

还原电极过程研究。

9. 导数、示差和示差导数分析: 导数波背景平缓,但背景杂质的影响无法除掉,而且扫描起始部分有明显的上跳或下跳。用示差导数测定时能克服上述缺点,并获得比导数或示差更高的灵敏度和分辨力。图9为示差导数溶出波。

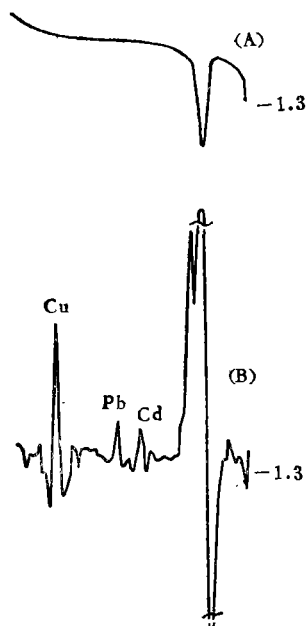


图9 示差常规(A), 示差二次导数(B)的测定
($E_s = -1.3\text{V}$, $t_s = 1\text{分}$, $S = 0.025$, A池为空白,
B池加入 Cu, Pb, Cd 0.5ppb, Zn 5ppb)

10. 四电解池阳极溶出分析: 采用装有

四组恒电势器的 79-1 型仪器, 可以同时进行四电解池操作, 各池间相隔 30 秒接通电解电路, 同时进行多电解池电解, 然后分别将电解池接通测量电路, 记录阳极溶出峰。对低含量样品和大量样品的常规分析, 多电解池操作能相对缩短分析时间, 提高分析速度。

参 考 文 献

- [1] P. A. R. Inc., Model 374 Polarographic Analyzer System.
- [2] Barker, G. C. et al., *J. Electroanal. Chem.*, 42, 21 (1973).
- [3] Springer, J. S., *Anal. Chem.*, 42, (8) 22A (1970).
- [4] 复旦大学化学系分析组, 环境科学, 4, 24 (1977).
- [5] 黄会良等, 分析化学, 8, 261 (1980).
- [6] 邓家琪等, 分析化学, 8, 170 (1980).
- [7] Goto, M., et al., *Anal. Chem.*, 51, 110 (1979).
- [8] Kankare, J. J., et al., *Anal. Chim. Acta*, 111, 78, (1979).
- [9] Eisner, Uri, et al., *Anal. Chem.*, 48, 1608 (1976).
- [10] Jalinson, D. C., et al., *Talanta*, 20, 305 (1973).
- [11] Гомза, В. В. и др., *ЖАХ*, 31, 170 (1976).
- [12] Zirino, A., Healy, M. L. *Environ Sci. Technol.*, 6(3), 243 (1972).
- [13] Fisher, D. J., et al., *Anal. Chem.*, 41, 772 (1969).
- [14] Perone, S. P., et al., *Anal. Chem.*, 37(2), (9) (1965).
- [15] Springer, J. S., *Anal. Chem.*, 42(8), 22A (1970).
- [16] 秦世才, 王朝英: “集成运算放大器应用原理”, 天津人民出版社, 1978.

向阳化工厂石油化工污水灌溉农作物的研究

蔡士悦

(中国环境科学研究院)

黄伯强 黄德明

(中国农业科学院)

从 1971 至 1972 年, 我们参加了北京石油化工总厂(现燕山石油化工公司)三废综合利用会战小组工作。我们的主要任务是对总

厂下属向阳化工厂一期污水灌溉农作物的水质指标作了盆栽试验, 向阳一期污水主要是苯酚、丙酮车间产生的污水, 其内含有苯酚、

丙酮、苯等几十种有机化合物。为了制订这些物质的农田灌溉水质指标,和对大面积污灌提供一定的科学依据,我们初步摸索了该期污水的进出口水和其中八种主要有机污染物对小麦、玉米、花生、棉花等农作物生长和产量影响的灌溉界限和它们在土壤、农作物中的残留规律。

材 料 及 方 法

一、试验方法

采用土培盆栽,供试农作物为春小麦,冬小麦,棉花,玉米、花生。盆栽土为沙壤土,按重量法装盆,按容量法灌溉。

二、试验处理

(一) 处理厂一期污水出口水对花生等的影响

(二) 八种主要有机化合物用该物标准物质配成不同浓度的溶液处理农作物

八种主要有机化合物为酚、丙酮、醋酸丁酯、苯、甲苯、乙苯、异丙苯和二甲苯。酚用苯酚,其它用其分析纯试剂,配成不同浓度,在整个生育期分次灌溉,并进行一般项目的观察、记载,最后收获称计产量,每个处理三个重复。为了确定影响发芽及幼苗生长的浓度,还作了些室内烧杯中的观察。盆栽用一般方法,全生育期灌处理溶液次数为 5—10 次,管理和施肥接近生产水平。

对土壤、作物籽粒中的酚采用 4-氨基安替比林法。其苯等芳烃化合物采用国产 SP-100 型气相色谱仪氢火焰鉴定器分析。

结 果 与 分 析

一、向阳工业污水对农作物生长和产量的影响

(一) 污水处理厂的出口水对花生、春小麦生长与产量的影响

污水厂经过用活性污泥处理后的出口水,有害物质浓度大幅度降低,加之含有一定的养分,一般对农作物均表现有利的作用。

表 1 为进出口水对花生的作用。

表 1 进出口水对花生、春小麦的作用

项目 处理	花 生		春小麦	
	收时丛高 (cm)	每盆产量 (克)	穗数 (5 株)	产量(5 株)(克)
自来水	32.5	51.6	9.0	3.91
出口水	33.5	53.3	8.0	4.10
进口水	30.2	49.8	8.0	3.70

表 1 表明,经处理后的出口水灌溉花生,其生长情况及产量都优于对照组。这种差别在全生育期仅浇灌两次(每次为 1,000 毫升)就表现出来。这两次进出口水的主要水质如表 2,从表 2 可知,由于经过处理后污水中的

表 2 污水处理前后主要水质变化

日期	毒 物 污 水	酚 (mg/l)	芳烃总量 (mg/l)
		进口水	出口水
8 月 5 日	进口水	4.70	40.11
	出口水	0.12	—
8 月 11 日	进口水	12.00	488.60
	出口水	0.47	—

芳烃和酚含量大幅度地降低,从而减轻了对花生的危害。

进出口水对春小麦试验结果,表现出类似情况,见表 1。

工厂附近的北庄生产队,利用处理厂排放的污水灌溉农田,在正常情况下,对农作物起增产作用。1971 年该队利用污水灌溉 200 亩小麦,平均亩产 212 斤,比 1970 年增产 22%,其中两块对比试验田,灌井水的亩产 320 斤,灌污水的亩产 456.9 斤。

(二) 苯酚(后称酚)对玉米、小麦等发芽,生长和产量的影响

酚对农作物达到一定浓度后,就延迟、抑制作物种子的发芽,如表 3。600 毫克/升使玉米推迟发芽 1 天以上,而 1,000 毫克/升,则

表 3 酚对玉米发芽速度的影响

处理 (mg/l)	出苗速度	出苗数 (10 粒)		
		4 天	5 天	8 天
ck		9	9	9
600		5	10	10
1,000		1	5	8
1,200		1	8	9
1,600		0	5	10

推迟 4 天以上。从发芽试验结果看, 各种作物种子受苯酚影响浓度如表 4。

表 4 酚对作物发芽速度的影响

农 作 物	推迟发芽浓度 (mg/l)	不发芽浓度 (mg/l)
玉 米	600	>1,600
花 生	500	2,000
棉 花	300	1,000
小 麦	600	>1,200
水 稻	100—300	1,200
高 粱	500	1,000
谷 子	500	1,000

用酚处理玉米后的产量, 如表 5。玉米对酚的适应浓度为 100 毫克/升, 危害浓度为 200 毫克/升。表 5 还表明, 花生对酚的适应

表 5 酚对玉米、花生、春小麦和棉花
每盆产量的影响

处理 (mg/l)	作物产量 玉米 (克)	花生 (克)	春小麦 (克)	棉花 (克)
ck	93.4	57.6	3.95	38.3
50				39.8
100	98.0	52.0	4.15	37.9
200	88.5	46.3	3.00	39.3
300	74.6	50.6		41.9
500	66.2	47.8		
800			1.40	

浓度小于 100 毫克/升, 危害浓度为 100 毫克/升。春小麦对酚的适应浓度为 100 毫克/升, 危害浓度为 200 毫克/升。

酚溶液对从苗期至现蕾初期的棉花共浇 10 次的试验表明, 100 毫克/升的酚液不影响棉花生长, 200 毫克/升开始危害棉花生长。但是, 从播种后一个多月开始浇第一次酚溶液的棉花试验表明, 即使是 300 毫克/升, 也不显影响生长和产量 (见表 5)。

综上所述, 玉米, 春小麦灌溉酚的允许浓度为 100 毫克/升, 花生的允许浓度应小于 100 毫克/升。棉花由于与苗期试验脱节, 尚不能定论。

(三) 苯等芳烃化合物对春小麦、花生等生长及产量的影响

苯在一定浓度范围内对作物生长有刺激及增产作用, 超过一定浓度则表现出毒害。这种起刺激、增产作用, 对春小麦表现得尤为明显, 见表 6。

表 6 苯对春玉米、春小麦、花生和棉花
每盆产量的影响

处理 (mg/l)	作物产量 春玉米 (克)	春小麦 (克)	花生 (克)	棉花 (克)
ck	93.4	3.95	51.6	45.2
100	94.5		51.3	37.2
200	94.2	4.95	48.5	37.9
300	94.0		51.8	36.6
400		5.80		
500	83.5		53.1	37.9
600		5.10		
800		5.80		
1,000	67.5		41.6	35.6

在盆栽条件下, 春小麦全生育期灌溉 200—800 毫克/升的苯溶液 5—6 次, 比对照增产 25—47%。

这种作用对春玉米, 花生也类似地表现出来。可见, 玉米在 100—300 毫克/升, 花生

在 100—500 毫克/升范围内,苯起着刺激生长增加产量的作用。而玉米超过 300,花生超过 500,棉花为 100 毫克/升即表现出抑制作用。此外,当苯的浓度超过 1,000 毫克/升时,在灌水过程中当触及玉米、花生、棉花叶

片时,引起焦枯现象。

甲苯、异丙苯、乙苯和二甲苯这四种有机物质,对农作物产生的影响表现出类似之处,即都有比较严重的毒害作用。但是,也发现在个别情况下起刺激、增产作用(见表 7、8)。

表 7 芳烃对玉米生长和产量的影响

处理 (mg/l) 项 目	甲 苯					异丙苯			乙 苯		二甲苯		
	ck	100	200	300	500	50	100	200	100	200	100	200	300
灌水 12 天增长 (cm)	56.3	47.5	41.5	50.0	50.1	52.5	46.0	50.5	45.0	47.5	55.0	42.5	42.5
每盆产量(克)	93.4	100.5	70.6	74.5	51.0	106.5	80.2	76.6	83.5	80.5	83.7	73.4	70.6

表 8 甲苯、二甲苯对棉花、花生生育的影响

处 理 (mg/l) 种 类	二 甲 苯				甲 苯			
	棉 花		花 生		棉 花		花 生	
	蕾铃数	每盆产量 (克)	收时丛高 (cm)	每盆产量 (克)	蕾铃数	每盆产量 (克)	收时丛高 (cm)	每盆产量 (克)
ck	14.5	45.2	32.1	51.6	14.5	42.5	32.1	51.6
50	14.5	37.0						
100	14.5	41.7	32.5	55.0	12.5	45.5	33.5	41.4
200	13.0	30.3	32.5	45.0	11.5	37.9	34.5	50.1
300	15.0	25.3	30.5	41.9	12.5	40.1	33.5	42.1
500	14.5	36.9			15.0	42.3		
1,000					11.5	36.4		

这表明,甲苯、乙苯、异丙苯和二甲苯足以引起减产的浓度都在 100 毫克/升以下。另外苗期试验证明,这类有机物在 100—500 毫克/升范围内,浇玉米、棉花苗时,引起不同浓度的焦枯。500 毫克/升以上则次日引起严重焦枯,重者则死亡。

春小麦苗期受害更重,对上述物质从 200 毫克/升起均引起严重烧伤,浇后半小时内叶片因蚀而折断。600 毫克/升时,则全部引起死亡(见表 9)。必须指出,在一定浓度范围内乙苯与异丙苯,对花生、棉花却有较显著的增产作用。乙苯 50—300 毫克/升对花生,50—500 毫克/升对棉花分别能增产 0.78—7.55% 和 31.42—42.91%。

(四) 丙酮和醋酸丁酯对玉米、花生、春

表 9 二甲苯对春小麦的杀害作用

处 理 (mg/l)	株高(厘米)	穗数(个)	每盆产量(克)
ck	37.5	8	2.3
100	35.0	4	0.75
200	26.0	2	0.70
300	25.0	2	0.40
400	25.0	1	0.17

小麦等生长及产量的影响

试验证明,丙酮的毒害作用很小,一般在 500 毫克/升尚觉察不出来对作物发芽和生长有什么影响。相反,却观察到丙酮对玉米,花生,棉花,春小麦均有刺激生长与增加产量的作用。丙酮在 400—600 毫克/升范围内对

玉米、花生和春小麦,在 200—1,000 毫克/升范围内对棉花均有较好的促进作用。丙酮对花生 2,000 毫克/升才看到明显地受抑制。

醋酸丁酯在生产流程中是循环使用的,在污水中含量极少。但试验证明,毒害作用还相当严重,必须给予注意。醋酸丁酯 200 毫克/升对春小麦,棉花带来减产。我们也曾用 200—800 毫克/升分别灌溉玉米和花生,其产量均低于对照组,花生还发生黄叶现象。

二、酚、苯等在农作物和土壤中残留

(一) 酚在土壤、作物中残留特点

自然界存在的酚类化合物种类繁多,植物体中所含的酚是以多元酚及其衍生物为主要形式。植物除本身存在的酚类化合物外,还可以从土壤或含酚的水中吸取更多的酚。我们用不同浓度的苯酚(0, 50, 100, 200, 300, 400, 500, 600, 800, 1,000 毫克/升)对玉米进行土培试验,玉米收获时,我们测定了土壤与玉米籽粒中的游离酚残留量。对其残留量资料,用数理统计分配实验数据的方法,确定回归方程式 $y = a + bx$ 中的 a 和 b 值。结果表明,土壤中酚的残留量与玉米籽粒中的残留量之间呈线性相关(显著平准为 1%)。可见,土壤中酚的残留对玉米的污染产生显著影响,而且玉米籽粒中的残留量一般比土壤残留量高出一个数量级。

(二) 苯等芳烃化合物在土壤、作物中的残留规律

植物除根系吸收苯等芳烃化合物外,还能通过叶片从空气中吸收苯。有人通过同位素苯试验证明,当苯进入植物的储藏器官,而不是生命活动强烈部位时,表现出相对的稳定性。我们用不同浓度的苯等芳烃化合物(0, 50, 100, 200, 300, 400, 500, 600, 800, 1,000 毫克/升)对玉米,小麦等进行土培试验。作物收获时,测定了土壤和作物籽粒中的苯等残留量,对其残留量资料,用上述同样方法,确定回归方程式 $y = a + bx$ 的 a 和 b 值,结果表明,土壤中苯的残留量与玉米,花

生,小麦,棉花残留量之间呈线性相关,相关平准都为 1%。土壤中甲苯、二甲苯残留量与花生残留量之间都呈线性相关(显著平准都为 1%)。说明土壤中苯的残留量对玉米、花生、小麦和棉花产生明显的影响,也表明土壤中的甲苯、二甲苯残留量对花生的污染都产生显著的影响。而土壤中的乙苯,异丙苯的残留量与花生残留量之间均不呈线性相关。土壤中它们的残留量对花生的污染不会带来显著的影响。这或许是为什么本来对作物毒性较大的乙苯和异丙苯反而对花生和棉花产生促进作用的原因。

结 语

(一) 酚、苯等有机污染物对农作物灌溉的允许浓度

1. 向阳化工厂经生化处理的出口水,对农作物有增产效果。

2. 酚对玉米,春小麦灌溉的允许浓度为 100 毫克/升,酚对花生的允许浓度小于 100 毫克/升,但对棉花的允许浓度需进一步确定。

3. 苯在 200—800 毫克/升对春小麦,100—300 毫克/升对春玉米,100—500 毫克/升对花生,乙苯在 50—300 毫克/升对花生,50—500 毫克/升对棉花,丙酮 400—600 毫克/升对玉米、花生、春小麦均有刺激生长,增加产量的作用。不过,苯对棉花的灌溉允许浓度应小于 100 毫克/升。

4. 甲苯对玉米,花生的灌溉允许浓度分别为 100, 小于 100 毫克/升;异丙苯对玉米的允许浓度为 50 毫克/升;乙苯对玉米的允许浓度小于 100 毫克/升;二甲苯对玉米的允许浓度小于 100 毫克/升,对花生的允许浓度为 100 毫克/升。

5. 醋酸丁酯对春小麦灌溉允许浓度小于 200 毫克/升,它对棉花的允许浓度也小于 200 毫克/升。

(二) 对残留量资料用数理统计证明,土

壤中酚的残留量与玉米籽粒残留量之间呈正相关,显著平准为 1%。土壤中苯的残留量与玉米,小麦,花生,棉花残留量之间均呈正相关,其显著平准都为 1%。土壤中甲苯、二甲苯的残留量与花生籽粒中残留量之间呈正相关,其显著平准为 1%。但土壤中乙苯、异丙苯的残留量与花生残留量之间不呈线性相关。从它们之间相关与否和程度,可以推断酚等

有机毒物对农作物产生影响的大小。

参 考 文 献

- [1] Pridham, J.B. et al., *Phenolic in Plants in Health and Disease*, pp.1—8, Pergamon Press, 1960.
- [2] Pascal, R.G., *Plant Phenolics*, pp.1—5, Hafner, New York, 1972.
- [3] 中国科学院植物所环保组, 环境科学, 1, 47(1977).
- [4] 北京市农业科学院环保室, 农业环境保护研究资料 1, 17—23 (1975).

汞的形态与水稻吸收关系的研究

王庆敏 冯国洲 曹洪法*

(北京市农业科学研究所 环境保护气象研究所)

土壤中汞以多种形态存在, 而其形态不是 HgCl_2 。据报道, 土壤中常见的无机汞是金属汞、氧化汞、硫化汞和被土壤腐殖质吸附和螯合的汞等, 常见的有机汞是烷基汞和苯基汞等。

为了探讨土壤中不同形态汞与水稻吸收的关系, 我们进行了土壤中几种常见的无机汞和有机汞与水稻吸收积累的关系和对水稻生长发育影响的试验研究工作, 并对上述几种不同形态汞在土壤中的残留量及土壤中不同形态的残留汞对水稻吸收积累的关系进行研究**。

一、试验材料和方法

试验采用盆栽土培法。盆钵直径 30 厘米, 高 35 厘米, 每盆装风干土 40 斤。土壤与汞化物、肥料混合均匀后装盆, 每处理重复三次。土壤质地为中壤, 呈偏碱性反应(pH7.8)。供试作物为水稻。各试验处理见表 1。栽培管理条件一致。

各处理于水稻收获后测定其根茎叶和籽粒中总汞含量, 并测定土壤中汞的残留量。测定方法: $\text{V}_2\text{O}_5-\text{HNO}_3-\text{H}_2\text{SO}_4$ 消化, 冷原子吸收分光光度法测定。

表 1 各类汞化合物投加量 (以 Hg^{++} 计)

种 类	低 剂 量 mg/kg							高 剂 量 mg/kg			
PMA	0	0.005	0.01	0.05	0.1	0.4		25	50	75	100
HgCl_2	0	0.01	0.05	0.1	0.4	1.0	5.0	25	50	75	100
HgO	0	0.1	0.5	1.0	2.5	5.0	10	50	100	150	
HgS	0	1.0	5.0	10	20	50		100	200	300	

二、试验结果与讨论

(一) 土壤中不同形态汞对水稻生长发育的影响

试验表明, 汞对水稻的危害随投汞量的

* 曹洪法现在中国环境科学研究院工作。

** 参加本工作的还有汤居炎、龚自珍、车惠茹、陈家梅、王征、许敬、杨四东。