中毒关系，环境与健康杂志，1986，3(5):22-25。
[4] 洪里，新疆奎屯北部车排子地区高氟、高砷水的病害与形成环境的初步研究，新疆环境保护，1983，(1):22-28。
[5] 郑宝山，海峡两岸合作研究乌脚病和地方性砷中毒，中国地方病学杂志，1994，13(1):62。
[6] 李勇等，518 例地方性砷中毒患者临床追踪研究，环境与健康杂志，1991，8(4):152-155。
[7] 朱炳球等，地热田地球化学勘查，地质出版社，1992。
[8] 胡纯齐，砷致癌研究的新进展，环境与健康杂志，1985，2(5):49-50。
[9] 廖自基，微量元素的环境化学及生物效应，中国环境科学出版社，1992。
[10] 董福来，消除砷污染的途径，环境保护科学，1980，(3):31-32。
[11] 林海波，排放砷、镉废水对健康影响的简讯，环境与健康杂志，1987，4(6):16。
[12] 潘钟鸣，云南锡矿地球化学特性与矿工肺癌的研究，环境地球化学与健康，地震出版社，1987，(3): 26-27。
[13] 彭志坚等，砷砂废弃矿含砷废渣对人体健康影响的初步研究，环境与健康杂志，1985，2(6):22-24。
[14] 吴传业等，镉、砷污染环境对人体健康影响的调查，环境与健康杂志，1990，7(2):58-60。
[15] 郝阳等，我国当前地方性砷中毒防治概况，中国地方病防治杂志，1994，9(3):169-170。
[16] 王国荃，环境中砷的分布及其对健康的影响(中)，新疆环境保护，1984，(3):27-29。
[17] 刘荫桐，关于水磨河砷污染的分析，新疆环境保护，1981，(2):16-20。



(上接第 75 页)

4.6 如果条件允许，可以在 5—50、50—100mg/kg 之间再内插几个浓度值进行试验，在 5—50mg/kg 之间应存在一个浓度值 C_1 ，其缓冲动力学方程中 $b=0$ ，在 50—100mg/kg 之间应存在一个浓度值 C_2 ，其缓冲动力学方程中 $b_1=0$ ，这样可以得到一个分段表示的缓冲动力学方程。或者是一个统一的土壤对砷的缓冲动力学速度方程，以应用于理化条件类似的土壤。当然，由于土壤类型及其他环境的差异，在实际运用中还需根据具体条件进行修正。

参 考 文 献

[1] 姜永清，土壤吸附砷酸盐动力学的初步研究，土壤学报，1985，22(1): 75。
[2] 张毅，滇池底泥的砷污染现状及其吸附特性，环境科学研究，1990，3(2)。
[3] 约翰·内特等(张勇等译)，应用线性回归模型，中国统计出版社，1990。
[4] 项静恬、杜金观、史久恩，动态数据处理—时间序列分析，气象出版社，1986。