

浙江农业大学
农业环境保护科研资料简编

1971—1976

浙江农业大学 科研生产办公室 编
农业环境保护研究室



前　　言

农业是国民经济的基础。随着环境污染问题的出现，农业环境的保护越来越引起人们的重视。农业环境，主要是指农田土壤、水和空气等对农业生产有影响的因素。它是整个自然环境的重要组成部分。农业环境的好坏，直接影响农、畜产品的产量和质量。无产阶级文化大革命以来，我校组织了生物物理、植保、化学、土壤农化、气象和林学等方面的有关专业教师和学员，遵照毛主席关于“**我们的责任，是向人民负责。**”的教导，积极开展农业环境保护的科学研究，他们坚持阶级斗争为纲，坚持科研为无阶级政治服务，为工农兵服务；坚持开门办科研，走与工农相结合的道路，大搞群众运动；实行教学、生产、科研三结合，与杭州皮革厂、绍兴钢铁厂、义乌化肥厂、宁波造纸厂、杭州市四季青公社、平湖钱塘公社，义乌大陈公社等单位协作试验，取得了一定的成绩，这是无产阶级文化大革命的胜利成果。王张江姚反党集团妄图篡党夺权，复辟资本主义，把科研工作拉到修正主义邪路上去，让资产阶级来专无产阶级的政，这是绝对不能容忍的，我们一定要最紧密地团结在以华国锋主席为首的党中央周围，坚持以阶级斗争为领，坚持党的基本路线，坚持无产阶级专政下的继续革命，彻底揭发“四人帮”的滔天罪行，批判他们的修正主义路线，为科学种田，保障人民身体健康，为普及大寨县作出贡献。

目 录

一、化学农药残毒的研究

- | | |
|-------------------------------|-----|
| (1.) 残留毒性高的有机汞、有机砷和有机氯农药..... | (1) |
| (2.) 高效低毒和高毒的有机磷农药..... | (2) |
| (3.) 其他新农药..... | (4) |

二、工业“三废”污染的防治和利用

- | | |
|----------------------------------|------|
| 1. 制革废水生化需氧量的测定..... | (4) |
| 2. 绍钢工业废水与环境质量影响的初步调查..... | (5) |
| 3. 氟化物对水稻生长和产量的影响..... | (6) |
| 4. COD测定中节约试剂用量的比较试验..... | (7) |
| 5. 灌溉水中铬—51在水稻和土壤中的分布与积累..... | (8) |
| 6. 应用中子活化技术对含铬工业废水用于农田灌溉的研究..... | (11) |
| 7. 纸浆黑液农业利用试验简报—..... | (14) |
| 三、大气污染净化树种的选育..... | (15) |

三、大气污染净化树种的选育

化学农药残留的研究

化学农药的使用在农业增产中发挥了积极的作用，但是有害的化学物质残留在农付产品中，並且污染农田环境，危害人畜健康，影响自然生物资源的利用，无产阶级文化大革命以来，浙江农业大学利用放射性同位素示踪原子法、仪器分析和化学方法，进行了化学农药残毒的研究，几年来，先后对有机磷、有机氯、有机汞、有机砷、有机硫中十余种农药，分别在水稻、茶叶、果树、蔬菜、蚕桑、棉花上的残留和代谢情况，进行了试验和测定，取得了一定的成果。

一、残留毒性高的有机汞、有机砷和有机氯农药

(1) 有机汞农药“西力生”是一种广谱性杀菌剂，它能防治多种作物病害。过去浙江省每年使用量达几百吨(个别年分超过千吨)。1970年有的地区由于在水稻上不合理施用有机汞农药，对稻谷和稻草造成了严重的污染，引起人畜中毒。中央和浙江省有关领导部门非常重视，组织有关单位对水稻上有机汞的残留进行了试验和测定，浙江农业大学利用双硫腙法检查了部分县市国家粮仓稻谷中有机汞的污染程度，在150余个使用过有机汞农药的稻谷样品中全部检出汞的残留：最低的在0.01毫克/公斤左右，最高竟达9.86毫克/公斤，其中0.3毫克/公斤以下的占38.7%，0.3—0.5毫克/公斤的占22.6%，0.5毫克/公斤以上的占38.7%。另据卫生部门试验指出，如果长期食用0.3毫克/公斤以下含汞大米，也能引起汞在人体肝、肾和脑等处的积贮。因此，农业生产部门严格控制在水稻上的使用，使稻谷中汞的残留量显著下降，既保证了农业生产，又保障了人民健康。

(2) 有机砷农药“稻脚青”是目前防治水稻纹枯病的高效杀菌剂，深受贫下中农欢迎。70—71年浙江省部分地区由于没有合理安全施用，以至有几百万斤的稻谷受到有机砷农药的严重污染，影响了农业生产和粮食供应。生产部门迫切要求解决几百万斤粮食能否食用和“稻脚青”农药能否使用的问题，于是浙江农业大学利用同位素示踪和化学分析的方法，对“稻脚青”在水稻上的吸收、运转和残留情况以及稻区土壤中砷含量进行了试验研究。试验结果表明：“稻脚青”具有一定的内吸性能。进入稻株后，砷向生长旺盛处运转，在稻穗形成以后，砷能在稻谷中积贮。按农业生产一般施药量，早稻最后一次施药离收获期35天，晚稻离收获期45天，则稻谷中砷的残留量均未超过1毫克/公斤(卫生部门的允许限量)。为制订水稻上安全使用有机砷农药的间隔期，提供科学依据，72—74年，浙江农业大学对浙江省21个县、市、96个生产单位、二百多个施用“稻脚青”的稻谷样品进行调查。凡是按规定用药的，稻谷中的砷残留量，均未超过残留允许标准。我们又测定了稻谷中砷的分布：其中砷的残留量按下列顺序：统糠>糙米>全谷>谷壳>白米而递减，将稻谷加工成白米时，可排除砷25—40%，近年来，又调查和测定了浙江省杭州、金华、宁波、绍兴等四个地区，29个点的稻谷和稻田土壤中砷的自然本底。稻谷中砷的含量在0.16—1.0毫克/公斤，稻田土壤中为1.7—18.3毫克/公斤，为防治有机砷农药污染提供了基础资料。

(3) 有机氯农药“六六六”为目前使用最多的杀虫剂，占农药总量一半左右，其中60—70%用于水稻上，72年起我们利用同位素示踪和薄层层析方法行进了试验和测定，试验表明：按每亩施用一点五市斤的6%“六六六”可湿性粉剂，在水稻孕穗，始穗和齐穗期进行施药，收获后糙米中“六六六”（混合体）的残留量，分别为0.12、0.15和0.19毫克/公斤。用药二次的，则糙米中“六六六”的残留量分别增至0.17—0.29毫克/公斤，用药三次，而最后一次用药离收获期21天，则糙米中“六六六”的残留量为0.39毫克/公斤。如果每亩施用乙氯杀螟粉（含丙体六六六3%、一六〇五1%）2市斤，则糙米中“六六六”（混合体）的残留量为0.12—0.17毫克/公斤。在孕穗期和抽穗期施药二次的，则糙米中“六六六”残留量增至0.25毫克/公斤，水稻上各部分“六六六”残留量的顺序：稻草>稻糠>稻壳>糙米>白米，稻壳中“六六六”残留量较糙米高3.3—5.4倍，而稻草中“六六六”残留量，又较稻壳高2.8—6.0倍。在米糠中“六六六”残留量比白米高9.3—11.6倍，所以在白米中“六六六”的残留量虽然不高，但是在稻草、稻壳和米糠中的残留浓度和绝对量都很高。如果作为家畜、家禽的饲料，“六六六”将在畜、禽体内进一步浓缩、积累。并随动物性食品进入人体，因此，对有机氯农药“六六六”在水稻上施用的安全性不得不引起人们的重视。

施药后，部分“六六六”残留在稻田土壤中，待水稻收获后，测定土壤中(5厘米土层)“六六六”的残留量：施药一次的为0.06—0.14毫克/公斤，施药二次的为0.11—0.24毫克/公斤，施药三次的为0.27毫克/公斤。我们利用薄层层析方法测定了浙江省几个主要棉区土壤中丙体“六六六”的残留量，一般均在1毫克/公斤左右。

二、高效低毒和高毒的有机磷农药

(1) “杀螟晴”是一种能取代“六六六”和一六〇五”的有机磷新农药，但对其在水稻上的残留和代谢情况，了解很少，为了制订合理安全用药的技术措施。我们利用同位素示踪和气相色谱法进行试验，结果表明：“杀螟晴”在水稻上挥发分解较快，在施药后24小时内消失60%以上，部分的“杀螟晴”可为水稻植株所吸收，并传导到其他叶片、茎秆和穗部。在植物体内的“杀螟晴”不断代谢分解，施药后25天，水稻中水溶性的降解物质为氯仿溶性物质的10倍。在收获前15天施用50%“杀螟晴”乳剂(2.5市两/亩)，则糙米中的残留量未超过1毫克/公斤，糙米经过精白加工或水洗，能使其残留量下降23—50%，通过田间试验，“杀螟晴”对防治稻纵卷叶螟效果虽高，但残效期很短，施药三天后，稻株上“杀螟晴”即消失80%以上，如果在施药后6—12小时内遇雨，“杀螟晴”即消失90%以上，所以杀螟晴必须适时施药，才能发挥药效。

(2) “甲胺磷”(多灭磷)对防治水稻的黑尾叶蝉效果显著，并且该药剂制造成本较低，生产过程中“三废”也少，但其毒性较大，为了做到安全用药，我们使用同位素示踪法对其在水稻上的残留动态进行试验，结果证明：甲胺磷具有较强的内吸性能在稻株中分解很慢，在孕穗、抽穗期中施用25%甲胺磷乳剂(2市两/亩)，糙米中甲胺磷的残留量分别为0.116及0.346毫克/公斤，在田间试验条件下，受到降雨淋洗，则消失较快，在糙米的糠层中甲胺磷残留物含量较白米高4倍，经过精白加工，可使残留量下降34.6—56%。

用同位素示踪试验证明：在大白菜和油冬儿菜中施用相同药量的甲胺磷，经七天后在大

白菜中的残留量比油冬儿菜高一倍左右。通过水洗，可将大白菜中甲胺磷排除27%，油冬儿菜可排除15%。在梨和苹果上喷施甲胺磷乳剂，三天后，甲胺磷在梨皮和梨肉中残留量之比为8.5:1.5，七天后，甲胺磷在苹果皮和肉中的残留量之比却为4:6。

(3) 水稻使用有机磷杀虫剂“杀螟松”后稻谷上药剂污染动态研究：杀螟松系广谱性低毒有机磷杀虫剂，可用于防治粮食、果蔬等作物害虫，由于它能有效地防治水稻螟虫，近年来它一直是日本生产的杀虫剂中吨位最大的一个品种，用以代替对硫磷等剧毒农药。我国近年来也已有生产，作水稻螟虫、纵卷叶虫等害虫防治用，以替代六六六、对硫磷等高毒或高残毒农药。为了达到安全用药，按照农业部下达任务，研究了常用用量下（每亩施用50%乳剂2两左右），药剂对稻谷的污染概况，以便找出杀螟松在水稻上使用的安全间隔期。

根据1975年在华家池本校农场和浙江北部平湖县钱塘公社优胜大队和浙江南部金华县秋滨公社早晚稻上布置的不同施药时间，不同施药次数，不同气候条件下的大田试验结果表明：由于各地施药水平不一，稻谷上药剂污染情况有些差异，但总的说来在常规用量下早稻使用2—3次，晚稻使用4—5次对糙米的污染程度是轻微的，在0.05毫克/公斤以下。由于药剂有较强穿透性，因而一般谷壳中含量相应高得多，可相差17—27倍。

杀螟松在作物上残留允许量目前国内正在制订中，参照国内外杀螟松在粮食作物上的残留允许标准和安全使用间隔期，以及1975年10月在杭州召开的全国农药安全使用协作组组长会议上建议杀螟松的残留允许标准暂订为0.2毫克/公斤，我们认为在水稻上使用时，按常规用量，安全间隔期订为14天则糙米中残留量不论在早晚稻上均未超出暂订的允许标准。然而大多数早晚稻统糠中含有较高药量，它又常用作家畜、家禽饲料，这样是否会在家畜家禽体内积贮，尚需进一步组织力量进行探讨。

本试验的检测方法用 FPD-P (526m) 鉴定器的气谱层析仪，对稻谷糠和糙米的最小检知浓度分别为0.014毫克/公斤和0.008毫克/公斤。

(4) 水稻喷施“倍硫磷”后稻谷中药剂的残留，污染动态：倍硫磷属低毒广谱性有机磷杀虫剂，日本自六六六、二二三在稻田禁用后，近年来在防治二化螟方面倍硫磷也是用以替代土属高毒农药的新品种之一。我国近年来已有部分生产，并试用于稻区防治稻螟（二化螟、三化螟）、稻纵卷叶螟、飞虱、叶蝉等害虫。50%乳剂施用药量为1—2两/亩（喷洒）或2—2.5两/亩（泼浇），由于倍硫磷对作物的穿透性大，性质较稳定，它在作物和食品中的残留问题也同时被引起重视。浙农大残毒研究组接受农业部下达任务，1975年也研究了常用用量下药剂对稻谷的污染概况，以便找出它在水稻上的安全使用间隔期。

根据在华家池农场和浙江北部平湖县钱塘公社优胜大队和浙江南部金华县秋滨公社早晚稻上布置的不同施药时间、不同施药次数、不同气候条件下的大田试验结果表明：在各地各项试验中（施药次数早稻1—3次，晚稻3—5次，最后一次施药离取样间隔天数早稻11—65天，晚稻13—40天）不论在早晚稻稻谷上（糙米及统糠）药剂的污染程度均不突出，绝大多数样品未有检到农药，个别被检出的含量，也在0.1毫克/公斤以下。

倍硫磷在作物上残留允许量国内目前正在制订中，根据1975年10月杭州召开的全国农药残毒协作组组长会议，暂订为0.2毫克/公斤，同时参照国外倍硫磷在粮食作物上的残留允许标准和安全使用间隔期，我们认为从试验来看，倍硫磷在水稻上的安全使用间隔期可规定为14天，施用次数：早稻3次，晚稻5次。

本试验取用的检测仪器为FPD—P鉴定器的气谱层析仪对稻谷糠和糙米中倍硫磷的检知浓度分别为0.021和0.009毫克/公斤，

(5) 乐果为蔬菜中最常用的有机磷内吸杀虫剂，我们使用薄层层析——酶抑制技术测定了火白菜和油冬儿菜(南方二种主要青菜品种)上的残留动态。试验表明：火白菜上喷洒40%乐果乳剂(2市两/亩)×1:1000倍药液，7天后收割，火白菜中乐果残留量可下降到1毫克/公斤以下(一般认为青菜中乐果的残留允许量为1毫克/公斤)。而油冬儿菜要在施药后7天以上收割，才能下降到1毫克/公斤以下。

(6) 敌百虫在叶菜上的研究动态：敌百虫是我国目前使用较多的一种有机磷杀虫剂，在蔬菜生产上尤为常用。为了确定它在叶菜上安全使用标准，我校于1975年按生产上实际用量，即90%敌百虫固体每亩2两，加800—1000倍水溶解后，用背包式喷雾器喷洒，在火白菜和油冬儿菜两种叶菜的代表品种上进行试验，用薄层层析——酶抑制技术测定残留量。试验结果表明，敌百虫在叶菜内的消降速度随气温的升高而加速，敌百虫残留量降低到0.5毫克/公斤(暂定的允许残留量)以下需8天，高温盛夏多雨季节可缩短为5天左右，为确定敌百虫在叶菜上使用的安全间隔期提供了科学依据。

三、其他新农药

杀虫脒是一种高效低毒的广谱性杀螨——杀虫剂，是取代高残毒的六六六、滴滴涕的新农药。为了了解其在农作物和土壤中的残留情况，74—75年我们采用了同位素示踪和化学方法在水稻和茶叶上进行试验。试验证明：杀虫脒(水剂或粉剂)均能为水稻根部所吸收，并且很快传导到水稻各部位。喷洒水剂后在水稻上的残留半衰期约9天左右，晚稻上施用25%水剂(6市两/亩)三次，最后一次用药时间离收获期35天，则糙米中杀虫脒的残留量0.847毫克/公斤(据推算糙米中杀虫脒的残留允许量暂定为1毫克/公斤)，早稻上施用2%粉剂(6市斤/亩)用药二次，最后一用药离收获28天，糙米中残留量为0.89毫克/公斤，如果用药三次，最后一次用药离收获28天，则糙米中残留量为1.27毫克/公斤(超过1毫克/公斤)。杀虫脒易为土壤所吸着(吸着率75.9—95.75%)，但不同类型的土壤有明显差异：青紫泥>泥沙土>小粉土>红壤>盐土。稻田土壤(小粉土)施用杀虫脒后，主要吸着于土壤表层在0—2.5厘米处占施药量的98%，吸着后不易被水淋溶，在淹水土壤中，杀虫脒的分解较旱田为快。

(生物物理组、植保农药组、化学组)

工业“三废”污染的防治和利用

制革废水生化需氧量的测定

生化需氧量简称BOD，它是指在一定温度，一定时间条件下，水中有机物受需氧微生物的作用而分解，在分解过程中所需要的氧气量，通常以氧的毫克/升表示。BOD是水污染的重要指标，BOD越高，有机物污染越严重。

BOD 测定沿用稀释法，它是将废水用氧饱和的蒸馏水稀释至一定倍数，在 20℃ 温度培养五天后。测定溶解氧的含量，再进行换算。但是测定 BOD 的稀释倍数常不易掌握，我们根据制革废水耗氧量 (OC) 与五日生化需氧量 (BOD₅) 实测积累的数据，用回归方程计算，求得 $y = 7.159x - 200.46$ ，相关系数 $r = 0.945^{**}$ ，并由此推算出制革废水以耗氧量 (OC) 值推算测定 BOD₅ 的稀释倍数为：

$$\text{稀释倍数} = (1 \sim 1.6) \times \text{耗氧量 (OC)}$$

BOD₅ 测定需要五天，一般化验室在夏季难以使培养箱控制在 20°±1，为此，我们进行了 BOD₅ 20℃ 与 BOD₁ 37℃ 长期对比测定，用回归方程统计，结果为 $y = 14.92 + 1.5435x$ ， $r = 0.9779^*$ ，N=100。

对 BOD₅ 在 100 毫克/升以下与 BOD₁ 37℃ 的比较测定数据，我们又单独进行了统计，其回归方程为：

$$y = 7.93 + 1.5236x, \quad r = 0.9047^{**}$$

从统计结果来看，在低浓度情况下，略有差别，但都在测定误差范围之内。因此我们认为在夏季 20°±1℃ 温度控制困难时，可以采用 37℃ 一天的 BOD 测定值进行换算。但由于各工厂生产品种，工艺特点，水质以及废水处理方法等有一定的差别，因此必须进行大量对比试验后，才能作出 BOD₅ 20℃ 与 BOD₁ 37℃ 相对值的换算。

此外，根据 COD 测定值推算 BOD₅ 的含量。根据 COD 与 BOD₅ 统计分析，二者呈一定相关，如未经转盘处理的进水，其回归方程为：

$$y = 34.6 + 0.467x, \quad r = 0.775^{**}, \quad N = 70$$

经转盘处理后的出水，其回归方程为：

$$y = 7.52 + 0.1402x, \quad r = 0.6126^{**}, \quad N = 55$$

因为经生化处理后的转盘出水，其有机及无机还原物质含量显著降低，因此 COD 与 BOD 的比值有所改变，但是在 BOD 值测定困难时，应用 COD 值估计和推算，有一定的参考价值。

(浙江农业大学环境保护科研小组 杭州皮革厂)

绍钢工业废水与环境质量影响的初步调查

根据绍钢各车间的生产状况，对排放的废水和周围环境作了初步调查和分析测定。在厂内外及附近河道取水样共 37 点，土壤和河泥 16 点。分析测定项目有 pH、COD、溶介氧、氨氮、磷、氟、氯、硫、酚等。

在钙镁磷肥车间，主要污染为氟化物氟、硫和磷，一般在绍兴自然水面中氟的含量为 0.1~0.15 ppm，而钙镁磷肥车间所排放的废水，沉淀池为 2~5 ppm（已经达到国家规定排放标准），经河道流入二公里左右的叠塘（湖面积近 1500 亩左右）仍含氟 1.35~1.75 ppm 左右仍高于地面水规定的标准。在离出水口约 500 公尺左右河道中的河泥，含氟量高达 358 ppm，厂四周农田土壤中氟的含量 9~92 ppm，其中含量较高的大部分在厂东面附近生产队的土壤。

磷在沉淀池中含量为 10~13 ppm，流入叠塘后约为 1.1 ppm。

炼焦车间主要污染物为氯、酚、硫。在厂西部水域含氯在 0.14~0.24 ppm 超过地面水标准 0.1 ppm，和饮用水标准 0.01 ppm。

硫化物在磷肥车间煤气洗涤水含量为 $2.8\sim3.5\text{ppm}$ ，焦化车间在 $1.2\sim1.6\text{ppm}$ 。酚，该厂有生化处理曝气池，炼焦车间废水经处理后排入小塘，含量显著降低为 0.64ppm ，再排入河道又进一步降低。

由于工业废水的水质与环境的关系受生产工艺特点，气候条件、自然水面水流的流速、流向等关系甚大。应经常测定才能了解环境质量的动态和全貌。

(浙农大土化专业工农兵学员、农化教研组)

氟化物对水稻生长和产量影响

氟在自然界广泛存在，天然水中氟化物含量，一般为 $0.1\sim0.5\text{毫克/升}$ ，海水中平均含量为 1.4毫克/升 ，土壤中氟含量在 $10\sim1000\text{毫克/公斤}$ 。大部分氟发现在硅酸和磷酸矿物中，特别是闪石、云母、磷灰石和电气石的结晶格中。

工业用煤炭中含氟为 $40\sim300\text{毫克/公斤}$ ，工业生产中的炼铝、磷肥、钢铁、玻璃、搪瓷、制磷以及部分塑料、萤石矿等厂矿所排放的空气和废水，废渣中含氟化物量较高，它对周围环境和农作物污染影响较大。

为此，研究氟化物对水稻生长发育和产量，对工农业生产的发展和人体健康的影响关系较大。

采用盆栽试验，以氟化钠进行灌溉，含氟浓度分别为 10 (工业排放允许浓度)， 50 、 100 、 200毫克/升 ，早晚稻各灌溉含氟化物水 10 次，其余灌溉清水，晚稻在早稻收获后，盆钵中继续进行栽种。其考种性状和产量如下表：

氟化物对早稻生长性状和产量的影响

处 理	分 蕉 数 (平均)			株 高 (公分)	秕 谷 率 (%)	产 量 克/盆	千粒重 (克)
	总分蕉	有效分蕉	无效分蕉				
对 照	53.8	41	12.6	67.10	16.45	74.75	22.48
10 ppm	51	26.5	24.5	66.61	6.94	80.77	22.25
50 "	52.2	40.7	11.5	63.08	7.62	80.14	22.43
100 "	53.75	38.5	15.2	65.06	10.12	79.06	22.26
200 "	51.5	35	16.5	63.22	18.07	70.51	21.98

氟化物对晚稻生长性状和产量的影响

处 理	分 蕉 数 (平均)			株 高 (公分)	秕 谷 率 (%)	产 量 克/盆	千粒重 (克)
	总分蕉	有效分蕉	无效分蕉				
对 照	56.66	51.3	5.3	65.73	29.06	54.58	24.03
10 ppm	52.7	49.7	3.0	67.95	31.88	53.64	23.98
50 "	52.05	50.7	1.5	69.04	36.47	53.60	23.61
100 "	52.75	48.5	4.25	68.64	37.03	46.53	23.61
200 "	44.75	27.2	17.5	64.23	68.42	14.83	20.17

从上表可见，在 10 、 50 、 100ppm 含氟水灌溉对早稻产量及植株性状并无不良影响，而且 10 、 50ppm 处理，比对照尚有所增产，但 100ppm 、 200ppm 处理在分蘖期无明显不良影响，在孕穗后，叶片明显发黄，而 200ppm 最后产量有所降低。

晚稻是在早稻灌溉含氟水的土壤上进行的 100 、 200ppm 处理的在产量影响较为严重、尤其 200ppm ，植株在抽穗前即已表现黄化，下部叶片早衰、茎秆软弱、倒伏、产量极低。各处理随着氟浓提高，秕

谷率增加，千粒重降低。

目前正在进一步进行三种氟化物（氟化钠、氟化铵、氟化钙）对水稻生长影响，以及各部位含氟残留量测定。

浙农大农化组、气象组

COD测定中节约试剂用量的比较试验

化学耗氧量简称COD，通常以一升水中能被重铬酸钾($K_2Cr_2O_7$)所氧化的污染物质，以氧的毫克/升表示。

化学耗氧量是评定水质污染程度的重要指标之一。制革废水中含有蛋白质、氨基酸、糖、脂肪、木质素、单宁和它们的分解产物；以及亚硫酸盐、硫化物、三价铬、亚铁等无机物，它们绝大部分能被重铬酸钾所氧化。

但是在COD常规测定中，消耗的硫酸数量很可观，每次需用75毫升。制革废水中氯离子含量较高，一般在500~2000毫克/升；此外尚含有一定数量的脂肪，如不加硫酸汞和硫酸银作氯离子掩蔽剂和直链脂肪族等催化剂，对COD测定的干扰影响较大。而汞、银价格昂贵，又是污染较严重的有害物质。因此对降低上述试剂用量，保证测定数据准确性的测定方法，进行探索极为重要。

我们用标准试样进行测定列表如下：

不同试剂用量的 COD 测定 比较 试验

水 样 (毫 升)	$K_2Cr_2O_7$ 0.250N, (毫 升)	H_2SO_4 (毫 升)	$HgSO_4$ (克)	硫酸亚铁铵		反 应 后 加 水 量 (毫 升)	最 后 滴 定 体 积 (毫 升)	COD mg/l	理 论 COD 值 mg/l
				当 量 N.	用 量 (毫 升)				
10	5	15	0.2	0.0506	12.3	40	70	493.86	500
10	5	15	0.2	"	12	40	70	508.0	500
空 白	5	15	0.2	"	24.5	40	70		
20	10	30	0.4	0.1024	11.9	80	140	503.81	500
20	10	30	0.4	"	12.0	80	140	499.69	500
空 白	10	30	0.4	"	24.2	80	140		
30	15	45	0.6	0.1530	12.3	120	210	517.3	500
30	15	45	0.6	"	12.25	120	210	519.4	
空 白	15	45	0.6	"	24.5	120	210		
40	20	60	0.8	0.2024	12.4	160	280	510.5	500
空 白	20	60	0.8	"	25	160	280		
50	25	75	1	0.2532	12.9	200	350	506.4	
50	25	75	1	"	12.6	200	350	518.5	500
空 白	25	75	1	"	25.4	200	350		

从上述试验说明，以等比例减少各试剂用量（硫酸银仍用1克），降低硫酸亚铁铵的当

量。

量浓度，所测定结果基本相同。因此我们用实际水样以重铬酸钾用量5毫升，其他各试剂用量均降低至1/5与常规试验进行比较如下：

降低试剂用量与浓度 COD 测定比较试验

水 样 (毫 升)	蒸 馏 水 (毫 升)	$K_2Cr_2O_7$ 0.25N (毫 升)	H_2SO_4 (毫 升)	$HgSO_4$ (克)	硫 酸 亚 铁 锌		反 应 后 加 水 量 (毫 升)	最 后 滴 定 体 积 (毫 升)	C O D 毫 克 / 升
					当 量 N.	用 量 (毫 升)			
5	45	25	75	1	0.2400	26.1	200	350	2208
	2.5	7.5	5	0.2	0.0500	10.6	40	70	2176
5	45	25	75	1	0.2400	22.7	200	350	1209
	2.5	7.5	5	0.2	0.0500	16.8	40	70	1184
10	40	25	75	1	0.2400	22.9	200	350	614.4
	5	5	5	0.2	0.0500	16.9	40	70	600
10	40	25	75	1	0.2400	24.9	200	350	230.4
	5	5	5	0.2	0.0500	21.25	40	70	252

上述测定结果说明，节约试剂用量4/5，COD的结果基本相同，都在测定误差范围以内。为此，我们进一步摸索降低硫酸银的用量试验，其测定部分结果如下表：

序 号	常规分析 CDO mg/l	各种试剂用量为常规分析的20% C O D (mg/l)		
		$AgSO_4$ 1 克	$AgSO_4$ 0.5 克	$AgSO_4$ 0.3 克
1	1024.4	1056.72	1056.72	1056.72
2	775.5	828.8	828.8	880.6
3	1714.27	1693.44	1658.88	1648.63
4	1020.4	1024.0	1003.52	1024.0
5	467.73	390.74	441.31	411.2
6	904.95	884.08	884.08	925.20

上述试验说明节约硫酸银用量1/2~1/3，其结果也是基本相同。我们正在进一步探索节约试剂的规律，为正确测定COD值摸索一些依据。

浙江农业大学环境 保护 小组
杭 州 皮 草 厂

灌溉水中一铬 51 在水稻和

土壤中的分布与积累

铬对动植物具有较强毒性，在电镀、皮革、染料、航空、钢铁和化工等工矿企业广泛使用，并在排放的废水中含有不同浓度的铬。如不回收处理就会对渔业水质、灌溉水质、农田土壤及农作物等造成污染。而农作物对铬的吸收、运转以及铬在土壤中移动和积累状况尚未见系统报导。为了探明铬对土壤和植物的污染规律，为促进工农业生产，制订农田灌溉水质

标准提供依据，我们利用三价和六价放射性同位素铬—51进行了示踪试验。现将试验结果简报如下。

一、早稻对铬—51的吸收和运转

试验材料和方法

供试材料为早稻“原丰早”，栽培在盆钵中，分别于分蘖期、孕穗期、抽穗期将植株从土培盆中移栽到盛有1000毫升培养液的培养缸中。5天后，每培养缸中分别加三价铬—51($^{51}\text{Cr}(\text{OH})\text{SO}_4$)或六价铬—51(K_2CrO_4)28微居里。3天后，从水培缸中取出稻株，压制成放射性自显影样品，经“曝光”冲洗，得水稻植株中铬—51自显影片。

2. 结果讨论

从所得的放射性自显影片表明，培养液中三价、六价铬均可为水稻所吸收。各不同生育期水稻所吸收的铬均可运转到植株的茎、叶以及穗部。

二、铬—51在早稻和土壤中的积累和分布

1. 试验材料和方法

供试水稻品种为“原丰早”，于土培盆钵中栽种，土壤为小粉土，含铬—51灌溉水分三价、六价铬两组，每组设三个浓度 $0.1(\text{Cr}^{3+} 0.5)10, 25 \text{ ppm}$ 三个浓度，共6个处理，每处理重复三次。

另外，以相同含铬浓度(10ppm)分全生育期、分蘖期、孕穗期、抽穗期施用共四个处理，每处理重复三次。

各处理均在成熟时收获，离灌溉水面一寸割下地上部，干燥后分稻草、谷壳、糙米，制成粉状样品，称100mg置于不锈钢测样皿中，用FH408型自动定标器，固体闪烁探头测量。所得脉冲数经半衰期等校正后，再换算成铬的含量。

土壤分上层(0—5cm)、中层(5—10cm)、下层(10cm以下)取样，置于60℃恒温箱中干燥8小时，再在研钵中研碎拌匀。称取1000mg铺样进行测量。

2. 结果讨论

(1) 灌溉水中铬浓度与水稻植株各部位铬含量的关系。

各处理水稻植株样品中铬—51测定结果表明，施于土壤中铬同样可为水稻植株所吸收，并运转到茎叶和穗部与水培结果一致。铬在各部位的积累是有差别的。以茎叶为最多，谷壳次之，糙米中最少。各处理在糙米中积累不超过0.5ppm。

(2) 水稻不同生育期灌溉含铬水与稻株中铬含量的关系。

水稻不同生育期灌溉含铬水，稻株中铬积累是不同的，以全生育期灌溉的为最多，孕穗期次之，分蘖期再次之，抽穗期为最低。全生育期灌溉的，其灌溉量为其它处理的三倍，势必水稻吸收与积累的量为最多。分蘖、孕穗、抽穗三期灌溉之间植株含铬量的差异，可能由于各生育期土壤表层根系数量和活力的差异，而使根系对铬吸收及其在各部位积累量的不同。

(3) 灌溉水中的铬在土壤中分布与积累

灌溉水中铬在土壤中移动很小，90%以上集中在上层（0—5厘米），而中层很少，下层只有痕迹。这在各处理之间是一致的。土壤中铬积累量随着灌溉水中铬浓度的提高而增加。灌溉水中铬浓度为0.1、0.5ppm，其上层土壤的积累量低于1ppm。如以全层土壤平均计算则低于0.2ppm。而10、25ppm，则其上层土壤铬的积累有明显的增加。以全层土壤计算，增加量为10—15%。

三、铬—51在晚稻及不同土壤中的分布和积累

试验设计

土壤	灌溉中铬浓度 (ppm)	每次灌溉量 (毫升/盆)	灌溉次数	铬—51强度 (uc/ml)
红壤	5	1500	10	0.002
	25	"	"	0.01
青紫泥	5	"	"	0.002
	25	"	"	0.01
小粉土	5	"	"	0.002
	25	"	"	0.01

1. 试验材料与方法

供试水稻品种为晚梗“加农5号”，土壤为青紫泥、红壤及小粉土三种，进行盆栽试验。试验各处理项目列于左表。

各处理均于成熟获时收（高灌溉水面一寸割取地上部）。干燥后分稻草、谷壳、糙米、制成粉状，称100mg样品铺样。

土壤分六层（0—1, 1—2, 2—3, 3—4, 4—5, 及5cm以下）取样，于60℃下烘8小时后，研碎，称1000mg样品铺样。

测量方法同早稻试验

2. 结果讨论

（1）晚稻在不同土壤栽培下，植株中铬的分布与积累。

结果表明，在小粉土、红壤、青紫泥三种土壤栽培下，晚稻根部可以从灌溉水中吸收一铬51，并转移到茎叶，谷壳和糙米中去，稻株各部位铬—51含量不一样，稻草>谷壳>糙米。植株中铬—51含量同样随着灌溉水中铬浓度的提高而增加。上述结果与早稻试验结果趋势是一致的。从三种土壤来看，稻株中含铬量差异并不明显。

灌溉水中铬—51在土壤中积累量随着灌溉水中铬浓度提高而增加。这与早稻在小粉土栽培试验结果是一致的。三种土壤间积累量差异不大。灌溉水中铬在土壤中的分布。主要集中在0—3cm的表层土中。3cm以下就很少。由于铬集中于表层，而使下层根系吸收不到灌溉水中的铬。经过翻耕以后，使这部分铬分布整个耕作层，是否能导致后季作物吸收更多的铬，尚需作进一步试验。同时由于铬在土壤中移动性小，如果连续灌溉含高浓度铬的水，势必耕作层铬积累会有明显的增加。

（杭州皮革厂浙江农大）

应用中子活化技术对

含铬工业废水用于农田灌溉的研究

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，如直接将含铬废水排放入地面水体，会造成对水质、农田灌溉水质及饮用水的污染。近几年来更有部分地区将工厂排放的含铬废水直接作为农田灌溉，有的利用制革废水、废渣作肥料施用，并有一定增产效果。而废水中 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尚未系统探讨。为了评价 Cr^{6+} 和 Cr^{3+} 对农业环境质量的影响，我们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进行分析研究。

现将结果简报如后。

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 (n,γ) 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。

实验方法

1. 试验材料与方法

(1) 早稻盆栽试验与管理

早稻试验采用盆栽。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。管理按大田水平。

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，以此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。

(2) 晚稻试验与栽培管理

晚稻盆栽试验采用盆钵为 26×32 公分园型陶瓷盆钵，装土17.5公斤，盆栽土壤及性质列于下表：

晚稻盆栽试验土壤类和性质

土壤种类	母 质	质 地	pH	含铬量 ppm
小 粉 土	浅海沉积	细沙壤土	7	60
红 壤 土	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	73

供试品种为晚粳“加农5号”，每盆栽四丛，每丛七本，8月4日插秧，11月8日收获，管理按大田水平，含铬水总共十次，每次1,000毫升，共10,000毫升，其余灌清水。

2. 样品采集与制备

(1) 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、称重，装于安培瓶中，并计算其鲜灰比。

(2) 土壤：早稻盆钵中土壤分上层(0—5cm)，下层(5—10cm)二层取样。晚稻盆钵中土壤上层(0—5cm)，中层(5—10cm)，下层(10—15cm)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，装于安培瓶中，备用。

(3) 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。

3. 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。

4. 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14096道脉冲分析器组成的γ能谱仪上进行。

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

1. 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Cr⁶⁺0.1毫克/升和Cr³⁺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。

2. 土壤中铬和灌溉水中铬在水稻植株中的吸收和积累

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的相关。稻草、谷壳、糙米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。处理Ⅱ其来自灌溉水的铬在稻草中占73%，而含铬50毫克/升灌溉水处理，则达90%以上。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。这可能是铬在土壤中所处的化学状态与溶液中呈离子形态不同所致。

晚稻植株各部位铬含量的结果列于下表：

晚稻植株各部位铬含量

土壤种类	灌溉水中铬浓度(ppm)	植株各部位铬含量(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	9.0
青紫泥	10	0.38	0.21	0.59	0.99	4.4	11.9

上表可见，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。

从积累量来看，小粉土Cr⁶⁺处理的水稻茎叶和糙米含铬量比早稻高。是否由于晚稻生长期长，以及灌溉次数增加所致。三种土壤之间的比较。糙米和谷壳的含铬量，小粉土比红壤的青紫泥处理为高，而稻草中含铬量Cr⁶⁺灌溉的，则以青紫泥最高。

（二）铬在土壤中的积累

1. 土壤中铬的含量差别甚大，常与母质有密切的相关。一般平均含<100ppm (Vinogradov 1938)，其分布范围为20—200ppm (McMurtrey and 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，并测定了我国23种土壤中铬的含量，其结果表明：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。

2. 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%残留积累于土壤中。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。

从各处理来看，灌溉水中Cr⁶⁺浓度为0.1及Cr³⁺浓度为0.5ppm，对土壤未发现铬有明显的增加。而其余各处理随着灌溉水中铬的浓度增加而上升。10、25、50ppm各处理，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。

3. 铬在三种不同土壤中的分布与积累

在晚稻试验中，采用小粉土、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两种土壤略低。这是否与土壤反应、土壤胶体电荷及土壤粘粒种类有所差别，尚需作进一步研究。

从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(Cr³⁺、Cr⁶⁺)的吸收运转

1. 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Cr⁶⁻与三价阳离子铬Cr³⁺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Cr⁶⁺有选择吸收的特点，而玉米则相反，它有拒绝吸收Cr⁶⁺的特性。(Schroeder H.A., Balassa J.I., Tipton I.H. 1962)。

水稻对Cr⁶⁺及Cr³⁺都能吸收。从我们的试验结果来看，无论早稻或晚稻Cr⁶⁺的吸收量大于Cr³⁺，尤其是随着Cr⁶⁺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。

2. 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 Cr 含量/糙米 Cr 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。

(浙江农业大学 中国科学院原子能研究所 杭州皮革厂)

纸浆黑液农业利用试验简报

我省现有大小造纸厂48个，均系用碱法生产纸浆。各造纸厂每天都有大量制浆后的废液——纸浆黑液，排入江河水域。纸浆黑液中含有大量有机物质、残碱、钠盐，有时还含有很多硫化物，这些物质不仅污染江河，严重影响水质，直接影响下游居民的生活用水，危害工业产品质量，而且危害渔业生物的生长繁殖，破坏渔业资源。有些造纸厂的纸浆黑液，流入周围农田，严重影响农业生产。因此，如何消除或减轻纸浆黑液对环境的污染，化害为利，变废为宝，是我省环境保护方面一个急待解决的重要课题。

将纸浆黑液加以农业利用，是黑液利用的一条重要途径。文化大革命以来，通过有关单位的试验，将黑液经酸、氨处理后制成氨化黑液（原名胡敏酸铵，因黑液中实际上并无胡敏酸存在，原用名称不妥，建议改称氨化黑液），或将黑液通烟道气降低pH后，再用酸、氨处理制成氨化烟道气黑液（原名烟道胡敏酸铵），作为肥料施用于农田，受到广大贫下中农的欢迎。过去有不少单位曾进行这方面的试验工作，但氨化黑液和氨化烟道气黑液的肥效如何以及施用这类黑液肥料后对土壤性质的影响等方面，尚缺乏试验的数据，没有明确的结论。为此，我校受省环境保护处的委托，对纸浆黑液的农业利用问题，进行了一些试验研究。

我们对我省各地一些造纸厂的纸浆黑液，从农业利用的角度，进行了成分分析。分析结果表明：每吨纸浆黑液中，含有机物质26~184斤，含氮0.4~1.6斤，含磷(P_2O_5)0.08~0.92斤，含钾0.6~6.5斤。这些成分对作物和土壤都有良好的作用。此外，每吨黑液中还含有钠离子6~49斤。黑液中一般都含有残碱，因而成强碱性，pH值一般为9~13。若制浆时加入硫化碱，则纸浆黑液中还含有不少硫化物，每吨一般含0.04~0.15斤。这些成分都可能给作物和土壤带来不良的影响。分析结果还表明，纸浆黑液的提取方法，对黑液中各种成分的含量，影响极大。

为了比较氨化黑液、氨化烟道气黑液与同质等量的氨水的增产效果，观察直接施用黑液和烟道气黑液的肥效，我们在宁波地区分六种处理〔氨化黑液、氨化烟道气黑液、氨水、黑液、烟道气黑液和对照(不施)〕，在丽水地区分四种处理〔氨化黑液、氨水、黑液和对照(不施)〕，进行了水稻小区试验；在义乌县分两种处理(氨化黑液、氨水)进行了大田试验。试验亩施黑液肥料2000~2500斤，氨化黑液中加有氨水5~6%，氨化烟道气黑液中加有氨水3%。四处早稻小区试验结果表明：①氨化黑液比对照增产52.6~83.8%，氨化烟道气黑液比对照增产65.2~87.8%，氨水比对照增产35.9~67.6%，烟道气黑液比对照增产8.7~16.8%黑