

为了进一步确定所制得的铜锰铁氧化物催化剂应用于处理实际工业废水的可能性,本文初步考察了在此催化剂上丁烯氧化脱氢制取丁二烯的水冷洗酸水的湿式氧化效果。洗酸水的主要污染物为有机酸、醛、酮等,TOC 量达 5130mg/l。湿式氧化条件分别为 250℃, 230℃ 和 200℃, 进水空速为 4h⁻¹, 6h⁻¹ 或 8h⁻¹, 进空气空速以评价实验条件为基准,按 TOC 及液体空速变化比例而增减。结果列于表 8。

表 8 所列数据为反应开始 5 小时后取样分析结果。在 250℃ 进行湿式催化氧化在进液空速为 4h⁻¹ 条件下,丁烯氧化脱氢废水中 TOC 去除率可达 100%。空速为 8h⁻¹ 时 TOC 去除仍有 96.8%。降低温度使去除效果下降,空速为 4h⁻¹, 反应温度为 200℃ 时, TOC 去除率仍可达 92.6%。

除以上试验外,还考察了在 80-11-8 催化剂上,分别湿式氧化水中丙烯腈、醋酸、醋酸联苯胺、对硝基酚的效果。表 9 列出在 200℃、4.90333 × 10⁶Pa 压力下,进液空速 4h⁻¹、空气空速 200(h⁻¹) 条件下的湿式氧化效果反应进行 5 小时后取样。

表中结果说明,对水中的丙烯腈、醋酸、对硝基酚、醋酸联苯胺等有机物的湿式氧化,80-11-8 催化剂有相当高的活性,即使在 200

表 9 80-11-8 催化剂对几种有机物湿式氧化的效果

有 机 物	TOC 去除效果	
	原水 TOC (mg/l)	TOC 去除率 (%)
丙 烯 腈	2080	96.2
醋 酸	2100	99.6
醋酸联苯胺	1950	99.1
对 硝 基 酚	1940	96.0

℃这样比较温和的条件下, TOC 去除率仍可达 96—99%。

从上述多组实验结果可以得出结论: 组成为 Cu:Mn:Fe = 0.5:2.5:0.5, 在 70℃ 沉淀, 90℃ 老化 3h、560℃ 焙烧 12 小时得到的 80-11-8 催化剂, 对氧化水中有机物有相当好的催化活性。对于湿式氧化高浓丁烯氧化脱氢洗酸水有很好地去污效果, 值得进一步的研究。

参 考 文 献

- [1] E. O. Box Jr; Floyd Farha Jr, *US Patent* 4,062, 772(1977).
- [2] E. O. Box Jr; Floyd Farha Jr, *US Patent* 3,997, 440(1976).
- [3] Floyd Farha Jr; E. O. Box, *US Patent* 4, 072, 608 (1978).
- [4] 胡克源等,环境科学, 2(5), 329(1981).
- [5] 中国科学院数学所统计组编,常用数理统计方法,第 34—55 页,科学出版社出版,1973.

人工酸雨喷雾对小麦生长的影响*

郭 德 惠 张 延 毅

(湖北大学地理系)

酸雨对小麦危害试验研究,国外有一些报道^[1-2],国内高绪平等用模拟酸雨对小麦种子发芽曾做过试验^[3]。目前关于酸雨对小麦生长影响的研究,仍处于室内和田间的模拟试验阶段。

我们于 1983 年 12 月底开始对具有一月苗龄的小麦植株进行了模拟酸雨喷雾处理,

* 本项工作曾得到武汉大学环境科学系黎耀辉副教授的帮助;贺中一同志为本试验拍摄照片;方亭同志参加了部分工作,在此一并致谢。

直到 1984 年 5 月底结束。试验期间观察研究了酸性环境对小麦植株生长发育和产量等诸方面的影响。本文将报道该实验的结果。

材 料 与 方 法

一、实验材料及条件

1. 供试小麦种子: (*Triticum alstivum* Li) 鄂麦六号, 其特点是低温阴雨年份增产尤为显著。

2. 供试土壤: pH 值为 8.06 的水稻冲积土, 每盆 5kg; pH 值为 7.54 的黄棕壤, 每盆 6.25kg。

3. 供试小麦植株: 1983 年 11 月 22 日, 将温浸出芽的种子播入直径为 25cm 的陶盆中。每盆 10 粒, 11 月 28 日麦苗全部出土。12 月 26 日(植株已经开始分蘖) 最后一次定苗。冲积土每盆 6 株, 黄棕壤每盆 7 株。按苗长势分组, 每组四盆(每种土壤各两盆)。一般盆栽管理, 盆钵置于阳光充足, 空气流通的地方。

4. 供试喷雾酸水、时间及条件: 喷雾酸水是根据武汉大气降水中实测 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 Cl^- 浓度平均值^[4] 的重量比 ($\text{SO}_4^{2-}:\text{NO}_3^-:\text{Cl}^- = 72:6:22$) 配制成混合稀酸, 再用此稀酸液配制成 pH 值为 4.5、3.5、3.0、2.0 系列酸水, 以未加酸的自来水为对照。

喷雾时间是从 1983 年 12 月 28 日起(即苗龄一个月) 到 5 月底收割结束, 历时五个月。为使小麦植株不致于过早伤害死亡, pH 2.0 组是采用喷雾与浇洒交替供酸水的方法,

当植株抽穗之后以喷雾法继续供应酸水。每次喷雾酸水的量和时间, 以小麦植株苗龄大小和当时的气象条件而定(见表 1)。

按表 1 条件规定, 每天对小麦植株进行喷雾处理。考虑到武汉地区大田小麦的生长主要靠天然降水满足其需水要求的实际情况, 我们以武汉地区多年日平均降水量作为对小麦植株日喷雾量的基本依据, 同时参考当时的气温高低和蒸发量的大小, 予以适当调整。整个试验期间(1—5 月份), 不仅气温逐渐升高, 蒸发量和降水量逐渐增大, 而且小麦植株的生长对水分要求和蒸腾量也愈来愈大, 因此每月的日平均喷雾量也随着增加, 由一月份的 2.05mm 上升到五月份的 6.03mm, 详见表 1。

喷雾处理的五个月中, 小麦植株除没有

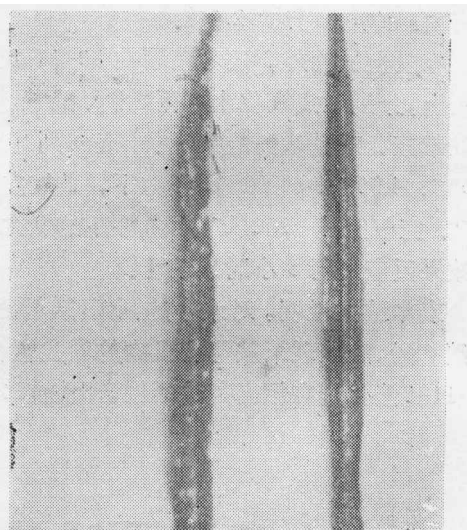


图 1 pH 2.0 喷雾液处理小麦植株叶片受害症状

表 1 小麦生长期气象因素、喷雾酸水量和喷雾时间

项目 时间	气 象 因 素				日平均 喷雾酸水量 (mm)	日平均 喷雾时间 (min)
	月平均气温 (°C)	日平均蒸发量 (mm)	日平均降水量 (mm)	多年平均日降水量 (mm)		
1984 年 1 月	2.58	1.22	1.14	1.13	2.05	3—5
2 月	3.82	1.66	0.84	1.97	2.57	5—7
3 月	11.14	2.57	1.80	3.33	3.04	7
4 月	16.88	3.03	3.41	4.67	5.93	10
5 月	21.55	3.66	2.53	5.22	6.03	10

表 2 不同喷雾剂量处理后小麦植株叶片的反应

项 目	喷 雾 液 pH 值			
	4.5	3.5	3.0	2.0
喷雾时间 (h)	10.0	10.0	8.8	3.0
喷雾强度 (kg/h)	12.50	12.50	11.87	10.00
次日出现症状	叶片稍卷曲	叶片尖部卷曲	细小白斑叶片卷曲	黄斑,叶片卷曲

接受自然降水外,其它均处于自然状态。

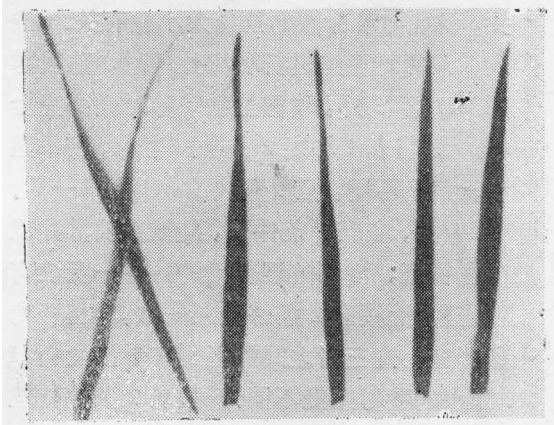
二、实验方法

1. 小麦植株叶片对喷雾液 pH 值的反应
按表 1 规定的条件, 每天对各试验组小麦植株进行喷雾处理, 同一天每组处理的时间和供酸水的量相同。只有当 pH 2.0 组植株出现严重伤害时, 才改用浇洒法供同量的酸水。当植株抽穗之后以喷雾法继续供应酸水。整个生长季节, 小麦植株经受了不同 pH 值的酸水处理, 植株叶片出现两种不同症状: pH 2.0 喷雾液处理的小麦植株叶片出现细小泛白斑点, 继续处理症状日趋严重, 斑点变大呈黄棕色 (图 1), 当伤害斑点连成块状时就改用浇洒法供应酸水, 待新的叶片生长到一定长度时, 又改用喷雾法处理。这种处理使原受害叶片的伤斑就更加严重, 新生叶片也出现危害伤斑; 除 pH 2.0 组外, 其它各组按表 1 规定条件喷雾处理, 小麦植株叶片未出现可见伤害症状, 而且生长很正常。说明, 按表 1 条件, 于小麦植株生长季节, 用不同酸度的水对各试验组进行相同时间、相同量的喷雾处理长达五个月, 结果只有 pH 2.0 组的植株叶片出现了可见伤害症状; 而 pH 4.5、3.5 和 3.0 等组的植株叶片都没有出现可见伤害症状。显然, 喷雾液 pH 值大小是导致植株叶片是否出现可见伤害症状的决定性因素。

2. 小麦植株叶片对喷雾剂量的反应

按表 1 规定的条件处理小麦植株, pH 4.5、3.5、3.0 等组均未出现可见伤害症状, 而 pH 2.0 组也是经过多次喷雾处理后, 才开始

出现泛白斑点的。实际中, 有时自然降水出现雨量大、历时长的情况, 比如武汉地区四、五月份往往雨量明显增大, 甚至出现暴雨, 雨日也增多。为了模拟这种自然状况, 我们于小麦植株孕穗初期 (四月初) 作了喷雾剂量 (喷雾时间 $\times$ pH 值) 的试验, 试验条件见表 2。小麦植株经过这样处理后, 次日就可以观察到 pH 2.0 组叶片有严重块状黄棕色伤害症状, 叶片呈卷曲状; pH 3.0 组叶片上有细小泛白斑点, 叶片尖部卷曲; pH 3.5 组叶片尖部卷曲; pH 4.5 组叶片微有卷曲现象 (见图 2)。pH 3.0、3.5 和 4.5 组的受害症状, 按表 1 规定条件处理时, 看不到这种现象。



pH2.0 pH3.0 pH3.5 pH4.5 对照
图 2 按表 2 条件不同剂量的喷雾液处理小麦植株后, 叶片出现的症状。

3. 小麦种子发芽试验

取经过不同 pH 值酸水喷雾处理后的小麦植株结实 (籽), 选出粒大饱满的种子, 在室内做发芽试验, 结果包括 pH 2.0 喷雾处理过的小麦植株的种子均能发芽。

表 3 喷雾液 pH 值对小麦植株抽穗和扬花时间的影响情况表

项 目 (包括两种盆栽土壤植株)	对 照	喷 雾 液 pH 值			
		4.5	3.5	3.0	2.0
植株抽穗开始时间	4 月 6 日	4 月 6 日	4 月 5 日	4 月 4 日	4 月 9 日
植株扬花开始时间	4 月 16 日	4 月 16 日	4 月 15 日	4 月 15 日	4 月 17 日
备 注		不 可 见 伤 害			可见伤害

实 验 结 果

一、小麦植株叶片可见与不可见伤害症状

在本模拟试验条件下,按表 1 规定的条件处理小麦植株,只有喷雾液 pH 值为 2.0 时,才出现伤害症状,其它各组均未出现伤害症状,说明喷雾液酸度越大,造成的伤害越严重。按表 2 规定条件进行喷雾处理,次日就可观察到 pH 2.0 及 3.0 组处理过的小麦植株叶片的伤害斑点, pH 3.5 和 4.5 组也出现轻微的可见伤害症状。由此表明:叶片是否出现可见伤害症状,不仅与喷雾液的 pH 值有关,而且与喷雾液的剂量大小也有关。按照表 1 条件对各组进行喷雾处理时,除喷雾液的 pH 不同外,喷雾量和喷雾时间都完全一样。如将表 1 和表 2 结合起来看,则每组的喷雾剂量不同,但喷雾液的 pH 值却一样。pH 2.0 组,在表 1 条件下,经数次喷雾处理后出现伤斑;浇洒处理长出的叶片一直没有出现伤斑;而按表 2 条件处理一次,其伤斑就十分严重,这三者之间的区别在于接受 pH 2.0 酸水的喷雾剂量不同。按表 2 条件处理的 pH 3.0、3.5 和 4.5 各组,均出现不同程度的伤害症状,也是因为接受 pH 3.0、3.5 和 4.5 的酸水的剂量远大于表 1 规定的条件之缘故。

二、对小麦植株抽穗和扬花时间影响

通过不同的 pH 值喷雾液处理后,小麦植株抽穗和扬花时间稍有不同, pH 3.0 组和

pH 3.5 组的植株比对照组提前 1—2 天抽穗、扬花;而 pH 2.0 组则推迟 3 天抽穗,推迟 1 天扬花(表 3),可见喷雾液 pH 值为 3.0 和 3.5 时,似乎对小麦植株抽穗、扬花生育期稍有刺激作用;喷雾液 pH 值为 2.0 时,则表现出有一定的抑制作用。

三、对小麦籽粒的影响

对小麦植株长达五个月的模拟酸雨处

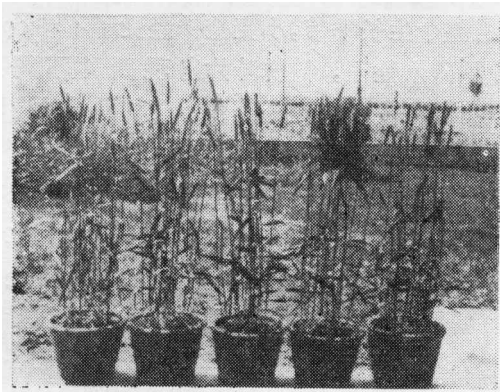


图 3 小麦植株抽穗、扬花生长情况

图中各盆处理自左至右依次为:
pH 2.0 pH 3.0 pH 3.5 pH 4.5 对照

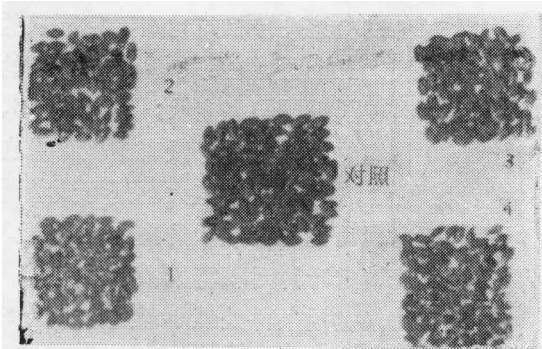


图 4 喷雾液处理后小麦植株结籽饱满情况

1——pH 4.5; 2——pH 3.5; 3——pH 3.0; 4——pH 2.0

表 4 不同 pH 值喷雾液处理后小麦产量等指标的统计

项目 \ 喷雾液		对 照			
		pH 值			
		4.5	3.5	3.0	2.0
每盆有效穗数		14.50±2.50	15.75±1.75	14.67±1.33	14.25±1.75
每穗粒数		45.52±9.0	45.39±2.45	45.14±4.45	47.0±6.19
每穗粒重 (g)		1.90±0.25	1.78±0.16	1.79±0.24	2.04±0.21
千粒重 (g)		41.66±3.78	40.42±3.90	38.43±2.47	43.36±1.50
产 量	(g/盆)	27.25±1.35	28.30±1.80	26.65±2.85	28.83±3.75
	比率(%)	100	103.85	97.80	105.80
备 注		不 可 见 伤 害			
		可见伤害			

理,除 pH 2.0 组出现可见伤斑外,其它各组的生长未发现异常。小麦植株进入灌浆期之时,包括 pH 2.0 组在内的各组麦穗都长的粗而长(见图 3),但 pH 2.0 组植株早衰,籽粒远不如其它各组饱满(图 4)。

四、对小麦产量的影响

小麦收割时,对每盆有效结实穗数、每穗粒数、每穗粒重 (g)、千粒重 (g) 以及产量等进行了统计。由于两种土壤的 pH 值差别不大,上述几项指标基本一样,所以取四盆的平均值,即四次重复,其结果见表 4。

从表 4 中可以看出,每盆有效结实穗数和每穗粒数两项指标都没有显著差别。植株进入灌浆期之后的三项指标(每穗粒重、千粒重、产量),在可见伤害症状与不可见伤害症状的植株之间产生了差别。不可见伤害症状下,每组产量与对照组相比,其变化范围为 97.80—105.80%;可见伤害症状情况下,仅为对照组的 63.12%。

五、对籽粒发芽的影响

实验结果表明,在本试验条件下,对种子发芽影响不大。

结 语

本试验作物栽培方法采用户外盆栽,仅

为一年的试验资料,同时模拟酸雨的方法也比较简单。尽管对小麦植株进行了长达五个月之久的喷雾处理,但由于酸雨对农作物危害本身受到多种因素的影响和控制,本实验只能从一个侧面反映出小麦植株对酸雨的反应很不敏感,这与国外一些学者的试验结果^[1-2]相一致。

目前关于酸雨对陆生作物所产生的影响,尚未取得一致意见。近期的试验表明,作物对酸雨的反应,在很大程度上因作物种类、环境条件和接触方法等的不同,而使取得的结果不一致。因此,在研究酸雨对作物的影响时,必须对每一种作物,甚至于一种作物的不同品种,都应该分别试验,找出那些种类的作物对酸雨是敏感的,会产生那些伤害,只有这样才能揭示酸雨对作物危害的奥妙。

参 考 文 献

- [1] Lee J. J. et al., *Environmental and Experimental Botany*, 2(2), 171—185(1981).
- [2] Lance S. Evans et al., *Environmental and Experimental Botany*, 22(4), 445—453(1982).
- [3] 高绪平、李正方, *环境污染与防治*, (2)1—3(1983).
- [4] 张延毅等, *武汉师范学院学报(自然版)*, (1), 103—109(1984).