

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: $V_2O_5-HNO_3-H_2SO_4$ 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				
	0	0.005	0.01	0.05	0.1	0.4	1.0	5.0	25	50	75	100
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启荣、龚自珍、车惠茹、陈家梅、王征、许敬、杨四东。

表 2 PMA、HgCl₂、HgO、HgS 对水稻生长发育的影响

汞化合物		拔节期		成 熟 期					
品 种	数量 mg/kg	株高 (厘米)	总茎数 (个)	株高 (厘米)	穗长 (厘米)	穗粒数 (粒)	产量 (克/盆)	减产 %	糙米含汞量 mg/kg
对照	0	65.8	9.2	98.8	16.3	70.0	100.4	—	0.0083
PMA	25	48.2	7.7	91.0	15.1	53.7	99.0	1.4	0.219
	50	47.8	7.2	87.0	15.6	65.0	85.3	15.0	0.479
	75	44.1	6.7	83.6	14.7	59.8	70.4	26.3	0.559
HgCl ₂	25	48.2	7.3	91.3	15.4	45.1	93.5	6.9	0.422
	50	46.9	6.4	87.3	15.8	66.4	81.8	18.5	0.526
	75	52.9	5.5	86.2	16.1	69.9	81.3	19.3	0.586
HgO	50	44.2	6.5	90.5	16.3	67.2	86.3	14.0	0.363
	100	40.1	5.2	81.6	15.2	56.4	67.8	32.5	0.473
	150	33.9	4.3	78.9	16.5	79.5	66.5	33.8	0.660
HgS	100	53.6	9.1	92.8	16.1	71.7	98.0	2.4	0.0205
	200	54.2	8.0	91.7	16.2	65.4	99.5	0.9	0.0274
	300	52.2	8.5	89.9	16.9	65.6	86.3	14.0	0.0375

增加而加重。当投加 HgCl₂ 和 PMA 达 25 毫克/公斤时，对水稻的生长发育起抑制作用。但 HgO 和 HgS 这样一些难溶的汞化合物，要分别投加 50 和 300 毫克/公斤时，水稻生长发育才明显受抑制。投汞量相同时，醋酸苯汞、氯化汞对水稻生长发育的危害比氧化汞、硫化汞要大（详见表 2）。

(二) 土壤中不同形态汞与水稻糙米吸收积累汞量的关系

试验结果表明，水稻对土壤中汞的吸收积累程度首先决定于土壤中汞的形态，其次才是决定于土壤中汞的数量。

从表 3 及图 1 看出，水稻糙米的含汞量都是随着投汞量的增加而增高的。它们之间呈良好的线性关系。而水稻吸收积累四种汞化合物则有差异。在投汞量相同时，吸收 PMA 的能力大于对 HgCl₂ 的吸收积累能力。而对 HgO 的吸收积累量又低于 PMA 和 HgCl₂。水稻对土壤中 HgS 的吸收，在投加量 10 毫克/公斤以下，水稻根本不吸收。从 20 毫克/公斤开始才有吸收，达到 100—300 毫克/公斤时，糙米吸收积累汞量才缓慢上升。其原

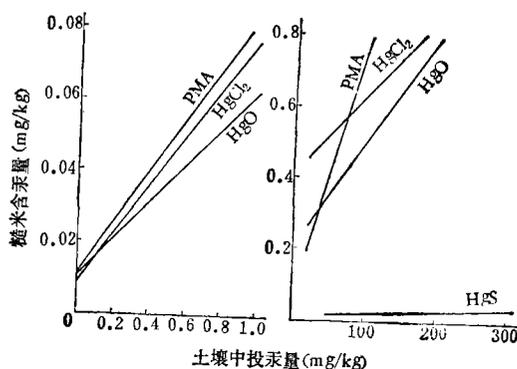


图 1 不同形态汞投加量与水稻吸收积累汞量的关系

因是在碱性还原条件下，土壤中有大量 S²⁻ 存在，可能生成一种可溶的 HgS₂⁻（硫汞络离子）。

水稻吸收不同形态汞的顺序是 PMA > HgCl₂ > HgO > HgS。因此，土壤中汞的存在形态是评价土壤汞污染程度的关键。当投加 PMA, HgCl₂ 和 HgO 量分别为 0.4、0.4、0.5 毫克/公斤时，水稻糙米总汞量都超过食品中汞的允许量标准（加工粮在 0.02 毫克/公斤以下）。而土壤中这样低的含汞量对水稻的生长发育丝毫没有影响。由此可见，在制

表 3 土壤中投汞量与水稻糙米含汞量的关系 单位: 毫克/公斤

投加汞		土壤总汞含量	糙米含汞量	米汞/土汞 %
品种	数量			
对照	0	0.201	0.0083	—
PMA	0.05	0.251	0.0171	6.8
	0.1	0.301	0.0202	6.7
	0.4	0.601	0.0411	6.8
	50	50.2	0.479	0.95
HgCl ₂	0.05	0.251	0.0115	4.6
	0.1	0.301	0.0183	6.1
	0.4	0.601	0.0357	5.9
	50	50.2	0.526	1.05
HgO	0.1	0.301	0.0130	4.3
	0.5	0.701	0.0394	5.6
	1.0	1.20	0.0606	5.1
	5.0	5.20	0.141	2.7
	50	50.2	0.363	0.72
HgS	10	10.2	0.0084	0.082
	20	20.2	0.0150	0.074
	100	100	0.0205	0.021
	300	300	0.0375	0.013

定土壤汞污染标准时, 最重要的依据是水稻糙米中汞的含量。

(三) 土壤中残留汞对第二年水稻生长发育无影响

为探讨投加汞在土壤中的残留对第二年水稻生长发育和糙米吸收累积汞的影响, 我们在 1977 年投加汞盆栽试验基础上, 1978 年不再投加汞又种植了一年水稻。结果表明, 对水稻生长发育无影响 (第一年对水稻也无影响)。糙米吸收累积汞量随原投汞量的增加而增高 (HgS 除外)。若与 1977 年相比, 1978 年土壤汞的残留率虽高达 90%, 但水稻吸收累积汞量却大幅度下降 (详见表 4)。

(四) 土壤中不同形态汞的转化与水稻吸收的关系

不同形态汞进入土壤后, 绝大部分被土壤吸附固定和转化, 极少部分被作物吸收积累。不同形态汞在土壤中的转化能力不同, 因此对水稻的有效性亦不同。据报道, 水稻

表 4 土壤中残留汞与糙米含汞量的关系 单位: 毫克/公斤

原投汞量		糙米含汞量		
品种	数量	1977 年	1978 年	下降 %
HgCl ₂	0.1	0.0983	0.0077	92.2
	0.7	0.260	0.0119	95.5
HgO	5.0	0.507	0.0421	91.7
	10	0.587	0.0432	92.6
HgS	5.0	0.0189	0.0070	63.0
	10	0.0204	0.0059	71.1

能大量吸收投加于土壤中的醋酸苯汞, 在我们的试验中也证实了这一点。当土壤中投加 HgCl₂ 后, 很容易被水稻吸收, 因它有较高的溶解度 (18°C 时为 0.3 克分子/升)。HgCl₂ 进入土壤后, 有一部分可转化为金属汞, 其转化量随投加汞量增加而增加, 而金属汞既可能被植物根系吸收, 也可以被植物叶片吸收。

HgO 在水中的溶解度很小 (0.05 克/升), 而水稻之所以能吸收 HgO, 可能是土壤中存在含—SH 基的腐殖质, 使 HgO 呈易溶状态。所以土壤中的 HgO 也有一部分转化为金属汞, 其转化量亦随投汞量增加而增加。

(五) 不同形态汞对土壤的污染及土壤中不同形态汞的最大允许投加量

土壤中无论投加何种形态汞对土壤的污染都是明显的。汞在土壤中的累积量与汞的投加量密切相关。土壤中投加高剂量不同形态汞, 其残留量测定结果表明, 无论投加何种形态汞, 无论投加量大与小, 大约总有 90% 的汞残留在土壤中, 构成对土壤的严重污染。因此要防止不同形态汞对土壤和水稻的污染, 关键在于控制每年进入土壤中不同形态汞的数量。

因条件限制, 本试验只进行盆栽土培试验, 没有进行大田小区试验。但是可以参考污泥汞的盆栽试验和小区试验之间的关系进行推断, 它们之间吸收累积汞量是 5:1 的关系, 即水稻在盆栽条件下吸收累积污泥中的

汞量是小区试验的 5 倍。根据这一吸收关系，通过绘制投加不同形态汞量与糙米吸收汞量的相关图(图 2)，求出土壤污染的界限

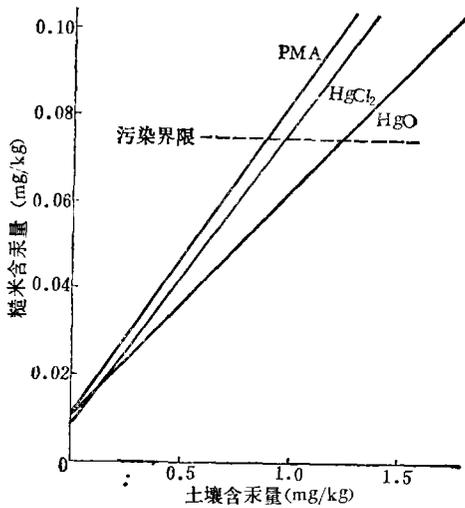


图 2 不同形态汞投加量与糙米含汞量相关图

(安全系数为 0.75)，即不同形态汞最高允许含量。从图 2 可查出 PMA、HgCl₂、HgO 的最高允许含量分别为 0.88、0.98、1.24 毫克/公斤。有了土壤中不同形态汞的最高允许含量，则可根据下列方程式对每年向土壤中投加不同形态汞量进行粗略的计算：

$$Q = BK^n + \frac{X}{W} \cdot K \frac{1 - K^n}{1 - K}$$

式中，

- Q——耕层土壤中汞的最高允许含量(毫克/公斤)，
- B——土壤中汞的本底含量(毫克/公斤)，
- X——每年向土壤中投加汞量(克)，
- W——耕层土壤重量(公斤/亩)，
- K——汞在耕层土壤中的残留率，
- n——投加汞的年限。

对于 PMA、HgCl₂、HgO 其 Q 值分别为 0.88、0.98 和 1.24 毫克/公斤，B = 0.156 毫克/公斤，W = 150.000 公斤、K = 0.90、n = 50 年。将上述参数分别代入上式进行计算，其计算结果是：

PMA—Hg 每年每亩最大允许投加量为 14 克；

HgCl₂—Hg 每年每亩最大允许投加量为 16 克；

HgO—Hg 每年每亩最大允许投加量为 20 克。

计算结果表明，若每年每亩土壤中 PMA—Hg、HgCl₂—Hg、HgO—Hg 的投加量分别不超过 14 克、16 克、20 克，50 年后耕层土壤中累积 PMA、HgCl₂、HgO 的量分别不会超过 0.88、0.96、1.24 毫克/公斤，不致于生产出超标的“汞米”。对于 HgS—Hg，我们暂定土壤中 HgS 最高允许量为 20 毫克/公斤，若每年每亩土壤中 HgS 的投加量不超过 335 克，50 年后土壤耕层中累积 HgS 量不会超过 20 毫克/公斤，也不致于生产出超标的“汞米”。

三、结 论

1. 向土壤中投加不同数量的各种含汞化合物，对水稻生长发育的影响不是主要的，而糙米含汞的数量是制定汞污染指标的重要依据。水稻吸收积累汞的程度，首先决定于土壤中汞的形态，其次才决定于土壤中汞的数量。水稻对含汞化合物的吸收积累量随投加汞量的增加而增加，其吸收顺序是：

$$PMA > HgCl_2 > HgO > HgS.$$

2. 残留汞试验表明，当土壤被汞污染后，第一年水稻吸收积累汞量较大，第二年水稻吸收积累汞量大大幅度下降。其下降的幅度随原有糙米吸收汞量的增高而加大。

3. 不同形态汞在土壤中，绝大部分被土壤吸附固定和转化，只有极少部分被作物吸收积累。因不同形态汞在土壤中的转化能力不同，所以对水稻的有效性亦不相同。

4. 通过盆栽水稻试验，暂定不同形态汞的土壤污染标准及每年进入土壤中不同形态汞的最大允许量。只要严格控制每年进入每亩土壤中 PMA、HgCl₂、HgO (下转第 5 页)

表 3 1211 在塑料袋上的吸附

1211 原始浓度 $c_0, (V/V)$	$c/c_0(\%)$ 容 器	吸附时间 (小时)				
		2	4	8	24	32
2×10^{-8}	聚乙烯取样袋	98	95	91	72	
	聚氯乙烯取样袋	95	92	88	72	63
2×10^{-9}	聚乙烯取样袋	89	82	78	47	
	聚氯乙烯取样袋	86	83	79	63	55

取样袋上无吸附^[5]。我们的结果是： SF_6 在不锈钢和玻璃上无吸附。浓度在 10^{-9} — 10^{-10} (V/V) 范围内，在聚乙烯或聚氯乙烯膜上都无吸附。1211 在玻璃上无明显吸附，但在聚乙烯或聚氯乙烯膜上有明显吸附，浓度随吸附时间的增长而降低。详见表3，因此吸附会给结果带来一定误差，应予校正。

3. 干扰问题：抽取荧光素钠雾气作色谱分析时，除氧气的特征峰外，无其它峰出现。将 1.4 克/升的荧光素钠酒精溶液加入到 SF_6 -1211 气样中，作色谱分析，亦不发生干扰。故可用 SF_6 -1211 与荧光素钠共同示踪。

为了能与放烟照相试验同时进行，需考虑烟气对色谱分析的影响。取大发烟罐发出的烟进行多次色谱分析，结果不完全相同，有时在氧峰后面（保留时间 4—5 分钟）发现一个峰，且使基线抬移。可见，在 SF_6 -1211 示踪试验中，当样品中烟气浓度很高时，可能会影响色谱分析。

4. 目前，国外已使用便携、连续自动的 SF_6 分析器^[15,16]，但是地面采样，实验室分析还不可能被取代，特别是对二元示踪体系尚未有更好的分析方法。因此，进一步完善本方法是十分必要的。

参加本工作的还有马健、杨水平等同志。李旺长、徐秉森同志对本文提出过宝贵意见，特此感谢。

参 考 文 献

[1] 清华大学、北京大学，大气试验总结，〈原子能参

考资料〉，1977年。

- [2] 胡二邦、李士奎、王景书，核防护 4 (1978)。
 [3] 温玉朴，环境科学，2, 50(1980)。
 [4] Collins, G. F. and F. E. Bartlett, *J. Air Pol. Con. Assn.* 15(3), 109(1965)。
 [5] Guthals, P. R. and M. M. Fowler, LA-7321-Ms Informal Report Vc-11, July 1978。
 [6] KFK 2285, Juli, 1976。
 [7] Clemons, C. A., *Analyt. Chem.* 38(1), 135 (1966)。
 [8] Orgill, M. M. and R. N. Lee, Symposium of Atmospheric Diffusion and Air Pollution, 9 (13), 91(1974)。
 [9] Simmonds, P. G. and G. R. Shoemaker, *Analyt. Chem.* 44(4), 860(1972)。
 [10] NOAA-TM-ERL-ARI-40 VNCLAS。
 [11] Tyson, B. J., *Analyt. Letters.* 8(11), 807 (1975)。
 [12] Saltzman, B. E. and A. I. Coleman, *Analyt. Chem.* 38(6), 753(1966)。
 [13] 船舶检验局上海办事处，〈齿化物灭火专辑〉，1973年。
 [14] Dietz, R. N. and E. A. Cote, *Environmental Science and Technology* 7(4), 338(1973)。
 [15] Simmonds, P. G. and A. J. Lovelock, *J. Chromatography*, 126, 3—9(1976)。
 [16] Dietz, R. N., IAEA-SM-206121, ISBN 92-060076-X, Vienna IAEA, 277, 1976。

(上接第 26 页)

和 HgS 量分别不超过 14 克、16 克、20 克和 335 克，50年内不会生产出超标的稻米。

参 考 文 献

- [1] Frank, M. D'Itri, *The Environmental Mercury Problem*, CRC Press, Ohio USA, (1972)。
 [2] 日本环境厅水质保全局土壤农药课，公害和防止对策，土壤污染，213—230 页，白亚书房，1973 年。
 [3] 公害与农业编译组，公害与农业，石油化学工业出版社，120 页，1976 年。
 [4] 熊毅，土壤农化参考资料，2, 8(1975)。
 [5] 杨国治等，土壤学报，16(1), 38(1979)。