

表 4 三种浓度相关比较(≥0.5 微米)

	工业城市 (污染地区)	工业城市郊区 (中间地区)	非工业区 或农村 (清洁地区)	大洋上	同温层		生产大规模 集成电路的 洁净室	生产被动式 微光夜视仪 的洁净室
					10 公里	40 公里		
计数浓度 (粒/升)	≤3×10 ⁵	≤2×10 ⁵	≤10 ⁵	2500	20	7	<3	<0.3
计重浓度 (毫克/米 ³)	0.5—1	0.1—0.5	<0.1					
沉降浓度(吨/ 月·公里 ²)	>15	<15	<5					

条曲线的指数(-2.4—-3.6)之间;(2)本底态曲线说明,0.4微米以下的微粒所占比例急剧减少,但是据我们的测定以及其它国外数据,即使在浓度只有几千粒/升的地区,0.3微米仍占有很大比例,就是在洁净室中也如此。而图4中的本底态0.5微米以上总数也达5万粒/升以上,这并不是太洁净的数字。

总之,我们认为在双对数纸上大气尘的粒径分布呈直线性这一重要特征是可以确信的。

大气尘计数浓度(用光散射式计数器测定)和计数浓度(用滤纸称重办法测定)之间很难有一个明确的关系,因为影响因素太多。

例如大气尘的比重可以因地区、季节而有很大不同。粒径大10倍,重量可以大10³倍,所以分散度的影响极大。这方面我们没有进行具体的对比,但是在图5上给出了国外实测对比资料可作参考。根据一些数据分析,几种浓度的关系大致如表4所列,同时列出了几个要求计数浓度极低的场所以作比较。作者认为计数浓度与计重浓度有一个相关范围,所以在图5上加了两条虚线。一般来说,对于污染地区,可按上面的虚线,中间地区可按实线,清洁地区可用下面的虚线。

(参考文献从略)

评价水质有机污染的新指标——紫外吸光度

严凤霞 李学梅*

(复旦大学化学系分析组)

一、引言

存在于水及废水中的大多数有机物在紫外有吸收光谱,尤其是不饱和的和芳香族有机物在紫外有强烈的吸收,而在特定的场合下有机物的组成一般变化不大,所以,水中溶解的有机物可用紫外吸光度来测定其含量。最近,国外(如日本)已将水中有机物的紫外吸光度作为评价水质有机污染的新指标。测

定此指标所需的仪器简单(以低压汞灯作为光源),操作方便,响应快,成本低廉(比一般湿法化学测定系统的设备要便宜得多)。这些仪器除了校正表头满度需要少量有机标样外,不使用其它化学试剂,便于连续自动监测。这是迄今测定水中有机污染的最便宜、最实用、响应最快的方法,是一种很值得推广

* 协作单位为上海城建局排水管理处污水监测站化验室

的评价水质有机污染的新指标。

前人自 1953 年^[1]特别是六十年代、七十年代以来,在利用紫外吸收测定水及废水的有机物含量的方面做了不少的工作^[2-11]。他们针对不同的水质选用了适当的测定波长,研究了紫外吸光度和 TOC 以及 COD 之间的相关关系,以及干扰物质包括悬浊固体(以下简称 SS)的影响等问题,并应用于饮水、海水、河川、地下水、城市及工业废水、污水处理厂的进水和出水等方面的监测工作。在日本^[2]、德国、捷克^[8]、美国^[6]、英国^[9-10]等都试制了专用的监测仪。

目前国内尚未见到这方面的工作报导,我们试图在前人工作的基础上把这个新指标引入到我国的水质监测工作中去,并试制了相应的简易的专用仪器。

我们以苏州河水为试样,用回归分析法研究了 $A_{253.7}$ (253.7 毫微米的吸光度)与 COD_{Cr} (重铬酸钾法测 COD), BOD_5 (五日生化耗氧量)和 TOC 之间的相关关系,并对标准浊度溶液的配制及悬浊物质对紫外吸光度的影响进行了一些试验。

二、实验部分

$A_{253.7}$ 与 BOD_5 , COD_{Cr} 和 TOC 的相关关系

1. 实验仪器

(1) 5815-C 有机污染监测仪(英 Tiusley 公司 1976 年产品)。仪器基本原理是利用紫外—可见两个波长的吸光度之差来测定水中有机污染物的含量,以消除废水中悬浊物质的影响。

(2) TOC-1 总有机碳分析仪(附红外线气体分析仪及台式自动平衡记录仪,上海第二分析仪器厂 1978 年试制)。

2. 实验方法

每一水样同时测定其 $A_{253.7}$, BOD_5 , COD_{Cr} 和 TOC 值,然后把相应的 $A_{253.7}$ — BOD_5 , $A_{253.7}$ — COD_{Cr} 和 $A_{253.7}$ —TOC 的一系

表 1 苏州河水的 $A_{253.7}$ 及 COD_{Cr} 值

试样编号	$A_{253.7}$	COD_{Cr}
1	1.00	167.28
2	0.97	170.97
3	0.63	97.18
4	0.28	33.21
5	0.29	38.61
6	0.28	38.61
7	0.65	109.47
8	1.10	196.80
9	0.24	31.96
10	0.25	31.96
11	0.25	34.44
12	0.62	104.55
13	0.64	97.50
14	0.98	172.31
15	0.31	36.90
16	0.85	137.50
17	1.03	161.25
18	0.36	53.75
19	0.32	38.75
20	0.34	36.60
21	0.34	46.36

表 2 苏州河水的 $A_{253.7}$ 及 BOD_5 值

试样编号	$A_{253.7}$	BOD_5
1	1.00	68.40
2	0.97	67.40
3	0.63	37.45
4	0.28	7.80
5	0.29	8.25
6	0.28	7.80
7	0.65	42.00
8	0.25	6.90
9	0.25	7.73
10	0.31	10.80
11	0.31	12.23
12	0.36	11.80
13	0.32	8.90
14	0.34	7.20
15	0.24	7.13

列数据进行回归分析。

测 $A_{253.7}$ 用 5815-C 有机污染监测仪,测 TOC 用 TOC-1 总有机碳分析仪, BOD_5 及 COD_{Cr} 采用传统的测定方法。除 $A_{253.7}$ 值外,其它监测指标的单位均为毫克/升, $A_{253.7}$ 的

表3 苏州河水的 $A_{253.7}$ 及 TOC 值

试样编号	$A_{253.7}$	TOC
1	0.36	16.50
2	1.00	44.25
3	1.04	46.50
4	0.99	47.00
5	0.90	40.00
6	0.32	12.25
7	0.29	10.00
8	0.34	11.25
9	0.84	41.75
10	0.85	35.75

测定使用 1 厘米液槽。

3. 数据分析

苏州河浙江路桥段河水水质测定 (取样

日期为 2 月 25、27、28 日,在水面下 50 厘米处取样)。苏州河水的 $A_{253.7}$ - COD_{Cr} , $A_{253.7}$ - BOD_5 和 $A_{253.7}$ -TOC 的相应数据见表 1、2、3。

根据表 1、2、3 所做的散点图(图略)可看出苏州河水的 $A_{253.7}$ - COD_{Cr} , $A_{253.7}$ - BOD_5 及 $A_{253.7}$ -TOC 的变量间大致呈线性关系,因此考虑用一元回归直线方程的数学模型来表示两变量之间的关系: $\hat{Y} = bx + a$

其中 x 即 $A_{253.7}$ 值, x 为自变量, \hat{Y} 为 COD_{Cr} 或 BOD_5 或 TOC 的 n 次测量的平均值, Y 为因变量, b 为回归直线的斜率, a 为回归直线的截距。表 1、2、3 的数据经过回归分析(计算过程略),结果见表 4。

表4 苏州河水*的回归分析

(79 年 2 月)

项 目	试样数	回 归 方 程	相 关 系数**	最 大 值	最 小 值	平 均 值	标准剩余差 S^{***}	显著性水平 α^{***}
$A_{253.7}$ - COD_{Cr}	21	$COD_{Cr} = 188.01A - 17.65$	0.99	$A = 1.11$ $COD_{Cr} = 170.79$	$A = 0.24$ $COD_{Cr} = 31.96$	$A = 0.59$ $COD_{Cr} = 87.43$	4.92	$\alpha = 0.05$
$A_{253.7}$ - BOD_5	15	$BOD_5 = 84.87A - 15.63$	0.99	$A = 1.11$ $BOD_5 = 79.05$	$A = 0.24$ $BOD_5 = 6.90$	$A = 0.43$ $BOD_5 = 21.04$	2.61	
$A_{253.7}$ -TOC	10	$TOC = 49.13A - 3.52$	0.99	$A = 1.04$ $TOC = 47.00$	$A = 0.24$ $TOC = 10.00$	$A = 0.69$ $TOC = 30.53$	3.16	$\alpha = 0.05$

* 水样未经过滤

** 相关系数——描述二个变量线性关系密切程度的数量指标,其绝对值在 0 和 1 之间,其绝对值愈接近 1 则 x 与 Y 间线性关系愈好,如近于 0 则可认为 x 与 Y 无线性关系。

*** 标准剩余差 S ——用以衡量实测值(随机因素)离回归方程求得的 Y 的平均值波动的大小,它是预报的精确度的标志, S 愈小预报的精度愈高。

显著性水平 α ——如 α 为 0.05 则指预报错的可能性是 5%,可信概率为 $1 - \alpha = 95\%$ 。

随机变量服从于正态分布,根据正态分布的性质对于固定的 x 、 Y 的测得值是以 \hat{Y} 为中心而对称分布的,愈近 \hat{Y} 的地方出现的机率愈大,落在 $\hat{Y} \pm 2S$ 的区间约占 95%,即在测定时全部可能出现的 Y 值中约有 95% 的测得值在 $\hat{Y} = bx + a \pm 2S$ 的范围内。一般工业生产上取的显著水平为 $\pm 2S$ 。

我们对上述回归方程进行了实样检验,即以测得的 $A_{253.7}$ 值代入有关回归方程,求出相应的 COD_{Cr} , BOD_5 , TOC 值,再与实测值进行比较,求得的绝对偏差大都在 $\pm 2S$ 的范围(见表 5、6、7)。

求得 $A_{253.7}$ - COD 回归方程的 $A_{253.7}$ 最小值为 0.24,所以当 $A_{253.7} < 0.24$ 时偏差较大。因回归方程的适用范围一般仅限于原来数据的变动范围,不能任意外推,异常现象可能由于河水有机组分的改变所致。据文献报导^[9], COD_{Cr} 测定的精度一般为 10% 左右,我们测定的相对偏差若以 $A_{253.7} > 0.24$ 计算则为 11.4%。 BOD_5 测定的精度一般为 $\pm 30\%$ 左右。 TOC 测定的精度在低范围时是 $\pm 60\%$,而在高范围时一般为 $\pm 12.5\%$ 左右。文献报道^[7],当 TOC 测定的含量范围是 4.3—9.7 毫克/升时,其标准剩余差 $S = \pm 1.23$ 毫

表 5 $A_{253.7}$ — COD_{Cr} 回归方程的实样检验

$COD_{Cr} = 188.01A_{253.7} - 17.65 \quad S = 4.92$ 毫克/升

试样编号	$A_{253.7}$ 测定值	COD_{Cr} 测定值	COD_{Cr} 计算值	绝对偏差	相对偏差	备注
1	0.36	43.66	49.13	5.47	12%	} A 值 <0.24
2	0.37	50.74	51.95	1.21	2.4%	
3	0.43	74.34	63.80	10.52	14%	
4	0.23	22.42	24.68	2.26	10%	
5	0.27	29.00	33.14	4.14	14%	
6	0.36	42.28	50.07	7.79	18%	
7	0.70	103.84	114.97	11.13	11%	
8	0.70	102.66	114.03	11.37	11%	
9	0.71	105.02	115.91	10.89	10%	
10	0.19	22.86	18.09	4.77	21%	
11	0.18	36.83	16.21	20.62	56%	
12	0.22	35.56	22.79	12.77	36%	
13	0.19	43.18	17.15	26.03	60%	
14	0.18	38.10	16.21	21.89	57%	
15	0.19	44.45	17.15	27.30	61%	

表 7 $A_{253.7}$ — TOC 回归方程的实样检验

$TOC = 49.13A_{253.7} - 3.52 \quad S = 3.16$ 毫克/升

试样编号	$A_{253.7}$ 测定值	TOC 测定值	TOC 计算值	绝对偏差	相对偏差	备注
1	0.36	16.0	13.9	2.1	13%	} $A < 0.24$
2	0.37	20.5	14.7	5.8	28%	
3	0.43	31.5	17.8	13.7	43%	
4	0.23	18.0	7.5	10.5	58%	
5	0.27	16.0	9.7	6.3	39%	
6	0.36	17.0	14.2	2.8	16%	
7	0.71	40.0	31.1	8.9	22%	
8	0.70	28.0	30.9	2.9	10%	
9	0.71	36.5	31.4	5.1	14%	
10	0.19	12.5	5.8	6.7	54%	
11	0.18	11.5	5.3	6.2	54%	
12	0.22	16.0	7.0	9.0	56%	
13	0.19	11.0	5.6	5.4	49%	
14	0.18	12.0	5.3	6.7	56%	
15	0.19	9.5	5.6	3.9	41%	

表 6 $A_{253.7}$ — BOD_5 回归方程的实样检验

$BOD_5 = 84.87A - 15.63 \quad S = 2.61$ 毫克/升

试样编号	$A_{253.7}$ 测定值	BOD_5 测定值	BOD_5 计算值	绝对偏差	相对偏差	备注	
1	0.36	10.00	14.49	4.49	45%	} $A < 0.24$	
2	0.37	7.10	15.77	8.67	100%		异常现象
3	0.43	20.05	20.86	0.81	4.0%		
4	0.77	54.45	49.30	5.15	9.5%		
5	0.71	50.80	49.30	1.50	2.9%		
6	0.71	48.00	44.63	3.37	7.0%		
7	0.23	6.5	3.89	2.66	41%		
8	0.27	10.65	7.28	3.37	32%		
9	0.36	14.93	14.92	0.01	0.07%		
10	0.71	44.75	44.63	0.12	0.27%		
11	0.70	44.20	43.78	0.42	0.95%		
12	0.71	43.00	44.63	1.43	3.3%		
13	0.19	5.6	0.50	5.10	91%		
14	0.18	5.6	0.35	5.25	94%		
15	0.22	9.05	3.04	6.01	66%		
16	0.19	5.5	0.50	5.00	91%		
17	0.18	6.15	0.35	5.80	94%		
18	0.19	7.70	0.50	7.20	93%		

COD_{Cr} , $A_{253.7}$ — BOD_5 , $A_{253.7}$ — TOC 回归方程的实样检验的绝对偏差大部分在 $\pm 2S$ 左右(当含量小时相对偏差就较大)。其相对偏差与文献[9]所报道的范围相差不多,说明上述回归方程的模型还是符合得较好的。在测定苏州河水的有机污染时,以 $A_{253.7}$ 值预报或代替 COD_{Cr} 、 BOD_5 及 TOC 值是完全有可能的,而测定 $A_{253.7}$ 值比其它三个指标的方法更为简单、经济及快速。

三、讨 论

(一) 紫外吸收值除了可通过回归分析求得与 COD 、 BOD 、 TOC 的相关关系以预报 COD 、 BOD 、 TOC 值外,更重要的是它可作为独立的监测水质有机污染的新指标。因任何测定方法都有其局限性,都是相对的。 BOD 的氧化率只有 50% 左右, COD 的氧化率是 50—90%, TOC 与 TOD 是燃烧氧化,其氧化条件离自然界的氧化条件相差很远,且至今未解决各种不同测定器的标准化问题。所以我们认为就简便、快速、经济以及连续自动监测等方面考虑,紫外吸光度比 BOD 、 COD 、 TOC 、 TOD 更为优越。紫外吸光度作为评

克/升,当显著水平 $\alpha = 0.05$ 时,其相对偏差为 25—57% 左右。我们的测定即使在 $A_{253.7} < 0.24$ 时相对偏差也小于 60%。

从上述数据看来,苏州河水的 $A_{253.7}$ —

价水质有机污染的新指标应该获得广泛的应用。

(二) 紫外吸收不能检测所有的有机物, 饱和的有机物如葡萄糖、简单的脂肪酸、醇及简单的氨基酸等, 紫外吸收很少或没有吸收。此外, $A_{253.7}$ 所测定的是在该波长有吸收的各种有机物吸光度的总和。当有机物成分改变时, 由于不同的有机物的克分子吸光系数的差别必然影响 $A_{253.7}$ 值, 所求得的相关关系及回归方程因污染源而异, 不能普遍适用, 需要根据具体的场合作出相应的回归方程。

(三) 从实验得知, 当 Formazin 有机浊度大于 10 T. U. 时, 对紫外吸收则有影响。在生产实践中, 一般有机污染严重的废水往往是悬浊固体中的有机成分较高, 这给仪器的使用带来一定的局限性。因此, 如何消除有机 SS 的干扰, 在试制中改进仪器设备也是一个重要的问题。

(四) 回归分析需长期积累资料, 所测试样数愈多其结果就愈准确。我们今后还需做长期细致的测定工作, 以便探讨紫外吸光度与其它各有机污染指标间的关系。

参 考 文 献

- [1] Hoather, R. C., *Proc. Soc. Wat. Treat. Exam.*, **2**, 9—19 (1953).
- [2] 半谷高久, 水质汚濁防止に関する研究経過報告書, 141—149(1963)。
- [3] 小倉紀雄, 日本化学雑誌 **56**, 1282 (1965).
- [4] Bramer, H. C. *et al.*, *Wat. Sewage, Wks.*, **113**, 275 (1966).
- [5] Forster, P. *et al.*, *Water. Res.*, **5**, 19—27(1971).
- [6] Dobbs, R. A. *et al.*, *Water Res.*, **6**, 1173(1972).
- [7] Mattson, J. S. *et al.*, *Limnol. Oceanogr.*, **19**, 530—535 (1974).
- [8] Miroslav Mikva, *Water Research*, **9**, 587 (1975)
- [9] Central Southern Branch, *Water Pollution Control*, **75**, 47 (1976).
- [10] 建筑技术通讯——给水排水, 3(1976).
- [11] Götz, R., *Chem. Ing. Tech. (DEU)*, **49**, 823 (1977).

筛选抗氯、吸氯植物的研究*

王 焕 校 吴 玉 树

(云南大学生物系)

许多植物都能吸收空气中的有毒物质, 减少污染物的含量, 从而起到净化大气、保护环境的作用。因此, 造林绿化净化大气是当前保护环境的一项重要措施。

我们以昆明电化厂为对象, 针对该厂受到氯和氯化氢气体污染, 在污染区进行实地调查、对比栽种试验和人工熏蒸氯气等方法筛选抗氯、吸氯植物, 并在此基础上测定叶片汁液 pH 值的高低, 进一步验证植物抗氯性的强弱。经过二年多的多次重复试验, 已初步筛选出一批抗性强、吸氯量高的植物, 可供在氯和氯化氢气体污染的地区造林绿化用。本文最后提出了在不同污染区造林绿化树种

配置方案, 以供参考。

试 验 方 法

本试验主要分两部分: 第一评定植物抗氯性的强弱; 第二评定净化氯气的效应。

一、评定抗氯性强弱采用以下四种方法

1. 污染区调查: 调查厂区及其附近的三个不同距离点共 30 种植物在受氯和氯化氢气体污染的条件下, 叶片的受害症状。根据受害程度(与对照区比较)划分为四个抗性等级。

* 本课题在曲仲湘教授领导下进行