

农业生态系统中氮素造成的非点源污染

吕 耀

o 中国农业大学农学系，北京 $x\alpha\alpha\alpha Z\Delta p$

摘 要 施入农业生态系统(土壤)中的氮素,除一部分被作物吸收外,其余大部分经径流、淋溶、农田排水等形式流失。畜禽养殖场所排废水中的氮素也主要进入地表水和地下水中。氮素流入对水域的污染为非点源污染,主要导致地表水的富营养化、地下水硝酸盐含量过高等。解决途径是确定合理施肥量和平衡施肥,并对畜禽粪便进行处理利用。

关键词 农业生态系统 氮素 非点源污染

氮素是农业生态系统中最重要的营养元素之一,氮素在自然界的循环大致可分为地质大循环和生物小循环,它由四个反应循环而成 H 固氮、氨(铵)、硝化、反硝化过程。氮素存在的价态很多,氮和它的气态化合物,如 ϑ_y 、 $\vartheta\Phi_z$ 、 $\vartheta\phi$ 、 $\vartheta_y\phi$ 、 $\vartheta\phi_y$ 等是挥发性的;它的固体化合物,如 $\vartheta\Phi_A$ 、 $\vartheta\phi^t_y$ 、 $\vartheta\phi^t_z$ 的溶解度很高。所以氮素循环是高度动态的,并且有着很多复杂的通道和转移方式。

农业生态系统区别于自然生态系统的主要特征之一,就是大量的物质和能量投入,其中氮肥是一种主要的物质投入。氮肥施入土壤后,经过微生物作用迅速地变成硝酸盐。除作物吸收利用的一部分外,有很大一部分通过 $\vartheta\phi^t_z$ 淋失、反硝化、 $\vartheta\Phi_z$ 挥发以及 $\vartheta\phi^t_y$ 的化学分解等途径从土壤中损失掉。在土壤—作物系统中,氮素的作物利用率仅为 $yw\%-zB\%$ 。大部分被土壤吸附,逐渐供作物吸收利用,有 $B\%-xw\%$ 挥发到大气中。随降水径流和渗漏排出农田的氮素中有 $yw\%-yB\%$ 是当季施用的氮素化肥^[1]。由于农业生产中氮肥施用量剧增,导致农业污染物大量增加。氮肥利用率低不仅降低了肥料的经济效益,同时也引起了环境污染等。

x 流失途径

xw 径流

地表径流携带的营养物质量,取决于地表径流流经区域的土壤类型、降水量、地质、地形、地表植被、肥料施用量和人为管理措施等多种因素。

作物所需三大要素都可以通过土壤侵蚀进入江河,这在我国是氮、磷、钾污染水的主要途径。我国全年流失土壤达 Bv 亿^[2],带走的氮、磷、钾及微量元素等养分约相当于全国一年的化肥使用总量^[3]。据上海市环保局研究, $xZZx$ 年仅西部松江、金山、青浦地区,光农田径流中的溶解性养分(全氮、全磷、全钾)流失就有 $ZEx\theta$,占全年化肥纯施用量的 $xB\%^{[4]}$ 。

前捷克斯洛伐克东部来自农场的肥料和动物粪便径流可能是地表水和地下水硝酸盐污染的主要原因。瑞士雨水径流中氮、磷含量相当于工业废水和城市污水中这类污物量的总和^[5]。

xw 淋溶

施氮肥时,各种形态的氮在土壤微生物的作用下先形成 $\vartheta\phi^t_y$ 。因其不被土壤微粒所吸附,固易随水进入地下水。当施入农田中的氮素大于或等于作物所需吸收量时,易出现氮素淋溶现象。一般认为氮素被淋滤水携至根系活动层之下的数量为淋失

污染量的三分之二,而农业活动对非点源污染的贡献为 $\Delta B\%$ 左右。农业非点源污染由化肥、农药、农田土粒以及其他有机或无机污染物质引起 $\theta Z\kappa$ 。其中主要是由化肥和农药引起的。以下着重介绍由化肥氮肥引起的水域非点源污染。

瑞典西海岸的拉霍尔姆湾,由河流运输的氮中 $\Gamma w\%$ 来自农业。瑞典最南端的谢夫灵厄流域,来自农业的氮占此流域总输入氮量的 $EA\%—E\Delta\%_{\theta y\kappa}$ 。当然要精确估计化肥对地面水污染所起的作用是比较困难的。 $T\Xi\phi$ 的研究报告指出 H 地下水和地面水中硝酸盐和磷酸盐的富集,至少是部分与施肥有关。

目前水体污染的研究领域包括 H 地表水(河流、湖泊、海洋等)和地下水(浅层地下水如井水和深层地下水) 的污染等。涉及氮素非点源污染的有 H 地表水的富营养化、地下水硝酸盐含量过高等。

y $\iota\alpha$ 施肥与地表水污染

富营养化是指过量的营养物质进入水体后的富集过程及其引起的后果。它是一种自然演替现象,一般要几百年甚至几千年才能完成,而工农业生产和生活污水的影响可以将富营养化过程缩短至几十年甚至更短。地面水体富营养化可以在湖泊、水塘及流速缓慢的河流中发生,以湖泊中发生为多,随着水体中营养物质的增加,水生生物和某些藻类急剧过量增长,耗去水中溶解氧,引起鱼贝等动物和水生植物大量死亡,其腐烂分解使水中矿物养分含量增加,引起恶性循环,使水体着色并散发臭气。引起水体富营养化起关键作用的元素是氮和磷 $\theta x\kappa$ 。

我国五大淡水湖之一——巢湖,从 Γw 年代始至 $E\omega$ 年代,由于湖水的富营养化,导致湖内 $x\alpha w$ 多种水藻大量繁殖。巢湖目前主要受到氮、磷营养盐与有机物的污染,总氮、总磷严重超标。造成巢湖严重污染的原因,主要是沿湖城市大量工业废水和生活污水排入巢湖。另外,沿湖农田化肥和农药的使用

量逐年增加,农业非点源污染对巢湖的污染量越来越大。巢湖沿湖四周均是农田,是安徽省的重要产粮区。近年来,农民施用化肥量平均每公顷 $xy\alpha\omega\omega$,比 xw 年前增加 E 倍,因肥料结构和施肥方法不当造成化肥大量流失,成为巢湖水质总氮、总磷超标的重要原因 $\theta x\kappa$ 。

我国第三大淡水湖——太湖, $Z\Delta\%$ 面积的水体已经呈中富营养状态,其类型属于氮超标而磷和有机质相对不足。富营养化使近几年大面积蓝藻爆发。 $xZZB$ 年 Δ 月,无锡梅园水厂蓝藻泛起,堵塞取水管道,水厂被迫关停数日 xvB 的居民为此断水。据研究,进入太湖的污染物中,总氮排放量最多的是来自农业非点源污染,总磷排放量最多的是来自城镇居民。因为湖区农田水几乎直接进入太湖。《中国环境》报道 H 太湖水来自工业污染源的废水排放量占废水总排放量的 $zz\ uA\%$;来自生活污染源的废水占 $E\omega y\%$ 。农田排水占 $zy\%$ 。江苏省太湖水质监测中心站顾岗认为控制农田非点源污染,关键是减少化肥和农药使用量。沿太湖地区农业集约化程度高,以浙江省为例,全省平均施氮肥 $xx yB\omega v\varphi_{1\ y}$ 以上,嘉兴高达 $xEx\omega v\varphi_{1\ y\theta xAk}$ 。浙江省农科院主持完成的“稻田中氮素淋失规律及其数量模拟研究”课题,提出每公顷每季施氮素以 $xBv\omega$ 左右为宜 $\theta z\kappa$ 。 $xZZA$ 年召开的江苏省环境科学学会也建议苏南太湖地区单季晚稻施氮不超过 $xZB\omega v\varphi_{1\ y}$ 为宜 $\theta y\kappa$ 。过量施肥、施肥结构不合理(苏南太湖地区缺钾)、农田排水直接进入湖中等一系列因素,加剧了太湖富营养化。太湖富营养化问题严重影响了沿湖的工农业生产,故国务院环委会于 $xZZI$ 年 Δ 月在江苏省无锡市召开太湖流域环保执法检查现场会。宋健同志强调指出要控制农业的污染排放。与会专家建议在湖岸建立生态农业区和无公害农作物生产基地,降低化肥使用量 $\theta z\kappa$ 。

yw 施肥与地下水污染

肥料施入土壤后,不能被作物吸收和不能被土壤微粒吸附的部分随水往下淋溶,通过土层进入地下水,造成地下水污染。而地下水在不少地方供人畜饮用,因此地下水状况如何,对人畜健康有一定关系。据张玉良估计,全世界施入土壤中的肥料大约 $zw\%$ — $Bv\%$ 经土壤淋溶而进入地下水^[1]。

在国外,影响地下水中硝态氮含量的因素主要来自农场牲畜粪便及大量施用氮肥。据世界资源报告,联邦德国每年耕地上多余的氮素增长了 xw 倍,从 Bv 年代的每公顷 xw 增至 Ew 年代的 xw 。前捷克斯洛伐克东部,来自农场的肥料和动物粪便径流可能是地表水和地下水硝酸盐污染的主要原因。据估计,前捷克斯洛伐克东部河流中 $Ew\%$ 的地表水受动物粪便的污染。宾西法尼亚州在 ΔuA 平方公里的积水区内对 xA 口井调查发现农田区地下水中硝酸盐、磷酸盐和氯化物浓度比林区地下水同类物质浓度高 $B-1$ 倍^[2]。 $\Phi\epsilon_{00}\sigma v$ 报道地下水中硝酸盐含量与当地施肥量平行,具有线性关系。其它研究者也有相同的结论^[3]。

氮肥一般以铵态氮、硝态氮和酰胺态氮形式输入土壤,铵态氮和酰胺态氮都必须首先转化为硝态氮才能被作物所吸收。而硝酸盐离子与土壤离子同带负电荷,不容易被土壤微粒吸附,所以氮肥淋溶以硝酸盐为主。 $\partial\phi^t_z$ 一般不具有毒性,但是如果进入人体内还原成亚硝酸盐,可以引起高铁血红蛋白症,特别是四个月以内的婴儿反应非常敏感,国外称此病为“蓝婴症”。因为婴儿体内血红蛋白代谢功能还未充分形成,血红蛋白氧化所生成的正铁血红蛋白不能被还原成血红蛋白,使血红蛋白输氧功能受阻。美国学者对 xE 个集体单位进行了调查,发现饮水中高量硝酸盐与高血压发病率之间有联系。硝酸盐形成的亚硝基化合物具有明显的致癌、致突变、致畸的性质,尤其当缺乏维生素 II 之类

抑制剂时^[4]。因此,地下水中硝酸盐含量一直倍受关注。世界卫生组织制定的饮用水中硝酸盐含量标准为 $\partial\phi^t_zAB\vdots vv\partial$, $\partial\phi^t_z-\partial xw\vdots vv\partial$ 。

植物大量积累 $\partial\phi^t_z$ 通常发生在氮肥用量过高的范围内,而过高施氮量往往不能使作物产量进一步提高。如果控制氮肥施用量使计划产量比最高产量降低 $B\%-xw\%$,植物 $\partial\phi^t_z$ 含量就能减少 $xvy-\Delta vxy^{\theta y y \kappa}$ 。蔬菜极易于吸收和富积硝酸盐,人类由于食用蔬菜而残留在体内,这严重危害着人体健康^[5]。

z 结 语

农业生态系统中氮肥利用率的高低是决定流失氮量多少的一个因素。提高化肥利用率,不仅可以提高经济效益,而且可以减轻对环境的污染。另外,应根据当地实际情况确定合理施肥量和平衡施肥,在兼顾产量的前提下保护好环境。正确处理畜禽粪便以增加有机肥源,不应该把未经处理的废水直接排到水体中。

参 考 文 献

- x 江德爱 u 关于水—土系统中氮污染问题的研究 u 环境科学丛刊 $xZEA\oplus Ep\ IZ-xz$
- y 吕殿青等 u 陕西 $\blacksquare$ 土中硝态氮运移特点及影响因素 u 植物营养与肥料学报 $xZZI\Theta y o Ap\ H EZ-yZB$
- z 陆畅 u 太湖有个难解的“结” u 中国环境报 $xZZI$ 年 A 月 xw 日
- A 庞金华,上海农业生产中的自身污染与对策,长江流域资源与环境 $xZZA\Theta o yp\ H\Delta y-x\Delta\Delta$
- B 世界资源环境研究所、联合国环境规划署、联合国开发计划署编,世界资源报告($xZZy-xZZz$),北京 H 中国环境科学出版社, $xZZz$
- Γ 宋 谦等,农业环境研究,北京:中国农业出版社, $xZZz$
- Δ 孙昭荣,不同氮素施用量对土壤下渗水及小麦产量和品质的影响,施肥与环境学术讨论会文集,北京 I 中国农业科技出版社, $xZZy\ HEB-EE$

E 陶为民. 化学氮肥的损失危害及其防治措施. 农业环境保护, *xZEB@b Bp Hw-z y*

Z 韦鹤平. 环境系统工程. 上海: 同济大学出版社, 1998.

——以京郊平原窦店村为例, 农业环境保护

xx 吴景初. 杭州西湖富营养化. 环境中氮污染与氮循环文集. 中科院环境科学情报网, xZEz

xy 吴珊眉. 现代化农田生态系统氮素来源和去向的数量特征. 生态学杂志. $\alpha ZET \mathbb{B} y p IAB-AE$

xx 杨佑兴. 倾听巢湖诉说. 中国环境报, xZZT 年 Z 月 xw
日

xA 易秀等. 氮肥在土中的渗漏污染研究. 农业环境保护, xZZz $\Theta_{xyo} \Gamma p$ HBv-Bv

xB 张世贤. 三张图表说喜忧——中国面临的严峻挑战与机遇. 中国农村, *xZZT oBp IF—Z*

$x\Gamma$ 张玉良, 农业化学与生物圈. $\delta \xi_{8\sigma 6} \varrho \sigma_{7396} \pi \sigma \varrho \sigma_{7\sigma 6} \mu$

$$\pi\varphi \quad , \quad xZ\Delta Z\Theta xBHxzZ-xA\Delta$$

xΔ 中国农业科学院土壤肥料研究所. 中国肥料. 上海H上
海科学技术出版社, xZZAHwA—xwE

$$x E_{\rho^3 2 \xi^0 \rho} I \mathbb{K}^{66300} \Pi \sigma^8 \xi^0 u \Xi v^{63} \sigma \pi^{303} v_3 u \epsilon \pi \Upsilon^6 \xi^1 -$$

$$\Phi \chi_{(\phi^3 0^0 \chi)} \varphi \chi^2 v \Pi^3_{14} \xi^2_{23} s x Z Z \chi v$$

环境法规. 国外农业
环境保护

$$\mathcal{W} \partial \sigma^2 \xi \mathcal{O} \gamma^3 \varphi^8 \sigma^8 \xi^0 u \text{ 河边过渡带养分的持留 } u$$

大堡礁咸水湖中大范围富营养化的生态指示物

yy B uA uA ЯAEБ 等,植物积累硝酸盐的农业生态因素,
土壤学进展,xZZy p y p Hw—yA

作者简介

吕耀,女,yB岁,中国农业大学农学系ZB级博士生。

现正在导师程序教授指导下进行苏南太湖地区氮素造成的非点源污染研究。

o 上接第zA 页p

黄逐渐向基部延伸,根部不发新根,最后全株枯死,晴天死亡速度加快,阴天死亡速度放慢,死亡叶片在水中退色变白。平安堡乡十里村在受害田内试种玉米、糜子、大豆、芸种、白菜、萝卜,只有玉米和糜子能正常生长,其它试种作物不能生长。

我们分别对八面城镇、曲家店乡、宝力农场受害田的干、支渠水和稻田土、稻苗进行取样分析。水样中阿特拉津含量从 $1.1 \times 10^{-4} \sim 1.1 \times 10^{-3} \text{ mg/L}$ ，土样中阿特拉津含量从 $1.1 \times 10^{-4} \sim 1.1 \times 10^{-3} \text{ mg/g}$ ，稻株中阿特拉津含量从 $1.1 \times 10^{-4} \sim 1.1 \times 10^{-3} \text{ mg/g}$ 。稻株受害症状和敏感作物范围符合阿特拉津药害症状及敏感作物范围；受害稻田中水、土、稻苗中均检出阿特拉津。由此可以认定，造成这起污染事故的污染物是阿特拉津。

A 阿特拉津污染源调查

平安堡乡位于昌图县境内条子河最上

游,是这起污染事故受害的第一个乡镇,该乡没有出现使用、贮藏、运输、倾倒阿特拉津事故,在该乡的条子河上游是吉林省四平市,该市有多家企业和居民向条子河排放废水,经调查四平实验化工厂农药分厂生产阿特拉津,废水也向条子河排放,经对该厂的废水排放口的废水和底泥进行检测,结果表明,废水中阿特拉津含量为 $x_{12}y_{34}z_{56}z_{12}v_{34}v_{56}$ (停产阶段),底泥中阿特拉津含量为 $y_{12}x_{34}z_{56}z_{12}v_{34}v_{56}$,最终认定,这起污染事故的污染源为四平实验化工厂。

以上调查检测结论被国家环保局、农业部联合专家调查组确认。

作者简介

高明和,男, $xZB_{\text{}}$ 年生,满族,中共党员,高级农艺师。 $xZ\Delta$ 年毕业于沈阳农业大学植保专业,毕业后曾在辽宁省植物保护站工作。 xZZ_y 年任辽宁省农业环境保护监测站副站长, xZZ' 年任站长至今。

农田土壤施用化肥的负效应及其防治对策

汪建飞 邢素芝

(安徽农业技术师范学院,凤阳 $yz z r \alpha v$)

摘 要 本文对不当和过量施用氮、磷、钾化学肥料对土壤的污染及肥力影响进行了综述,并提出了相应的防治对策。

关键词 化肥 土壤 环境污染 防治措施

肥料是提供植物必需营养元素或兼有改变土壤性质,提高肥力功能的物质,它是提高农业生产的物质基础之一。合理施用有机肥料和化学肥料,对于提高作物单位面积产量和不断提高土壤肥力起着重要的作用。 $xZBv-xZET$ 年,世界化肥用量从 xAv 万⁸增加到 xu 亿⁸。随着化肥用量的增长,世界粮食由 ΓyA 亿⁸增加到 $x\Gamma d$ 亿⁸。据估计,世界粮食产量的增加,约有 $Aw\%$ 依赖于化肥的作用。预测到 $y\alpha av$ 年,世界化肥用量将达 z 亿⁸。由于化肥在作物增产中起着重要的作用,许多生产者为了追求高产,不考虑具体的土壤、气候条件,以及农作物的营养特性,长期过量地或不当施用化肥,结果造成环境污染,破坏了土地资源,对人类健康构成了潜在威胁。作者对目前常用的氮、磷、钾化肥给农田土壤造成的污染及其它负效应进行了论述,并提出了一些防治措施。

x 我国化肥生产与施用概况

我国化肥工业起步于本世纪 zw 年代, $xZzz$ 年和 $xZzA$ 年分别在大连和南京建立了氮肥厂,到 $xZAZ$ 年,化肥累计产量也不过 Γw 万⁸实物量,年产量不过 xu 万⁸。解放后尤其是改革开放以来,我国化肥工业发展迅猛,表 x 是我国解放后若干年份化肥用量及粮食产量的情况。

当前我国化肥年生产总量居世界领先位

表 x 我国化肥用量与粮食产量

年 份	粮食产量	化肥用量 o 万 ⁸ p
	o 万 ⁸ p	$o \vartheta + \phi_y \phi_B + \Omega_y \phi p$
$xZBy$	$x\Gamma z Zv$	ΔtE
$xZB\Delta$	$xZB\alpha B$	$z \Delta t\epsilon$
$xZTz$	$xZABB$	$xZAty$
$xZ\Delta z$	$yEABv$	$Bz \Gamma tZ$
$xZ\Xi v$	$z y\alpha By$	$xy \Gamma Z uA$
$xZEB$	$z \Delta EZE$	$xz yy wy$
$xZZv$	$AA \Gamma yA$	$y x ZBuv$
$xZZy$	$AA y \Gamma B$	$y BZvuv$
$xZZA$	$AABrv$	$y ZTz uv$

置,以 $xZZB$ 年为例,国内共生产化肥(折纯) $yAZ\Delta uv\Delta$ 万⁸,位居世界第二,其中氮肥 $xEBEuvw$ 万⁸,磷肥($\phi_y \phi_B$) $\Gamma xEt \Gamma y$ 万⁸,分别比 $xZZA$ 年增长 $xAtwA\%$ 、 $xxuE\%$ 。我国氮肥的主要品种是碳铵,占氮肥总量的 $BA\%$,尿素和氨水分别占氮肥总量的 $zrwE\%$ 和 $xB\%$,其它品种如硫铵只占到总量的 $wy\%$;磷肥主要品种为过磷酸钙,占总产量的 $\Delta v\%$ 左右,钙镁磷肥占 $zw\%$,其它品种如重过磷酸钙和磷矿粉等生产和施用的数量很少;钾肥的主要品种为氯化钾,还有少量的硫酸钾。国内生产钾肥很少,主要依靠进口, $E\alpha v$ 年代累计进口量为 $ETBwy$ 万⁸ $\Omega_y \phi$, $xZZy$ 年进口钾肥 yav 万⁸ $\Omega_y \phi$, $xZZz$ 年达 $yzZu$ 万⁸ $\Omega_y \phi$ 。

目前我国在化肥施用方面存在一些不

收稿日期 $xZZ\Delta-uA-zw$

合理的现象。一是许多地方盲目过量施肥。 $xZZw$ 年我国化肥施用量(折纯) $yxZB$ 万⁸, $xZZy$ 年为 $yBZw$ 万⁸, 到 $xZZB$ 年增至 $yEET$ 万⁸, 平均每公顷施化肥(折纯) $zwYw$, 已高出世界平均水平。以全国施肥量最高的浙江省为例, 全省平均施氮肥 $xyBwv\varphi^{1\cdot y}$ 以上, 嘉兴高达 $xExwv\varphi^{1\cdot y}$ 以上。过量施肥, 氮肥利用率低, 易造成环境污染。二是“三要素”比例失调。 $xZZw$ 年度 ϑ 、 ϕ 、 Ω 比例我国为 $x:wYgE:wuZ$, 而全世界平均水平是 $x:wB:wB$ 。我国广大农村偏施氮肥的现象十分普遍, 久而久之, 造成土壤养分供应失衡, 生产力下降。

y 不当和过量施用化肥对土壤的污染

y $u\omega$ 氮肥对土壤及作物的影响

y $u\omega$ 对土壤理化性能的影响

氮肥造成环境问题主要有大量不合理施肥对土壤及作物的污染; 硝酸盐的淋失对地下水的污染; 反硝化作用损失的氮对大气臭氧层的破坏; 以及径流汇集于水体的富营养化等问题。在一些地区, 由于长期使用单一品种化肥, 导致土壤理化性质变劣。如江西红壤丘陵试验, 氯化铵和硫酸铵分别以相当于 $\Gamma w\omega\vartheta\varphi^{1\cdot y}$ 的数量施用, 两年后表土 Φ 从 $Bu\omega$ 分别降至 $Au\kappa$ 和 $Au\Delta$, 使土壤进一步酸化。

y $u\omega y$ $\vartheta\phi^{\frac{1}{2}}$ 的危害

近年来, 有关施用化学氮肥对土壤和作物尤其是蔬菜中硝酸盐含量的影响报告很多。 $\vartheta\phi^{\frac{1}{2}}$ 本身对人体没有毒害, 但在人体被还原为亚硝酸盐后, 可与食品中的二级胺作用, 合成强致癌物质亚硝酸胺。因硝酸盐对人体的危害较大, 故世界各国对食品及饮水中 $\vartheta\phi^{\frac{1}{2}}$ 含量都确定了最高限量标准, 如世界卫生组织规定食品中硝酸盐含量不得超过 $\Delta xw^{1\cdot y}$ 鲜物重。有资料表明, 食品中硝酸盐含量与氮素化肥的施用量呈显著的正相关, 相关系数达 $wu\Delta\Delta-wuZZ$ 。施氮适量则

植株蛋白质含量随施氮量增长逐渐增加, $\vartheta\phi^{\frac{1}{2}}$ 含量增加缓慢, 当施氮量达到一定限量, 则蛋白质含量下降, $\vartheta\phi^{\frac{1}{2}}$ 含量急增。据丹麦科学家赫·汉森研究, 施氮量超过 $xawwv\varphi^{1\cdot y}$, 蔬菜体内蛋白质下降, 硝酸盐从 $wuax\%$ — $wuaz\%$ 急增至 $wu\Delta E\%$ — $xu\Delta\%$, 增加近 xw 倍。另据 $Ou\Xi u\Xi\xi\sigma o$ 等的试验, 采用最高产量施肥量用肥, 植物体内就会积累大量 $\vartheta\phi^{\frac{1}{2}}$; 如采取最高产量降低 $B\%$ — $xw\%$ 施用量。植物 $\vartheta\phi^{\frac{1}{2}}$ 含量就能减少 $xvy-\Delta vxy$ 。赵玲对宁波市蔬菜调查表明, 鄞县氮肥用量较高, 为标 $\vartheta zABwv\varphi^{1\cdot y}$, 故蔬菜中 $\vartheta\phi^{\frac{1}{2}}$ 含量也高, 达 $AZxwE^{1\cdot y}$; 江北氮肥用量较低, 为标 $\vartheta z\Delta Bwv\varphi^{1\cdot y}$, 同时配施有机肥 $\Delta B^8v\varphi^{1\cdot y}$, 因此蔬菜 $\vartheta\phi^{\frac{1}{2}}$ 含量相对较低, 为 $xzE\Delta^{1\cdot y}$ 。

y $u\omega$ 对土壤和生物卫生状况的影响

氮肥施用不当, 可使土壤农业化学性质变劣, 促进产生植物毒素的真菌发育。施用氮肥与土壤中绳状青霉的存在相一致, 硝酸铵态氮增多可诱发棉花黄萎病的发展。氮对病理过程的影响取决于植物种、品种、年龄、发育阶段、水热条件、土壤含氮水平、氮肥的用量和形态、氮和其它营养元素的配合、土壤熟化程度等。施用单一氮肥可削弱初生根和次生根的生长, 又可使土壤中病原菌数目增多和生活能力增强。至于肥料对植物虫害的影响问题, 过去研究很少。但现有试验资料表明, 氮肥和植物虫害的发生之间存在一定的联系。Парапух(xZE) 证明, 冬小麦单施氮肥会使植株受麦茎蜂的危害显著加重; 当给冬小麦施用氮肥时, 害虫的繁殖力和成活率都最高, 在大量施氮的处理中, 小麦籽实受害和品质变劣的现象明显增多。

y $y\omega$ 不当施用磷肥对土壤的影响

y $y\omega$ 对土壤养分的影响

很多例子可以说明, 大量元素和微量元素之间可能产生积极的和消极的相互作用。单方面大量施用磷肥, 常可使土壤中活

性锌含量显著降低,造成植物的锌饥饿,从而对收获物的数量产生不良影响。另外施用磷肥也会使土壤中活性铁的含量急剧下降。

1.2.2 重金属污染

混杂有重金属的最主要矿质肥料为磷肥以及利用磷酸制成的一些复合肥料。多数磷矿石含镉 $B-x\alpha v\ v\ v\ v$, 大部分或全部镉都进入肥料之中, 根据 $s\pi\phi^{63}\sigma\rho\phi^{63}$ 和 $O\zeta^0\xi^{17}\xi$ $o\alpha Z\zeta\rho$ 的资料, 在美国, 普通过磷酸钙是矿质肥料中镉的主要来源。除镉($Bv-x\Delta v\ v\ v\ v$)外, 普通过磷酸钙所含的重金属元素还有: 铬($IT-y\Delta v\ v\ v\ v$), 钴($w-Z\Delta v\ v\ v\ v$), 铜($A-\Delta Z\ v\ v\ v\ v$), 铅($\Delta-Zy\ v\ v\ v\ v$), 镍($\Delta-z\gamma\ v\ v\ v\ v$), 钒($\Delta v-x\Delta v\ v\ v\ v$)和锌($Bv-x\Delta v\ v\ v\ v$)。

据测定, 我国 $\Gamma\Delta$ 个磷矿样品中镉的含量在 $w\alpha-B\Delta\ v\ v\ v\ v$ 之间, 去除广西的几个不重要但含镉量高的小矿后, 我国磷矿平均含镉量仅为 $w\alpha Z\zeta\ v\ v\ v\ v$ 。据张夫道的调查研究, 我国各地使用的磷肥含有多种重金属, 从含量来看目前尚不至于构成危害, 但其潜在危险不容忽视。

1.2.3 放射性污染

磷肥还可能成为土壤中天然放射性重金属 $\theta\beta o$ 铀 $\rho s\alpha\phi o$ 钍 $\rho, \rho\xi o$ 镭 $\rho\kappa$ 的污染源。不同产地磷矿石放射性的研究结果 $o\epsilon\xi^{67}\rho\sigma^2$, $xZBZ\rho$ 证明, 美国佛罗里达州磷矿石中含 β 最多, 摩洛哥磷矿石中也含有相当数量的 β 。根据前苏联放射卫生学研究所的测定结果, 经过浮选的马尔杜磷矿石含 ^{238}U $444\pm BBi\text{BO}_5\ v\ v\ v\ v$ 。新莫斯科化学联合工厂生产的硝酸含 ^{238}U $\rho\xi\ yZi\Gamma\pm z\ u\Delta O_5\ v\ v\ v\ v$ 。在美国由 $\Upsilon\chi^2\circ\chi^0$ 磷矿生产的过磷酸钙中含 ^{238}U $\rho\xi, ^{232}\text{Th}$, ^{226}Ra 的含量分别为 $zBEiZ\pm xy\ v\ v\ v\ v$, $z\omega\alpha iZ\pm yy\ v\ v\ v\ v$, $yZy\ v\ v\ v\ v\pm y\omega\alpha O_5\ v\ v\ v\ v$ 。如果假定土壤的平均 α 放射性在其自然状态下等于 $z\omega O_5\ v\ v\ v\ v$, 则可看出, 很多种含磷矿质肥料可促使农业用地富集具有天然放射性的重金属。

1.2.4 氟污染

氟是磷肥中污染环境的主要元素之一。氟具有很高的化学活性, 对人畜危害很大, 使动物生产能力与发育都受到抑制。磷肥的主要原料是氟磷灰石, 通过对全国 yy 个矿 Δy 个样品的测定, 发现凡磷矿中全磷含量高的, 含氟量也高, 基本上在 $w\alpha\%$ — $z\ uE\%$ 范围内, 平均 $y\ v\ v\ v\%$ 左右。长期使用磷肥, 会导致土壤中含氟量的增高, 对那些原土壤中含氟较高的地区将增加其氟污染的严重程度。土壤含氟量越高, 其上生长的植物中含氟量也高。

1.2.5 施用钾肥对土壤的影响

1.2.5.1 对土壤理化性能的影响

在中性及石灰性土壤中, 土壤胶体常为 $IE^{y+}, \epsilon\ v^{y+}$ 所饱和, 施用氯化钾后, 土壤溶液中 Ω^+ 浓度迅速提高, 根据质量作用定律, 溶液中 Ω^+ 与土壤胶体上吸附的 $IE^{y+}, \epsilon\ v^{y+}$ 发生交换, 同时形成氯化钙和氯化镁。由于氯化钙溶解度大, 在多雨地区或多雨季节里, IE^{y+} 很容易从土壤中淋失。长期施用钾肥, 土壤中 IE^{y+} 会逐渐减少 s 而使土壤板结; 另外, 长期施用氯化钾因作物选择吸收所造成的生理酸性的影响, 能使缓冲性小的中性土壤逐渐变酸。

同样, 在酸性土壤上施用氯化钾后, Ω^+ 会将土壤胶体上吸附的致酸离子 Φ^+, Ξ^{z+} 交换下来, 导致土壤溶液中 Φ^+, Ξ^{z+} 浓度迅速升高, 且由于肥料生理酸性的影响, 土壤 Φ 明显降低。过低 Φ 和过量的活性 Ξ^{z+} 对植物生长有毒害作用。

1.2.5.2 $I\bar{b}^-$ 对土壤的污染

由于氯化钾中含有 $I\bar{b}^-$, 对忌氯作物如甘薯、马铃薯、甘蔗、甜菜、柑桔、烟草、茶树和葡萄等的产量和品质均有不良影响, 而且用量越多, 对其产生的负作用越大。例如勃来斯克州试验站在砂壤质生草灰化土上, 种植马铃薯增施氯化钾用量, 块茎淀粉含量的变化如下 H 未施肥为 $x\Gamma\alpha\%$, $\vartheta\ \Gamma\omega\phi\ \Gamma\omega$ 为 $xB\omega\%$, $\vartheta\ \Gamma\omega\phi\ \Gamma\omega\Omega\ \Gamma\omega$ 为 $xB\omega\%$, $\vartheta\ \Gamma\omega\phi\ \Gamma\omega\Omega\ \Gamma\omega$ 为

$x\Delta u\%s\vartheta_{\Gamma u}\phi_{\Gamma u}\Omega_{xyw}$ 为 $xz\ uB\%$ 。茹国敏等的试验表明,茶树叶片中 Π^- 含量超过 $wuA\%$ 以上时,就会出现危害,当幼龄茶园氯化钾一次用量达 $z\tau av\omega v\varphi_{1-y}$ 时,新梢内 Π^- 含量迅速超过临界值而受害凋萎。

z 土壤化肥污染的防治措施

z u 强化环境保护意识

应大力加强环境保护教育,提高群众的环保意识。在宣传普及肥料知识时,要大量宣讲不当或过量施肥的害处,做到适时适量、科学合理施肥。

z u 严格化肥中污染物质的监测检查

为防止通过化肥带入土壤过量的有害物质,对化肥有必要进行环境污染物质含量的监测管理。我国的化肥质量标准中尚缺有关微量有害物质允许量标准,应加以研究和补充。

z u 大力推广配方施肥技术

目前我国已有测土配方施肥、氮调控法、计算机推荐施肥等较好的计量施肥方法,可确定施肥量、施肥种类、施肥时期,有利于土壤养分的平衡供应,减少化肥的浪费,避免对环境的污染。

z u 加大科研力度,针对具体情况提出合理对策

目前,针对不当和过量施肥造成的土壤污染,专家们进行了大量研究,提出了许多具体方案。例如过量施用氮肥引起蔬菜中 $\vartheta\phi_{\frac{1}{2}}$ 积累,可以通过配施磷钾肥和有机肥来降低蔬菜中 $\vartheta\phi_{\frac{1}{2}}$ 的含量;施用缓效氮肥,使用硝化抑制剂、脲酶抑制剂都能明显降低土壤中 $\vartheta\phi_{\frac{1}{2}}$ 的含量。美国将氮吡啉 $\Pi\phi p$ 与硫铵一起使用,可减少 $\vartheta\phi_{\frac{1}{2}}$ 的生成,减少的程度可达 $Bv\%$ 左右。德国用双氰胺 $P\text{PPP}$ 以氮肥用量的 $xw\%$ 加入,可减少菠菜中 $\vartheta\phi_{\frac{1}{2}}$ 含量 $xw\%$ 左右。另外适量喷施铜肥、硼肥和锰肥均能降低作物体内 $\vartheta\phi_{\frac{1}{2}}$ 的含量。

对于施肥造成土壤的重金属污染,可采

取施用石灰、增施有机肥料、调节土壤 $\Sigma\varphi$ 等方法降低植物对重金属元素的吸收积累,还可以采用翻耕、客土和换土来去除或稀释土壤中重金属和其它有毒元素。王少仁等研究表明,土壤有机质与磷肥的 α 、 β 比放活性呈负相关,为此可通过增加土壤有机质来防治施用磷肥所造成的放射性污染。

在中性及酸性土壤上施用氯化钾,应注意配合石灰和有机肥料的施用,防止过低 Φ 和过量活性铝对农作物生长的毒害作用,对于忌氯作物以施用硫酸钾为佳,若需要氯化钾时,应控制用量。

参 考 文 献

- x 浙江农业大学主编 u 植物营养与施肥 u 北京 H 农业出版社 $xZEE$
- y 陈维新主编 u 农业环境保护 u 北京 H 农业出版社 $xZZB$
- z 周国梅译 u 农业活动引起的污染 u 世界环境 $xZZA$;
 $o.xp\ H_y \rightarrow x\Gamma$
- A 宋冠秦 u $\gamma\tau av$ 年我国化肥需求量分析 u 中国化工,
 $xZZT, p\ Zp\ HBE$
- B 孙彭力等 u 氮素化肥的环境污染 u 环境污染与防治,
 $xZZB, x\Delta xp\ HE \rightarrow Ar$
- Γ 扬景辉编著 u 土壤污染与防治 u 北京 I 科学出版社
- Δ $\epsilon\ \xi_{\frac{1}{2}}\ z\ \xi_{\frac{1}{2}}\ \rho\ P\ \vartheta\ u\ \vartheta\ \chi_{\frac{1}{2}}\ \xi_{\frac{1}{2}}\ \sigma\ \Xi\pi_{\frac{1}{2}}\ \gamma_{\frac{1}{2}}\ \chi_{\frac{1}{2}}\ \gamma\sigma\vartheta\sigma\ \xi_{\frac{1}{2}}\ \sigma\ u$
 $\Xi\rho_{\frac{1}{2}}\ \xi_{\frac{1}{2}}\ \sigma\pi\ \chi_{\frac{1}{2}}\ \Xi\vartheta_{\frac{1}{2}}\ z\ z\ z\ z\ z\ u\ u\ Z\Delta\Gamma, yE\ Hx \rightarrow xxE$
- E 胡勤海等 u 杭州市蔬菜硝酸盐污染现状及防治对策 u
环境污染与防治 $xZZx, xzoAp\ HB \rightarrow Z$
- Z 李铁铮 u 农田施用氮肥对水体的污染及其防治对策 u
环境导报 $xZZx\ \Theta Bp\ H_y \rightarrow A$
- xw 林成谷主编 u 土壤污染与防治 u 北京 H 中国农业出版社 $xZZT$
- xx 胡勤海等 u 双氰胺对蔬菜硝酸盐积累抑制作用的研究 u
环境污染与防治 $xZZx, xzo xp\ H^{\frac{1}{2}} \rightarrow E$
- xy 赵玲 u 宁波市蔬菜中硝酸盐含量及控制途径探讨 u
环境污染与防治 $xZZB\ \Theta\Delta Ap\ H\Delta \rightarrow z$
- xz 王少仁 u 含磷化肥的 α 和 β 比放活性及其对农业土壤的影响 u
农业环境保护 $xZZx\ \Theta x\omega\Gamma p\ H_y Ar \rightarrow yAr$
- xA 茹国敏等 u 氯化钾在茶园中的肥效和“氯害”试验 u
土壤肥料 $xZEB; A\ Hx \rightarrow xB$

作者简介

汪建飞,男, yE 岁,讲师。目前从事土壤农化教学研究,现在中国科技大学仪器分析专业攻读硕士学位。

自然资源与自然环境

张耀辉

(华南农业大学, 广州 $BrdAy$)

摘要 本文从理论上探讨自然资源与自然环境的基本概念、基本特性及它们之间的区别和联系,进而指出树立资源开发与环境保护新观念的必要性。

关键词 自然资源 自然环境

在环境科学的研究中,关于自然资源与自然环境的概念和内涵很容易引起误解,甚至往往将两者混为一谈。随着经济的发展,开发自然资源与由此引起的环境污染这一固有矛盾日趋激烈,因此,探讨自然资源与自然环境之间的区别和联系,树立资源开发与环境保护的观念,是环境科学基础理论研究中一项重要的内容。

x 自然环境和自然资源的概念

自然环境指各种自然因子组成的总体,包括影响人类生存和发展的不可缺少而又无需经过任何形式摄取就可以利用的外界客观物质背景条件的总和,如大气、海洋、土地、矿藏、森林、草原等。自然环境按其主要组成要素可分为大气环境、水环境、土壤环境、生物环境、地质环境等。

自然资源是人类从自然条件中经过特定形式摄取利用于生存、生活、生产所必需的各种自然组成成分,如土壤、水、矿物、森林、草地、野生动植物等。自然资源可以分为三类:一是可更新资源,指被利用之后又可以恢复再被利用的资源,如土壤、水、动植物等;二是不可更新资源,指储量有限、开发利用之后可能被用尽的资源,如经过漫长的地质年代形成的矿产和油气资源;三是永不耗竭资源,它是数量稳定、取之不尽、用之不竭资源,如太阳能、潮汐能、大气等。另外,还有许多尚

未被利用的自然物质和能量,这部分资源称为潜在性资源。

由上述定义可以看出,自然资源和自然环境的具体要素往往是同一物质,两者之间的区别是提出问题的角度不同。自然资源的概念是从经济角度提出来的,即它是人类社会为生存、生产、发展而利用的物质财富,是经营管理的对象,是可以进入社会物质生产过程的劳动对象。

自然环境的概念则是从生态角度提出来的,即它为人类提供生存和发展的前提,作为一个自然生态系统的整体参与人类同自然界的物质循环、能量流动和信息交流,并调节着自然生态系统自身。

y 自然资源是自然环境的重要组成部分

自然资源的各要素既有其独特性,又具有互相联系的整体性,人类可根据其特定的用途从自然资源总体中单独利用某一资源成分,例如可以通过开采活动利用石油,并把石油输送到离开采点很远的地方。而环境要素则具有整体性,各种要素融为一体,很难把某一环境因素单独割裂开来。人们无法把北极的气候环境单独分开带回赤道地区,但却可以把北极的生物资源如北极熊带

回赤道地区。

环境对于自然资源来说,具有包容关系。环境中的某一要素被人类加以利用,它就成了资源。例如土地被用来种植作物,就成了土地资源,水被用来发电就成了水资源。但某一项资源则不一定构成环境。例如不能说水资源构成了水环境,水环境不仅仅包括水,而且还有水中的生物、泥浆、悬浮物等。

≈ 自然资源的有限性和自然环境的无限性

自然资源是人类赖以生存和发展的物质基础,从长远的观点来看,所有的资源不仅是有有限,而且是有价的。它的数量、质量、价值都不断地变化着;它的种类繁多,各种资源都有其独特性,并且以微妙的方式共生、伴生和相互依存;资源和利用是分不开的,一种资源的开发和利用必然导致另一种资源数量、质量和价值的变化,人类依靠科学技术的发展水平和认识能力对自然资源加以利用。

自然环境是没有区域界限的,良好的环境是人类社会共同的财富,某区域环境的变化必然影响到其它区域环境的变化;环境在时间维上是连续的,当代环境的质量与变化必然影响到下代环境的质量与变化,优良的环境质量是当代人留给后代人最宝贵的“遗产”,恶劣的环境是当代人留给后代人的沉重负担。

A 自然资源和自然环境的物质客体具有同一性

大部分环境要素同时又是资源要素,实属同一物质载体,保护自然环境也就是保护自然资源。自然环境是自然资源与其所处的地理条件的结合,它是由多种要素构成的有机体的整体系统,其中的自然资源不能脱离一定的环境条件而单独存在,而且每种资源都与其它资源密切相关。当某种资源要素发

生变化时,必然会引起相关联的其它资源要素的改变,从而导致整个自然环境系统的变化,因而,保护自然资源也就是保护自然环境。

自然资源由于人类的利用而具有经济效益,同时它作为自然环境中的组成成分又具有生态效益。如森林,既可以为人类经济利用,同时也具有保持水土、净化空气、调节气候、改善环境质量的生态功能。又如水资源可用于农业灌溉、生活饮用、工业生产而发挥经济效益,也可以作为环境因素中的水体,接纳并净化人类生产、生活中排出的废弃物,起着净化环境的作用。也就是说同一自然物从不同的角度来看就同时表现出资源和环境的双重特性。

由此可见,自然资源与自然环境之间实质上并不存在截然区别的界限,而是自然这一整体的两个侧面,这个整体是自然界长期演化而形成的,无论是生物或非生物,都经过长期的协同进化而互相适应,最后趋于动态平衡,各种自然要素因此同时也可看成是组成自然环境的环境要素。所以,古代所谓的环境因素如水、空气、土壤等,现在已转变为自然资源。不仅如此,由于现代文明的出现导致环境污染和生态破坏日趋严重,为了保护人类生存、生活和生产的环境,人们已逐渐摒弃传统经济观念中的对环境要素放任自流的自然利用,而是将其作为资源加以开发和保护。

自然资源概念的内涵和外延随着人类科学技术的进步而逐渐扩大和深化,逐步接近于自然环境。然而,在宇宙中,物质、空间和时间都是无限的,但在具体的时空范围内,就人类与自然资源的关系而言,又是有有限。如果说在人类历史的初始阶段,由于人口数量少,且生产力发展水平不高,自然资源的有限性表现得不明显,那末γw 世纪以后,随着人口的剧增和物质消耗的增加,自然资源的有限性就日益明显地表现出来,

并对人类的生存和繁荣构成一定的威胁。因此,相对于无限的宇宙物质空间组成的自然环境来说,自然资源永远也不会等同于自然环境。

B 树立自然资源开发与环境保护的新观念

许多环境问题的产生是由于不合理开发自然资源的结果。人类要生存和发展,就必然要开发利用自然资源。古代农业社会由于使用简单的生产工具,对资源的利用主要为采集植物果实和狩猎,因而对环境的影响不大。在现代社会中,人口和需求迅速增长,对环境的压力表现在它日益增长的对自然资源的过度索取,这种索取在发达国家和发展中国家是不同的。比较落后的国家,人们基于生存的考虑,所索取的是粮食等最基本的生活资料,这种索取有时是不计后果的。例如非洲,为了获取耕地和燃料,每天有大片热带雨林遭破坏,从而使许多动植物濒于灭绝。在发达国家,人们追求享乐式生活方式,索取的是支撑工业社会基础的矿物和其它原料物质。从长远上看这两种方式都存在生态学的忧虑,因为不管自然资源数量多少,它的使用年限总是有限的。

对资源的不合理开发利用和过度索取,以空前的速度加剧了环境污染和生态破坏。人类在工业革命后,排放的废弃物数量越来越大,超过了环境的自净能力,废弃物在环境中越集越多,影响着全球的环境质量。据统计,全世界每年排入环境的固体废弃物超过 1 亿吨,废水约 1—2 亿吨,废气仅一氧化碳、二氧化碳就近 1 亿吨。这些废弃物使大

气、水体和土壤的构成发生变化,如大气中的二氧化碳的体积含量已由 18 世纪的 0.028% 增加到现在的 0.035%。如果它的含量继续增高,势必引起全球性的气候异常。大气中的硫氧化物、氮氧化物浓度增高会形成酸雨,引起湖泊、河流中氢离子浓度增高,鱼产量下降。在我国,由于科学技术水平和生产力落后,对资源开发有较强的依赖性,加之指导思想上的失误,片面强调追求经济效益而忽视了对生态环境的保护,大肆毁林开荒、剥土采矿、使森林急剧减少,土地沙化碱化,地力下降,空气污染严重,成为我国经济持续、稳定、协调发展的突出矛盾。现实问题使人们认识到,资源问题同时也是环境问题,要充分利用和开发自然资源,就必须加强对环境的保护。

参 考 文 献

- 1 毛庆国 自然资源法与环境保护法的比较 自然资源, 2002, 2(1): 1—5
- 2 朱 靖 自然保护的基本概念和理论 中国自然保护文集 中国环境科学出版社, 2001, 1: 1—5
- 3 余建华编 环境保护基础 安徽人民出版社, 2001, 1: 1—5
- 4 张 叶 技术进步 经济增长与生态环境 中国人口 资源与环境, 2002, 17(1): 1—5

作者简介

张耀辉,男,1970 年生,2001 年 6 月在华南农业大学毕业后,分到海南省通什农校教书;2002 年 1 月被评为讲师;2002 年 1 月获中华人民共和国律师资格;2002 年 2 月入华南农业大学攻读生态学专业硕士学位。发表科技文章有:《生物工程与生态工程》、《世界海洋渔业面临的困境》等。

0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35 36 37 38 39 40 41 42 43 44 45 46 47 48 49 50 51 52 53 54 55 56 57 58 59 60 61 62 63 64 65 66 67 68 69 70 71 72 73 74 75 76 77 78 79 80 81 82 83 84 85 86 87 88 89 90 91 92 93 94 95 96 97 98 99 100 101 102 103 104 105 106 107 108 109 110 111 112 113 114 115 116 117 118 119 120 121 122 123 124 125 126 127 128 129 130 131 132 133 134 135 136 137 138 139 140 141 142 143 144 145 146 147 148 149 150 151 152 153 154 155 156 157 158 159 160 161 162 163 164 165 166 167 168 169 170 171 172 173 174 175 176 177 178 179 180 181 182 183 184 185 186 187 188 189 190 191 192 193 194 195 196 197 198 199 200 201 202 203 204 205 206 207 208 209 210 211 212 213 214 215 216 217 218 219 220 221 222 223 224 225 226 227 228 229 230 231 232 233 234 235 236 237 238 239 240 241 242 243 244 245 246 247 248 249 250 251 252 253 254 255 256 257 258 259 260 261 262 263 264 265 266 267 268 269 270 271 272 273 274 275 276 277 278 279 280 281 282 283 284 285 286 287 288 289 290 291 292 293 294 295 296 297 298 299 300 301 302 303 304 305 306 307 308 309 310 311 312 313 314 315 316 317 318 319 320 321 322 323 324 325 326 327 328 329 330 331 332 333 334 335 336 337 338 339 340 341 342 343 344 345 346 347 348 349 350 351 352 353 354 355 356 357 358 359 360 361 362 363 364 365 366 367 368 369 370 371 372 373 374 375 376 377 378 379 380 381 382 383 384 385 386 387 388 389 390 391 392 393 394 395 396 397 398 399 400 401 402 403 404 405 406 407 408 409 410 411 412 413 414 415 416 417 418 419 420 421 422 423 424 425 426 427 428 429 430 431 432 433 434 435 436 437 438 439 440 441 442 443 444 445 446 447 448 449 450 451 452 453 454 455 456 457 458 459 460 461 462 463 464 465 466 467 468 469 470 471 472 473 474 475 476 477 478 479 480 481 482 483 484 485 486 487 488 489 490 491 492 493 494 495 496 497 498 499 500 501 502 503 504 505 506 507 508 509 510 511 512 513 514 515 516 517 518 519 520 521 522 523 524 525 526 527 528 529 530 531 532 533 534 535 536 537 538 539 540 541 542 543 544 545 546 547 548 549 550 551 552 553 554 555 556 557 558 559 560 561 562 563 564 565 566 567 568 569 570 571 572 573 574 575 576 577 578 579 580 581 582 583 584 585 586 587 588 589 590 591 592 593 594 595 596 597 598 599 600 601 602 603 604 605 606 607 608 609 610 611 612 613 614 615 616 617 618 619 620 621 622 623 624 625 626 627 628 629 630 631 632 633 634 635 636 637 638 639 640 641 642 643 644 645 646 647 648 649 650 651 652 653 654 655 656 657 658 659 660 661 662 663 664 665 666 667 668 669 670 671 672 673 674 675 676 677 678 679 680 681 682 683 684 685 686 687 688 689 690 691 692 693 694 695 696 697 698 699 700 701 702 703 704 705 706 707 708 709 710 711 712 713 714 715 716 717 718 719 720 721 722 723 724 725 726 727 728 729 730 731 732 733 734 735 736 737 738 739 740 741 742 743 744 745 746 747 748 749 750 751 752 753 754 755 756 757 758 759 760 761 762 763 764 765 766 767 768 769 770 771 772 773 774 775 776 777 778 779 780 781 782 783 784 785 786 787 788 789 790 791 792 793 794 795 796 797 798 799 800 801 802 803 804 805 806 807 808 809 810 811 812 813 814 815 816 817 818 819 820 821 822 823 824 825 826 827 828 829 830 831 832 833 834 835 836 837 838 839 840 841 842 843 844 845 846 847 848 849 850 851 852 853 854 855 856 857 858 859 860 861 862 863 864 865 866 867 868 869 870 871 872 873 874 875 876 877 878 879 880 881 882 883 884 885 886 887 888 889 890 891 892 893 894 895 896 897 898 899 900 901 902 903 904 905 906 907 908 909 910 911 912 913 914 915 916 917 918 919 920 921 922 923 924 925 926 927 928 929 930 931 932 933 934 935 936 937 938 939 940 941 942 943 944 945 946 947 948 949 950 951 952 953 954 955 956 957 958 959 960 961 962 963 964 965 966 967 968 969 970 971 972 973 974 975 976 977 978 979 980 981 982 983 984 985 986 987 988 989 990 991 992 993 994 995 996 997 998 999 1000