

腐殖质、硫、氯化钠对水稻积累 汞的影响试验研究

黄银晓 王美林 林舜华 孔令韶

韩荣庄 姚依群 缪有贵

(中国科学院植物研究所)

汞是环境中主要重金属污染物之一。国内外在研究汞在水生环境的迁移转化规律及其基质方面进行了大量的工作,但汞在陆生环境中的迁移转化,尤其是土壤—植物系统中影响汞吸收的机制方面研究得较少。近年来,国外对影响土壤吸收汞的机制的研究工作,认为土壤酸碱度、氧化还原电位是影响土壤、生物吸收重金属的主要因素;环境中无机配位体和有机配位体对重金属的螯合作用都进行了研究,如 Newton 等研究了氯离子降低了斑脱土对汞的吸附作用。Hahne 等指出盐碱土溶液中 Cl^- 的含量至1200—2900 毫克当量/升时,汞络合为 HgCl_4 。Rashid 研究了三种不同土壤分离出的三种腐殖酸对 Hg^{++} 的螯合与吸附作用。Maclean 研究土壤特性和加入硫的土壤中汞在植物和土壤的残留;还有人研究不同植被类型的土壤对汞 (Hg^{++}) 吸收的比较,至于植物吸收重金属与土壤因子的相关性和植物的吸收机制方面研究较少。

本文为了阐明植物吸收汞与土壤因子的关系,及植物吸收汞的机制,着重研究了土壤腐殖质、硫和氧化钠对作物吸收积累汞的影响及汞在土壤—植物系统中迁移积累的变化规律。

一、材料与 方法

1. 试验设计与步骤 以水稻为对象,采用本市香山地区的沙壤土进行盆栽,设下列处理:

1) 土壤中增施有机肥料,共二个处理,处理 I, 每盆增施 3 斤;处理 II, 每盆增施 6 斤。

2) 土壤中加氯化钠,共三个处理,处理 I 每盆加 6.25 克 (即 500ppm), 处理 II 每盆加 12.5 克 (即 1,000ppm); 处理 III 每盆加 62.5 克 (即 5,000ppm)。

3) 土壤中拌硫试验,处理 I 加升硫 10 克/盆 (相当于每公斤土壤加入硫 800 毫克); 处理 II 加升华硫 20 克/盆 (相当于每公斤土壤加入硫 1,600 毫克)。

4) 空白对照,不加上述各种物质。

上述处理分别用三种浓度 (0.1、1、10ppm) 的氯化汞溶液浇灌,试验共 8 个处理,24 个试验组。

每盆土重 12.5 公斤 (以干重计), 其中有机肥料 4 公斤, 与各处理应加入的物质混匀后装盆, 泡水一周后, 于 6 月 17 日扞秋, 每盆三穴, 整个生长季除氯化钠处理 III 外, 其余各试

验组总灌溉量均为41升/盆，即施加到各组的汞量分别为：0.1ppm 汞组为 4.1毫克；1ppm 汞组为41毫克；10ppm 汞组为410毫克。10月13日收获水稻，同时采集植物和土壤样品（0—25厘米）。

2. 分析方法

1) 总汞量 采用冷原子吸收法，样品以 $\text{HNO}_3\text{—H}_2\text{SO}_4$ $\begin{cases} \text{V}_2\text{O}_5 \text{ (植物)} \\ \text{NaNO}_2 \text{ (土壤)} \end{cases}$ 硝化后，在 F732 测汞仪上测定。

2) 有机质用重铬酸钾法。

3) 酸碱度用土壤水浸提液电位测定法。

4) SO_4^{2-} 用 EDTA 容量法。

5) Cl^- 用硝酸银滴定法（水浸提液）。

二、试 验 结 果

1. 腐殖对水稻的影响

1) 土壤腐殖质对水稻生长发育的影响

腐殖质是特殊性的有机质，土壤中有有机质含量的多少，对土壤肥力起着直接作用。当有机质矿质化时，这些养料元素就被逐渐地释放出来，成为植物可以直接利用的养分，厩肥和腐败后的叶子的水溶性腐殖质对植物的生长和发育及对某些生物作用，具有良好的影响，且这些物质的作用随着有机残体的分解而增长。此外，土壤中有有机质可分离出对植物有毒害作用的物质，（科诺诺娃，1956），有机酸的衍生物，在土壤中量过多时，对植物也会引起不良影响。

从施入不同量的有机肥料的两组看出，施入的有机肥料愈多，土壤的有机质的含量也愈高，如对照汞10ppm组的有机质含量为1.79%，而有机肥料Ⅱ汞10ppm组有机质的含量提高到4.12%（表1）。

表 1 施加有机肥料对水稻吸收积累汞的影响

项 目	汞浓度(ppm)	对 照			有 机 肥 料Ⅰ组			有 机 肥 料Ⅱ组		
		0.1	1	10	0.1	1	10	0.1	1	10
土壤有机质含量平均 %		2.10	1.52	1.79	2.14	3.81	4.10	3.44	3.95	4.12
土壤中汞积累量 ppm		0.802	1.045	8.53	1.08	2.04	26.23	1.11	3.32	13.35
水稻汞的积累量(ppm)	糙米	0.336	0.438	1.180	0.218	0.328	0.670	0.209	0.488	0.744
	茎叶	2.71	5.62	26.6	2.39	4.68	32.1	8.35	7.40	24.75

有机肥料Ⅰ和Ⅱ与各汞组与对照组的水稻生长发育状况比较，水稻的株高外形都无显著变化，水稻的有效分蘖、千粒重、产量有有机肥料Ⅱ各汞组都明显受到影响，有机肥料Ⅰ组只有汞10ppm组的有效穗数、千粒重，产量都低于对照外，汞0.1ppm组与对照差别不大（表2），如有有机肥料Ⅰ的产量，汞0.1ppm组为对照的96.3%，汞10ppm组为70.6%，

表 2 施入不同量的有机肥料对水稻生长发育的影响

处 理	项 目	株 高 (厘米)	分 蘖 数 (株)	有效穗数 (个)	千 粒 重 (克)	地 上 部 生 物 量 (克)	产 量	
							克/盆	%
对照汞	0.1ppm	88.0	15.0	14.3	22.2	423.6	60.2	100
	1ppm	87.0	15.0	13.3	21.1	387.2	53.3	100
	10ppm	84.3	16.7	15.7	20.1	377.9	52.1	100
有机肥Ⅰ组汞	0.1ppm	81.3	21.0	17.3	21.0	474.0	58.0	96.3
	1ppm	74.3	21.7	17.3	19.6	377.4	40.0	75.1
	10ppm	84.3	21.7	11.7	19.0	374.0	40.0	76.8
有机肥Ⅱ组汞	0.1ppm	77.3	18.0	10.7	17.8	299.9	19.6	32.6
	1ppm	80.3	16.0	10.7	18.0	384.5	35.4	66.4
	10ppm	76.7	20.3	12.7	18.6	467.5	22.5	43.2

而有机肥料Ⅱ组的产量, 各汞组都低于对照, 为对照产量的 32.6—66.4%, 下降幅度较显著。

可见, 土壤中适量施加有机肥料, 可提高土壤肥力, 促进作物生长, 增加产量, 但有机肥料过多, 有机质的含量高, 其中对植物生长的一些不良物质的含量也增高, 且一些新鲜或未完全腐烂的残体对植物会产生不良影响(科诺诺娃, 1956)。根据1977年的试验证明: 10ppm以上汞溶液对水稻产量影响有下降趋势, 10ppm以下汞溶液对水稻生长发育均无影响。因此有机肥料Ⅱ各汞组水稻产量明显低于对照, 是由于有机肥料过多的影响。汞浓度的影响不占主导地位, 而有机肥料Ⅰ汞10ppm组, 产量略低于对照, 说明汞的浓度起着重要作用。

2) 土壤腐殖质对水稻吸收积累汞的影响

从表1中看出土壤中汞的积累是随着土壤的有机质的含量而增加。有机肥料Ⅰ、Ⅱ汞10ppm组比较土壤含汞量都分别比对照组高2.1倍和0.56倍, 因为有机质中除10—15%属已知的有机化学物质如蛋白等外, 80—95%属腐殖质(科诺诺娃, 1959), 可见有机质的含量对土壤中汞积累的影响与腐殖质含量是相一致的, 有机肥料中腐烂的植物残体, 土壤中微生物代谢产物及动、植物生活过程分泌的有机物, 都可与汞产生螯合, 根系所分泌的有机化合物将汞整合在土壤中, 有机肥料腐殖质中的胡敏酸等在土壤中可与汞产生络合作用(陈静生, 1978)。因此, 有机质含量愈高, 积累在土壤中的汞也愈高。

从水稻的含汞量来看, 加汞对照组各处理的糙米的含汞量有高于有机肥料Ⅰ、Ⅱ组的糙米的含汞量(表1), 而茎叶的含汞量汞0.1、1ppm对照组比有机肥料Ⅱ组略偏高。

上段已述及腐殖质对汞的螯合作用, 又根据Rashid等指出: 在环境中的重金属污染物与腐殖质生成稳定的螯合物, 能有效地阻止重金属作为难溶盐而沉淀(陈静生, 1978)。因此, 试验中有机质含量高的土壤, 由于腐殖质与汞的螯合作用, 将积累在土壤中, 这样就降低了汞的迁移能力, 出现含汞量高的水稻土迁移到糙米的含汞量反而最少的现象。可见适量施加有机肥料可防止汞对水稻的污染。

2. 氯化钠对水稻的影响

1. 氯化钠对水稻生长发育的影响

将氯化钠 I、II、III 处理的水稻生长发育状况和产量进行比较, 在幼苗期末灌汞液前, 氯化钠 I、II 处理生长良好, 氯化钠 III 处理的叶尖发黄, 少数叶片卷曲。这是由于土壤中氯化钠超过 0.2% 引起的盐害。灌汞液后, 氯化钠 I、II 处理各汞组, 植株生长健壮、高度、分蘖、千粒重与对照基本一致, 而氯化钠 III 处理的各汞组植株生长缓慢、矮小, 有效分蘖、千粒重、生物量和产量明显的低于对照, 并出现几种情况: (1) 盆内积水, 以汞 10ppm 组最严重, 它的总灌溉量比氯化钠 I、II 的汞 10ppm 组的水稻耗水量几乎少 40%, 土壤酸碱度由 8.05 升至 8.32, 这是由于土壤中有大量的钠离子, 使土壤中钠盐增加, 土壤结构分散, 理化性质变坏 (于天仁等, 1965), 土壤水分蒸发受到影响, 也影响了水稻的根系发育。且由于水稻吸收的钠离子, 增加了叶的总阳离子量 (Asheropt 等, 1976), 使作物水分代谢受到抑制。氯化钠 III 汞 0.1 组和汞 1ppm 组的稻叶, 随着汞液灌入量的增加也先后出现与主脉平行的黄色带条, 最严重者为汞 10ppm 组, 黄色条纹从个别叶片的叶鞘向叶端伸延, 逐渐扩大到整个叶片, 个别全部变黄而致死。(3) 氯化钠 III 处理的各汞组, 其水稻的物候期比其他处理提前 5—7 天, 产量也最低, 但汞 10ppm 组的产量为该处理各汞组中最高者 (图 1)。

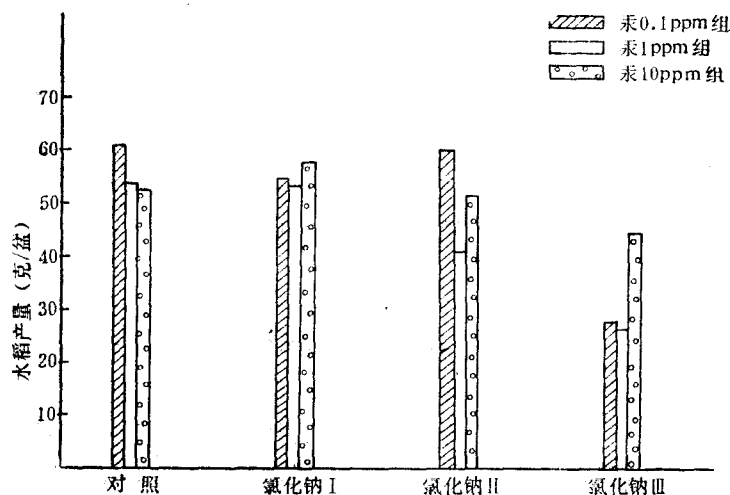


图 1 氯化钠—不同浓度汞溶液—水稻产量之量的关系

总之, 氯化钠 III 处理因加入过量的氯化钠, 使钠离子对水稻生长发育和产量的影响占了主导地位, 从 1977 年的不同浓度氯化汞对水稻试验的结果看出, 浓度 10ppm 处理的水稻产量有下降趋势, 但氯化钠 III 处理汞 10ppm 组产量却最高。从表面上看, 氯化钠和氯化汞之间是否存在拮抗作用, 其机理还需进一步研究。

2) 氯化钠对土壤中汞的固定和水稻体内迁移积累的影响

从表 3 中看出, 加入氯化钠后, 土壤对不同浓度汞的吸收固定能力, 氯化钠 I、II、III 各处理土壤的含汞量, 有随着氯化钠含量增加而增加的趋势。但是在不同浓度氯化钠处理中, 没有因氯化钠量成倍递增使被固定的汞量有着成倍增加的相关关系。

土壤中汞含量的多寡, 直接影响到汞从土壤迁移到植物的数量, 氯化钠 I、II、III 处理汞

表 3

不同处理氯化钠水稻吸收积累的汞含量

ppm (以干重计)

含汞量	处 理	灌溉浓度											
		对 照			NaCl I			NaCl II			NaCl III		
		0.1	1	10	0.1	1	10	0.1	1	10	0.1	1	10
土	壤	0.802	1.045	8.530	0.640	2.040	10.500	1.140	1.470	26.80	1.100	2.080	13.60
糙	米	0.370	0.440	1.180	0.284	0.400	0.703	0.390	0.410	1.084	0.370	0.864	1.14
茎	叶	2.710	6.680	26.600	2.520	3.730	36.600	2.410	5.760	41.300	1.900	3.000	312.0
根		4.200	27.400	301.500	3.210	12.780	102.800	3.480	10.050	237.00	3.340	12.950	485.50

0.1 组, 水稻根、茎叶的含汞量接近或低于对照的含汞量 (表 3), 三种氯化钠处理的汞 1ppm 组根、茎叶含汞量都低于对照, 氯化钠 I、II 汞 10ppm 组茎叶含汞量高于对照, 根的含汞量低于对照, 氯化钠 III 汞 10ppm 组根、茎叶的含汞量都高于对照, 而糙米的含汞量, 氯化钠各处理汞 10ppm 组都低于对照, 糙米含汞量氯化钠 1—10ppm 汞组为对照的 59.6%, 氯化钠 II 为 91.9%, 氯化钠 III 为 96.6% (图 2), 可见, 在含汞量较高的土壤中, 汞在糙米中积累量随着氯化钠含量的增加而增加。

据 Hahne 等报导, 氯离子的络合作用对重金属迁移可产生影响, 氯与重金属络合的程度, 决定于氯离子的浓度, 也决定于重金属与氯离子的亲和力。而氯离子与汞离子的亲和力最

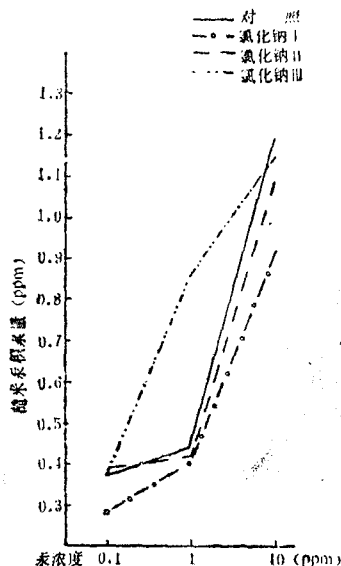


图 2 氯化钠对糙米吸收积累汞的影响

强, 因此当试验加入 NaCl 和 HgCl_2 时, 所生成的氯离子很快与汞离子络合, 且当氯离子浓度高时 (大于 350ppm), 会生成 HgCl_2^- 和 HgCl_3^{2-} (6), 我们试验中氯化钠 III 处理的氯离子的含量在秧秧前为 2,935ppm, 对照为 448ppm, 水稻收获后, 氯化钠 III 处理的 10ppm 组为例, 氯离子量为 1,301ppm; 而对照汞 10ppm 组, 氯离子量只有 384ppm, 由于氯络合离子生成, 使土壤胶体对重金属的吸附作用减弱, 因此土壤中含汞量没有因为氯化钠含量成倍增加而递增。

3. 硫对水稻的影响

1) 硫对水稻生长发育的影响

用硫800ppm和硫1,600ppm处理的水稻植株的生长状况与对照相比可看出, 硫800ppm处理的植株, 早期生长缓慢, 叶色不够浓绿, 个别叶片中午卷曲成筒状, 但千粒重及产量与对照相似, 总的看来对生长发育影响不大。而硫1,600ppm处理的植株生长不良, 丛小、低矮、叶色发黄, 大多数叶片中午卷曲成筒状, 分蘖受到抑制, 有效穗减少, 千粒重及产量有所下降(表4)

表 4 加硫的土壤中植株的生长发育状况

处 理 浓 度	项 目	株 高 (厘米)	分 蘖 高	有效穗数	千 粒 重	地上部分 生 物 量 克/盆	产 量	
							克/盆	%
不加硫(对照)	Hg0.1ppm	81.7	15.7	14.3	22.2	423.6	60.2	100
	1ppm	80.0	15.0	13.3	21.2	387.2	53.3	100
	10ppm	80.7	16.7	15.7	20.1	377.9	52.1	100
硫800ppm	Hg0.1ppm	91.0	14.3	13.0	22.5	424.2	64.4	107
	1ppm	89.0	10.7	9.0	21.5	343.2	51.9	97.4
	10ppm	80.3	14.3	9.7	21.4	360.0	55.0	105.6
硫1600ppm	Hg0.1ppm	84.7	12.7	10.7	21.1	526.7	41.0	68.1
	1ppm	83	12.3	9.7	21.4	330.3	45.8	86.0
	10ppm	78.7	11.3	9.0	21.1	388.8	57.0	109.4

2) 硫对土壤、植物吸收积累汞的影响

当土壤中加入不同量的硫后, 土壤中的一些指标(酸碱度, $\text{SO}_4^{2-}\%$, 有机质含量等)和水稻的生长发育均有显著的变化, 加入硫800ppm的土壤中 $\text{SO}_4^{2-}\%$ 显著的增加, 从对照的3.95—5.08%增加到9.03—10.15%, 增加了一倍以上, 酸碱度降低0.2左右, 土壤有机质含量显著提高, 也比对照约增加一倍(表5)。水稻茎叶、糙米、稻壳汞的含量显著的比对照增加, 其中以糙米增加量最显著, 汞0.1组相当于对照的两倍, 而根系的含汞量除了加硫的汞

表 5 施硫后土壤中各种指标的变化

各 项 处 理	各 种 指 标	土壤中汞积累量 毫克/公斤	土 壤 中 $\text{SO}_4^{2-}\%$	酸 碱 度	土壤有机质含量 %
对 照	Hg0.1ppm	0.802	5.03	7.15	2.10
	1ppm	1.045	4.67	7.17	1.52
	10ppm	8.53	3.95	7.25	1.79
硫800ppm	Hg0.1ppm	1.35	9.03	7.03	3.61
	1ppm	1.70	10.15	7.01	3.56
	10ppm	15.43	9.03	7.00	2.67
硫1,600ppm	Hg0.1ppm	1.07	10.34	7.01	2.48
	1ppm	1.735	11.19	7.01	2.37
	10ppm	18.05	10.78	7.16	2.25

0.1组比对照增加外, 汞1ppm、10ppm组水稻根的含汞量都显著的低于对照 (表 6)。

表 6

施硫的土壤中水稻体内汞积累量

土壤处理	植株部位 汞浓度ppm			糙 米			茎 叶			根			壳		
	0.1	1	10	0.1	1	10	0.1	1	10	0.1	1	10	0.1	1	10
对 照	0.366	0.438	1.180	2.71	5.62	26.6	4.20	27.4	310.5	0.504	0.800	0.600			
硫 800ppm	0.680	0.960	1.664	—	7.44	5.52	7.45	16.8	89.20	0.770	1.140	0.920			
硫 1600ppm	0.260	0.768	1.552	3.33	4.40	28.00	7.86	17.7	89.90	0.470	0.500	0.74			

硫 1600ppm 处理的土壤, 土壤中的 SO_4^{2-} % 增加更显著, 从对照的 3.95—5.08% 增加到 10.34—11.19%, 比对照增加一倍多, 酸碱度约降低 0.2, 土壤中有有机质也普遍的提高。植物体各部位汞的积累量并不因施硫量的增加而增加, 相反的却有些下降, 但与对照比总的趋势偏高。只个别有偏低现象, 而根系的积累量与硫 800ppm 处理的相同, 即明显的低于对照, 土壤中汞的积累量比对照增加一倍以上, 与施硫 800ppm 处理的汞含量相似, 略偏高。

根据 Maclean 的报道, 土壤中加入硫后, 可降低土壤的酸碱度, 阻止土壤中汞的蒸发; 加硫后, 土壤有机质对防止汞的蒸发或淋失都有重要作用; 还可增加植株不同部位的残留量。但土壤中汞的残留量, 因质地而不同, 在沙土、砂壤土、壤土上汞的残留量增加, 而在混合的粘质沙土上汞的残留量降低。我们试验与上述规律基本一致。所不同的是, 加硫的土壤其根系的含汞量下降, 而沙壤土中汞的残留量明显增加了。我们将水稻的根、茎叶、糙米、稻壳与汞量加在一起, 计算整株植物含汞量的总和, 可看出: 对照 (不加硫) 的植株含汞量总和大大的高于硫 800ppm、硫 1,600ppm 处理的植株 (图 3)。反之, 土壤中汞的残留量却

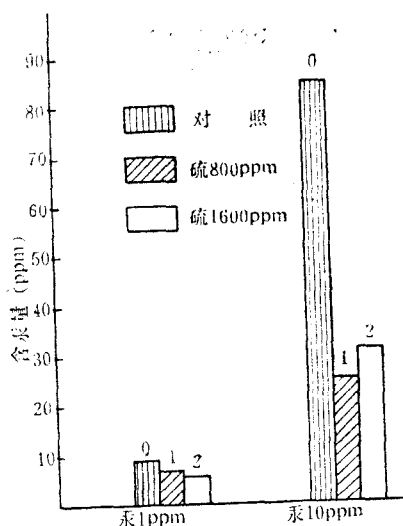


图 3 加硫与不加硫的土壤中植株含汞量总和比较

是加硫的比不加硫的土壤大大的提高, 说明硫能把汞从土壤中固定下来, 阻止汞从土壤中蒸发。

总之, 土壤中加入硫后可以使土壤酸碱度, SO_4^{2-} %, 有机质含量等指标发生变化外, 土壤中的硫与汞生成稳定的硫化汞, 硫化汞不易溶于水和稀酸, 因此不易为植物所吸收, 这样就使土壤中汞的残留量增加了, 而输送到植物体各部位的汞都减少了, 同时也阻止了汞向周围环境中蒸发, 防止汞从大气和土壤对植物的污染和伤害。

三、结果与讨论

从上述试验可得下列结果:

1. 增施有机肥料, 可增加土壤有机质的含量。由于有机肥料中腐烂的植物残体等可与汞产生螯合, 因此有机质含量愈高积累在土壤中的汞也愈多, 土壤含汞量也愈高; 且由于腐殖质与汞的螯合作用, 将汞螯合在土壤中, 降低了汞的迁移能力。因此有机质含量高的土壤虽然汞含量较高, 但迁移到糙米中的含汞量反而少, 可见适当施加有机肥料, 可减少汞对作物的危害。

2. 土壤中过多的氯化钠, 使 Na^+ 对水稻的影响占了主导地位, 生长发育受到抑制, 产量下降, 在含汞量较高的土壤中, 糙米含汞量有随着氯化钠含量增加而增加的趋势, 但由于 Cl^- 与 Hg^+ 的络合作用, 增加不显著, 没有出现因氯化钠量的成倍增加而增加的相关关系; 低浓度氯化钠 (500、1000ppm)、低汞组 (0.1、1ppm) 处理的水稻体内汞积累量都低于或相当于对照, 高浓度氯化钠 (5,000ppm) 高汞组 (10ppm) 处理的水稻体内茎叶汞积累高于对照, 糙米含汞量都低于对照, 但下降的幅度高浓度氯化钠组下降最少, 可见加入氯化钠可阻止汞对作物的污染。

3. 土壤中加入一定量的硫, 硫与汞生成稳定的硫化汞, 固定在土壤中, 使土壤中汞的残留量增加, 这样一方面不易为植物所吸收, 输送到植物体内的汞就减少了, 另一方面阻止了汞向周围环境中蒸发, 从而避免了大气中的汞和土壤中的汞对植物的伤害和污染。

参 考 文 献

- M.M. 科诺诺娃 1956 土壤腐殖质问题及其研究的当前任务。科学出版社。
M.M. 科诺诺娃 1959 土壤有机质。科学出版社。
陈静生 1978 重金属在环境中的迁移。环境科学, 第五期。
于天仁等编著 1965 土壤的电化学及其研究法。科学出版社。
Asheropt, R.T. and A. Wallace 1976 Sodium Relation in Desert Plant: 5. Cation Balance when Grown in Solution Culture and in the field in Three Species of Lycium the Northern Mojave Desert. *Soil Science* 122(1):48—51.
Hahne, H.C.H. and w. Kroontje 1973 The Simultaneous effect of PH and Chloride concentration upuo mercury (II) as a pollution *Soil Sci, Soc. Am. Proc.* 37:838—843

THE EFFECT OF THE HUMUS, SULFUR, CHLORATESODIUM ON ABSORPTION AND ACCUMULATION OF RICE

Huang Yinxiao Wang Meiling Lin Shunhua Kong Lingshao

Han Rongzhuang Yao Yiqun Miu yougui

(Institute of Botany Sinica)

The result of the present experiment showed that the application of organic fertilizer to the soil increased the content of organic matter in it and the more content of organic matter in the soil was, the more mercury content would be accumulated. However the mercury content transported to the rice was less. Therefore the proper application of organic fertilizer could decrease the damage of mercury on crops.

As the result of applying too much chloratesodium to the soil, the growth of the rice was inhibited and the yield decreased. when the soil was treated with different dose of chloratesodium (500, 1000, 5000ppm) the mercury absorption in soil was increased with the increasing chloratesodium content, but the amount of absorption did not increase in proportion to that of the chloratesodium added in the soil.

when a certain amount of sulfur was added to the soil, the sulfur and the mercury turned into a steady compound. It fixed the mercury there and thus increased the mercury content in the soil. The sulfuric mercury fixed in the soil could not be absorbed easily by plants, so the mercury content transported to plants was reduced and this prevented vaporization of mercury to the surrounding environment and get rid of the damage and contamination of mercury in the air and soil on plants.