

应用中子活化技术研究含铬废水 在农作物和土壤中的变化规律

陈传群 徐寅良 叶兆杰

(浙江农业大学)

于锡祥 苏宏渊 吴坚士

(中国科学院 401 所) (杭州皮革厂)

在电镀、制革、化工、染料、钢铁等工矿企业中,广泛使用各种铬的化合物。因此,在排放的废水中含有不同浓度铬的化合物,若直接将含铬废水排入地面水体,会造成对渔业用水、农田灌溉水质及饮用水的污染。近几年来,部分地区将工厂排放的含铬废水用于农田灌溉,有的利用制革废水、废渣作肥料施用,并有一定增产效果。

废水中 Cr^{6+} 和 Cr^{3+} 在农作物以及农业环境中的分布积累及其污染危害规律,国内尚未见到系统探讨。为了判断 Cr^{6+} 和 Cr^{3+} 对农业环境质量的影响,我们采用中子活化技术对含铬废水灌溉前后的土壤及作物中的含铬量及其变化规律作了初步分析研究。

中子活化分析的基本原理

反应堆中子活化分析的基本原理,是根据待分析样品在反应堆中辐照后,样品中的各组成元素(或其某一同位素)发生核反应,形成放射性原子核。利用 γ 能谱仪测量生成核的 γ 射线能量、半衰期和强度,便可对样品中各组成元素进行定性和定量分析。

试验样品经辐射后,生成核的 γ 射线强度 A 与元素含量 W 之间的关系,可用下列熟知的活化方程式表示:

$$A = \frac{W}{M} N_A \textcircled{H} \Sigma R \bar{\sigma} \phi S D \quad (1)$$

式中 A ——用于鉴定的 γ 射线强度

W ——元素含量

M ——待测元素的原子量

N_A ——阿伏加德罗常数

$\textcircled{H}$ ——靶核的同位素丰度

Σ ——谱仪用于鉴定 γ 射线的探测效率

R ——每次核衰变发射鉴定 γ 射线的几率

$\bar{\sigma}$ —— (n, γ) 反应平均截面

ϕ ——辐照位置的中子通量

S ——饱和因子

$$S = 1 - e^{-\lambda t_i}$$

其中 λ 为生成核的衰变常数, t_i 为辐照时间。

D ——衰变因子

$$D = e^{-\lambda t_w}$$

其中 t_w 为停止辐照到测量的“冷却”时间。

(1) 式中,只要测定 A 、 ϕ 和 Σ , 即可求出待测元素 W 的含量。由于精确测定辐照位置的中子通常比较困难,而且样品在长时间的辐照过程中,中子通量也会波动。同时,一些核参数如 R 和 $\bar{\sigma}$ 还不够完善,所以使得绝对法定量分析有一定困难。因此,在实际工作中,通常采用比较方便和准确的“相对比较法”,即将已知量的待测元素作为标准,与样品放在一起同时辐照,并在相同条件下进行

“冷却”和测量。这样，从(1)式便可导出下列简单关系：

$$\frac{A}{W} = \frac{A_s}{W_s} \quad (2)$$

因此

$$W = \frac{A}{A_s} \times W_s \quad (3)$$

“S”表示“标准”。因 W_s 为已知量，只要比较样品与标准相对应的 γ 射线强度，即可得到样品与标准所对应的元素含量。

实 验 方 法

一、试验材料与方法

(一) 早稻盆栽试验与管理

早稻试验采用盆栽。盆钵为 $\phi 26 \times 32$ 公分圆型陶瓷盆钵，装土 17.5 公斤。盆栽土壤为小粉土。母质为浅海沉积。质地为细沙质壤土，pH 为 7。每盆栽水稻四丛，每丛八株。品种为“二九青”，5 月 7 日插秧，7 月 29 日收割。

鉴于污水灌溉参考标准容许浓度 Cr^{6+} 为 0.1 毫克/升； Cr^{3+} 为 0.5 毫克/升。因此，以这二种浓度为最低灌溉浓度，并增设 10、25、50 三种高浓度处理，每处理重复三次。整个生育期共灌溉含铬水十次，其余以清水灌溉。

(二) 晚稻试验与栽培管理

晚稻盆栽试验采用盆钵为 $\phi 26 \times 32$ 公分圆型陶瓷盆钵，装土 17.5 公斤，盆栽土壤及性质列于表 1。

表 1 晚稻盆栽试验土壤类型和性质

土壤类型	母 质	质 地	pH	含铬量(ppm)
小粉土	浅海沉积	细沙壤土	7	60
红 壤	第四纪红土	粘质壤土	5.5	63
青紫泥	湖泊沉积体	粘质壤土	6.8	76

试验用晚粳“加农 5 号”品种，每盆栽四丛，每丛七株，8 月 4 日插秧，11 月 8 日收获，管理按大田水平。共灌十次含铬水，每次 1,000 毫升，其余灌清水。

根据早稻残留量测定结果，应用含 Cr^{6+}

0.1 毫克/升和 Cr^{3+} 0.5 毫克/升浓度灌溉，糙米中含铬量与对照相接近。因此，为观察三种不同土壤类型在灌溉水含铬浓度为 10 毫克/升的情况下，水稻对铬的吸收量和铬在土壤中的残留量，将试验设计列于表 2。

表 2 含铬溶液灌溉三种不同土壤的晚稻试验处理

处理编号	土壤类型	灌溉水中铬化合物形态	灌溉水中铬的浓度(ppm)	灌溉溶液中铬的总量(毫克/盆)
I	小粉土	$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$	10	120
II	红 壤	$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$	10	120
III	青紫泥	$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$	10	120
IV	小粉土	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	10	120
V	红 壤	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	10	120
VI	青紫泥	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	10	120

二、样品采集与制备

(一) 作物

各处理均在成熟时收获，离灌溉水面一寸收割稻株地上部分，在恒温箱(50℃)干燥后，分稻草、谷壳、糙米三部分。稻草先切成小段，然后用磨粉机粉碎。稻草、谷壳、糙米分别称取 4 克、4 克、8 克，将其装在 30 毫升瓷坩埚中，置于高温电炉 400—450℃ 灰化 20 小时，冷却后称重，装于安瓿瓶中，并计算其鲜灰比。

(二) 土壤

早稻盆钵中土壤分上层(0—5 厘米)，下层(5—10 厘米)二层取样。晚稻盆钵中土壤上层(0—5 厘米)，中层(5—10 厘米)，下层(10—15 厘米)三层取样。土壤置于培养皿中，在恒温箱 60℃ 干燥 8 小时后，在研钵中研碎，拌匀，装于安瓿瓶中，备用。

上述样品在照射前先在恒温箱中(90℃)干燥 15 小时左右，以驱除保存过程中吸附的水分。称取干燥灰化样品 20—30 毫克，置于直径 10 毫米，高 10 毫米的纯铝小盒内，再用铝箔包好，以备照射。

(三) 标准

由于待测样品中，铬的含量差别较大，所以用高纯金属铬配置成二种不同浓度的标准

溶液(3.73×10^{-2} 微克铬/毫克溶液和 5.05×10^{-1} 微克铬/毫克溶液). 准确称取二种标准溶液 15—25 毫克, 滴在六层直径为 10 毫米的定量滤纸上, 慢慢烘干, 再在上下面各复盖一层滤纸, 用铝箔包好, 以备照射.

三、照射

将上述准备好的样品和标准一起装入照射铝罐内, 每个照射罐内装 24 个样品和 3—4 个标准. 标准分散在样品中间, 以降低样品和标准之间中子通量梯度的差异. 送入重水型实验反应堆中心孔道辐照约 100 小时. 照射位置的中子通量为 $5-6 \times 10^{13}$ 中子/厘米² 秒.

四、测量和分析

全部样品测量工作是在 70 立方厘米同轴型 Ge(Li) 半导体探测器和 4096 道脉冲分析器组成的 γ 能谱仪上进行.

谱仪对 ^{60}Co 1332.4 仟电子伏 γ 射线全能峰的能量分辨率为 2.6 仟电子伏, 峰康比为 30:1, 在源与探测器的距离 25 厘米, 相对于 $\phi 3 \times 3$ 吋 NaI(Tl) 探测器的效率为 16%. 照射后的样品和标准“冷却”20 天左右, 待短半衰期的干扰核如 ^{24}Na 、 ^{42}K 、 ^{82}Br 等衰变后, 转入铝制测量盒中, 在相同条件下测量它们的 γ 能谱. 以 $^{50}\text{Cr}(n, \gamma)^{51}\text{Cr}$ 反应生成核 ^{51}Cr 的 320 仟电子伏 γ 射线峰来定铬. 用 Wasson 法计算 γ 射线全能峰的面积. 按 (3) 式比较样品和标准中全能峰的强度, 并由下式计算样品中的铬含量 (ppm):

$$\text{Cr}(\text{ppm}) = \frac{W}{MK} = \frac{AW_s}{A_s MK} \quad (4)$$

式中 M ——测量样品重量

K ——样品鲜灰比, 土壤样品未经灰化处理, $K = 1$.

在分析样品中如含有铁, 在反应堆辐照过程中, 也将通过 $^{54}\text{Fe}(n, \alpha)^{51}\text{Cr}$ 反应生成 ^{51}Cr , 使分析结果偏高. 但反应 $^{50}\text{Cr}(n, \gamma)^{51}\text{Cr}$ 的截面比 ^{54}Fe 通过 (n, α) 干扰反应生成 ^{51}Cr 的截面大 5×10^4 倍, 而且反应堆中心孔

道的快热通量比 ($K = \phi_{\text{快}}/\phi_{\text{热}}$) 约为 5%, 所以它的干扰影响可以忽略不计.

本工作误差的主要来源是测量放射性的统计误差. 分析结果的标准统计误差随样品中铬含量及其本底大小而异. 稻草和土壤样品, 由于效应计数高(含铬量高)本底主要来自长半衰期的高能核如 ^{46}Sc 、 ^{65}Zn 、 ^{124}Sb 等康普顿谱的贡献, 统计误差一般小于 5%, 谷壳样品的统计误差一般在 10% 以下. 糙米样品中铬含量很低, 且含磷较高, 由 ^{32}P 的高能 β 韧止辐射的影响, 使处于低能区的 ^{51}Cr γ 峰的本底剧烈地增加, 在扣除本底时引进较大的误差, 一般在 20—30%.

试验结果与讨论

一、水稻对铬的吸收及其在各部位的分布与积累

(一) 铬在稻株各部位的分布

铬可为水稻所吸收, 并运转到植株的茎叶、谷壳、糙米等部位, 各部位的含量不一, 其含量顺序是稻草 > 谷壳 > 糙米, 这与其他重金属如砷、镉、硒等相似. 稻草中含铬量比糙米高 20—90 倍. 用 $\text{Cr}^{6+} 0.1$ 毫克/升和 $\text{Cr}^{3+} 0.5$ 毫克/升灌溉处理, 其糙米中含铬量与对照无明显差异.

稻草各部位含铬量, 随灌溉水中铬的浓度提高而增加, 稻株各部位的总铬量中, 92% 左右积累于茎叶中, 谷壳占 5% 左右, 糙米约为 3% 左右.

(二) 土壤中铬和灌溉水中铬在水稻植株中的吸收和积累

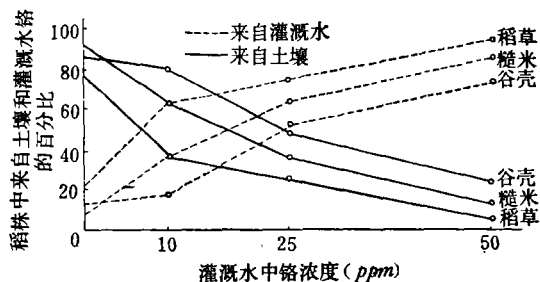


图 1 水稻来自土壤和灌溉水中铬的比例

稻株各部位的铬来自土壤和灌溉水的比例,与灌溉水的浓度有密切关系。见图及表3 稻草、谷壳、糙米来自灌溉水中铬的吸收比例,随灌溉水中铬的浓度提高而增加;反之

从土壤中吸收铬比例随灌溉水中铬浓度的增加而减少。说明灌溉水中的铬对水稻植株含铬量有显著的影响。水稻对灌溉水中铬的吸收率比原土壤中铬的吸收率高。这可能是铬

表 3 稻株中来自土壤和灌溉水中的铬

处理项目	糙米		谷壳		稻草	
	来自土壤*	来自灌溉水**	来自土壤	来自灌溉水	来自土壤	来自灌溉水
	(ppm)	(%)	(ppm)	(%)	(ppm)	(%)
I、0.1 ppm	0.14	90.3	0.015	9.7	0.66	86.8
II、10 ppm	0.14	63.5	0.08	36.5	0.66	81.4
III、25 ppm	0.14	37.3	0.235	62.7	0.66	48.9
IV、50 ppm	0.14	15.0	0.79	85.0	0.66	26.4

* 以未灌含铬水(即对照)的植株各部位铬含量作为来自土壤的铬。
** 灌含铬水的植株各部位铬含量减去来自土壤的铬即为来自灌溉水的铬含量。

在土壤中所处的化学状态与溶液中呈离子形态不同所致。

质有关。一般平均含铬<100ppm(Vinogradov 1938) 其分布范围为 20—200ppm (McMurtrey 和 Robinson 1938) 因为植物对铬的吸收量与土壤含铬量有一定的关系,所以我们除测定盆栽试验中土壤的含铬量外,为了解自然环境中铬的本底情况,测定了二十多种土壤样品,其含铬量为 17—270ppm,平均 82ppm。土壤含铬量与土壤母质、土壤质地、耕作等有关。

表 4 晚稻植株各部位铬含量

土壤种类	灌溉水中铬浓度 (ppm)	稻株各部位铬含量 (ppm)					
		糙米		谷壳		茎叶	
		Cr ³⁺	Cr ⁶⁺	Cr ³⁺	Cr ⁶⁺	Cr ³⁺	Cr ⁶⁺
小粉土	10	0.77	0.95	0.94	1.18	3.7	8.8
红壤	10	—	0.19	0.54	1.03	4.95	8.2
青紫泥	10	0.36	0.21	0.59	0.99	4.4	11.0

晚稻植株各部位铬含量的结果列于表4: 从表 4 可见,在红壤、青紫泥、小粉土三种不同土壤栽培下,晚稻植株各部位铬的吸收和分布与早稻试验结果是一致的。即稻草>谷壳>糙米。

经含铬水灌溉的小粉土种植早稻和晚稻试验结果,从积累量来看,晚稻茎叶及糙米的 Cr⁶⁺ 含量要比早稻高。这可能是晚稻生长期长,以及灌溉次数增加所致。糙米和谷壳的含铬量在三种土壤之间的比较,小粉土比红壤和青紫泥中含 Cr⁶⁺ 为高,茎叶中含铬量,则以青紫泥最高。

二、铬在土壤中的积累

(一) 土壤中铬的含量差别甚大,常与母

(二) 铬在土壤中的分布

从盆栽试验中土壤铬含量的分析结果表明,灌溉水中铬仅 0.28—15% 为水稻所吸收,而有 85—99% 残留累积于土壤中。灌溉水中铬在各层土壤的分布来看,几乎全部积累于 0—5 厘米的表层土壤中,5 厘米以下的下层土壤与原有土壤比较含铬量没有增加。

从各种处理来看,灌溉水中 Cr⁶⁺ 浓度为 0.1, Cr³⁺ 浓度为 0.5ppm,对土壤未发现铬有明显的增加。而其余各种处理随着灌溉水中铬的浓度增加而上升。10、25、50ppm 的各种处理,其上层土壤中铬含量分别增加 25—243%。这说明含铬量 10ppm 以上的工业废水用于农田灌溉会迅速引起土壤耕作层中铬的积聚。

(下转第 54 页)

超过这个数值,增加对玻璃介电体的损伤。

在产生臭氧的过程中发生很多热量,常用自来水冷却,并用1—3毫米厚的硼硅仪器玻璃作为介电体的材料。

在水和污水处理中,总的臭氧产量不是唯一的指标,臭氧化气中的臭氧浓度也非常重要。较高的浓度可得较好的处理效果。采用空气制造臭氧时,达到25克 O_3 /米³空气

(大约为按重量计2%),在经济上是可能的。采用氧气制造时,依据运行条件,臭氧产量和浓度可增加2—3倍。如浓度不变,采用氧气生产的电能消耗仅为采用空气生产的一半。图6表示一个典型的臭氧发生器的特性曲线,图中表示五项因素的关系:

图7表示臭氧处理厂的典型流程布置,包括水处理的投配装置。

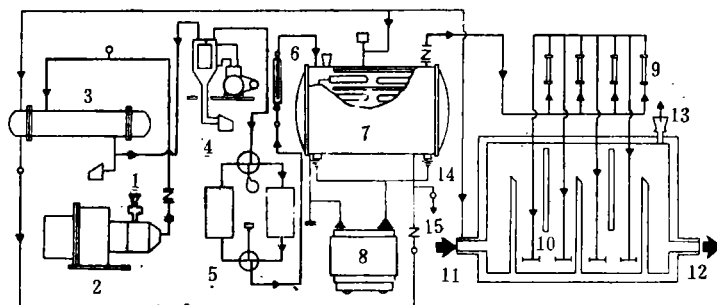


图7 臭氧处理厂的流程布置

- 1.空气进口 2.旋转式空气压缩机 3.空气冷却器 4.空气冷冻器 5.空气干燥器 6.空气流量计
7.臭氧发生器 8.升压变压器 9.臭氧化气流量计 10.多孔扩散器 11.臭氧化气-水乳化池进口
12.臭氧化气-水乳化池出口 13.空气出口 14.冷却水管 15.冷却水出口

(上接第16页)

(三) 铬在三种不同土壤中分布与积累

在晚稻试验中,小粉土、红壤、青紫泥三种不同土壤各层次含铬量分布结果表明,灌溉水中铬主要积累于上层土壤,这与早稻试验结果一致。但红壤表层土壤比其他二种土壤略低。这是否与土壤反应、土壤胶体电荷及土壤粘粒种类有关,尚需作进一步研究。

三种土壤同一层次之间相互比较,铬的含量有所差异,这与三种土壤原有铬含量不同有关,并不是灌溉水中铬所造成的差异。

三、水稻对不同化学形态铬(Cr^{3+} , Cr^{6+})的吸收运转

(一) 作物对各种离子有选择吸收的特性。它们常因作物种类、土壤种类、土壤阳离子代换量、土壤反应、作物根系的代换量以及土壤溶液中各种离子种类和浓度等因素而不同。作物对铬酸阴离子(CrO_4^{2-})与三价阳离

子铬 Cr^{3+} 的吸收量、吸收速度以及残留部位因作物种类有所不同。如烟草对 Cr^{6+} 有选择吸收的特点,而玉米则相反,它有拒绝吸收 Cr^{6+} 的特性。(Schroeder H. A, Balassa J. J, Tipton I. H 1962)。

水稻对 Cr^{6+} 及 Cr^{3+} 都能吸收。从我们的试验结果来看,无论早稻或晚稻 Cr^{6+} 的吸收量大于 Cr^{3+} ,尤其是随着 Cr^{6+} 在灌溉水中的浓度增高,米和稻草中的积累量增加显著。而谷壳中的含量增加幅度较小。

(二) 从吸收与运转情况来看,正如前面所述各部位 Cr^{6+} 吸收量比 Cr^{3+} 大,其茎叶铬含量与糙米铬含量之比, Cr^{3+} 大于 Cr^{6+} 。

无论 Cr^{3+} 或 Cr^{6+} ,其比值随灌溉水铬的浓度提高而增大,但 Cr^{3+} 从20上升至90,而 Cr^{6+} 则都在30以下,说明 Cr^{6+} 容易从茎叶流入糙米中,而 Cr^{3+} 运转到糙米中数量少,这是否 Cr^{3+} 易与蛋白质结合,降低在植株中的移动性,还需要作进一步探讨。