

表6 固体样品中铬(III)和铬(VI)测定结果

样品	铬(III), 微克			铬(VI), 微克			样品含量	
	加入量	测得量	回收率, %	加入量	测得量	回收率, %	铬(III)	铬(VI)
1号铬渣	—	0.024		—	0.24		0.048%	0.49%
	0.1	0.12	96	0.1	0.35	110		
2号铬渣	—	0.024		—	0.274		0.048%	0.55%
	0.1	0.148	124	0.1	0.373	99		
狐狸毛	—	0.063		—	<0.005		4.2ppm	未检出
	0.1	0.17	107	0.1	0.083	83		

参 考 文 献

- [ 1 ] Shigamatsu, T. *et al.*, *Bull. Inst. Chem. Res.*, Kyoto Univ., **55**, 429 (1977).  
 [ 2 ] 松尾力等, *分析化学(日)*, **24**, 723(1975).  
 [ 3 ] G. J. de Jong *et al.*, *Anal. Chim. Acta*, **98**, 243 (1978).  
 [ 4 ] 俞穆清等, *环境科学*, **1**, 20(1979).  
 [ 5 ] 大崎進等, *分析化学(日)*, **25**, 358(1976).  
 [ 6 ] Schroeder, D. D. *et al.*, *Water, Air and Soil Pollution*, **4**, 355 (1975).  
 [ 7 ] Schendrikar, A. D. *et al.*, *Anal. Chim. Acta*, **72**, 91 (1974).

## T河污染的生物学监测

高 纬 谢凤君 王大薇 赵幼一

(北京市环境保护监测站)

T河位于某地河湖的下游,全长20公里。上游河段在1站处已受到严重污染,又接纳了排入该地区的生活污水60%和工业废水40%。水呈灰褐色而且发臭,已失去自然河道的性质,成为一条排污河道。

T河污染的生物学监测自1976—1978年共进行了三年,为较客观地反映污染情况,我们进行了多项目的综合调查工作。调查项目包括底栖动物、藻类、微生物(包括细菌总数、大肠菌群数、真菌、生物膜等)。本文为1978年监测结果。

### 工 作 方 法

一年三次调查,分别于五月、七月、九月进行。五月为枯水期,九月为丰水期。因1978年雨季到得早,河水受雨水影响大,于

七月份增加一次调查。除对底栖动物、藻类、微生物进行调查外,同时测定水的温度、酸碱度、透明度、溶解氧(DO)、生化耗氧量(BOD)等。采样站设置见表1。

底栖动物定量采样是用1/40平方米改良彼得生采泥器每站取样2次,筛洗后放白瓷盘内挑出底栖动物,用8%福尔马林液固定。然后进行鉴定、计数,推算每平方米的数量。定性采样是用拖网随机取样。底栖藻类定量采样是刮取河床表层稀泥100毫升,用5毫升福尔马林固定,双层滤纸过滤,称1克泥用蒸馏水稀释至100毫升,用0.1毫升计数框计数,再推算每克泥中藻类数量。定性是刮取水中石块、树枝或其它天然基质上的附着藻类。微生物采样是用灭过菌的广口瓶在远离岸边或近河中心处,取表层10—15厘米

表 1 采样站设置

采样站编号	距离(公里)	环境特点
1	0	T河起点, 接纳了护城河及某地区生活污水, 工业废水, 河岸垃圾成堆
2	7	上游汇入热电厂大量循环水, 水温略高(可从七、九月份看出)
3	8	污水厂污水及未经处理的污水皆由此流入T河, 生活废水、工业废水各占一半
4	10.5	生物制品厂废水流入(含大量消毒剂、洗涤剂)
5	14.5	上游有某农药厂废水排入
6	16	77年测含盐量及电导为全河最高点
7	20	两岸居民稠密, 岸上有厕所、垃圾, 某县城工业废水及生活污水排入
0-1		某湖入水口, 为清洁水体(对照)
0-2		某湖出水口, 为清洁水体(对照)

深处水, 带回当天进行培养。

## 调查结果

### 一、水蚯蚓的分布与污染的关系

由于河水污染严重, T河失去了天然河道的性质, 除1站底栖动物种类稍多之外, 其它各站只有耐污的水蚯蚓, 已无其它大型生物。调查结果见表2。

枯水期: 1站虽为上游站, 但两岸居民稠密, 垃圾成堆, 河水污染严重。水蚯蚓密度高达73728条/平方米, 而1976年为5100—9600条/平方米, 1977年为15264条/平方米。优势种为霍甫水丝蚓 (*Limnodrilus hoffmeisteri*)、奥特开水丝蚓 (*L. udekemianus*) 及苏氏尾鳃蚓 (*Branchiura sowerbyi*), 其它有少量的正颤蚓 (*Tubifex tubifex*), 巨毛水丝蚓

表 2 T河 1977—1978 年水蚯蚓调查结果

采样站	时间	五月				七月					九月				
		T°C	pH	DO	水蚯蚓个/m <sup>2</sup>	T°C	pH	DO	BOD <sub>5</sub>	水蚯蚓个/m <sup>2</sup>	T°C	pH	DO	BOD <sub>5</sub>	水蚯蚓个/m <sup>2</sup>
1	77	26.5	6.5	3.6	15264	—	—	—	—	—	19	6.0	3.4	—	14120
	78	18	6	3	73728	29	6	1.4	—	21.020	25	6.5	3.4	—	22600
2	77	25.5	6.5	1.9	5600	>30	6.4	—	—	7360	23	6.5	1.4	—	540
	78	24	6.5	4	5040	32	6	1.6	7.04	3280	32	6.5	1.2	5.95	6280
3	77	24.5	7.0	5.5	6560	>30	7.0	—	—	5600	24	6.5	3.0	—	4480
	78	24	6.5	4.2	106000	29	7	0.2	39.2	32400	29	6.5	1.9	—	73600
4	77	25.0	6.0	4.15	300	>30	6.4	—	—	100	25	6.5	1.5	—	12320
	78	25.5	6	1.2	80	28	8	0	22.85	160	30	6.5	1.0	15.23	12040
5	77	24.5	6.5	7.2	140	>30	6.4	—	—	180	27	6.5	3.8	—	740
	78	27	7	4.2	0	32	7	3	29.4	0	28	6.5	5.8	27.2	0
6	77	25	6.0	5.4	130	>30	6.4	—	—	5300	26	6.5	3.0	—	40
	78	28	7	1.3	0	33	7	0.3	12.34	160	28.5	6.5	1.2	21.88	10160
7	77	25	6.0	6.6	600	>30	6.4	—	—	3180	26	6.5	2.8	—	100
	78	23	6	3.9	40	33	7	5	—	280	30	6.5	4.8	—	12000
0-1	77	20	6.5	8.9	140	—	—	—	—	160	18	6.5	5.8	—	140
	78	—	—	—	1200	31	6.5	—	—	160	20	6.5	6.0	1.26	320
0-2	77	20.5	6.0	9	0	—	—	—	—	20	18	6.5	5.8	—	0
	78	—	—	—	0	—	—	—	—	40	20	6.0	6.0	—	360

(*L. silvani*) 及瑞士水丝蚓 (*L. helveticus*) 等. 这说明 1 站有机污染有逐年增加的趋势. 由于某湖污染较轻的水汇入而使下游 2 站的水质明显好转, 出现螺类、水生昆虫等. 但由于热电厂循环水的影响, 2 站的水质不稳定. 水蚯蚓数量 5040 条/平方米 (1976 年 5606 条/平方米, 1977 年 51200—64000 条/平方米, 优势种为霍甫水丝蚓), 其它为耐中污的扁卷螺 (*Segmentina nitidella*) 及椎实螺 (*Radix auricularia plicatula*), 此外还有少量水生昆虫. 3 站由于汇入污水处理场未经处理的大量工业废水和生活污水, 水质急剧恶化. 水蚯蚓达 106,000 条/平方米, 为各采样站的最高峰 (见图 1). 水色灰褐发臭, 底泥黑色恶臭. 4 站溶解氧低至 1.2ppm, 水蚯蚓骤然下降为 80 条/平方米. 原因是此处无曝气条件, 底泥厌氧发酵产生硫化氢、沼气、二氧化碳等抑制生物生长以及汇入含有大量消毒剂的生物制品

厂废水所致. 5 站水蚯蚓绝迹, 因农药厂废水汇入, 水面出现大量白色泡沫. 6 站仍无水蚯蚓; 7 站附近又有工业废水及生活污水排入, 水蚯蚓为 40 条/平方米.

丰水期: 污染趋势与枯水期同. 因雨季水量大, 污染减轻, 各点水质有不同程度好转, 但 5 站水质仍差, 6 站、7 站有明显好转 (图 1).

## 二、藻类的群落组成与污染的关系

### 1. 各站藻类的种类数及个体数量与污染的关系

各站每次采集中藻类的种类数及每克泥中藻数总个数见表 3.

由表可见, 各站种类及数量都低于对照点, 藻类生长受到不同程度的抑制. 全河 2 站受抑制较小, 水质较好. 5 站受抑制最大, 其次是 3 站, 显然与水质污染有关.

### 2. 各站藻类的组成与污染的关系

各站藻类相的特征因水质污染而异. 0—1 站为对照点, 藻类种类丰富, 主要为硅藻、寡污种脆杆藻属的一种 *F. construens* var. *venter* 为优势种. 其它一些寡污种如: 羽纹脆杆藻 (*F. pinnata*), 短缝硅藻 (*Eunotia*) 肿胀桥穹藻 (*Cymbella tumida*), 扭曲小环藻 (*Cyclotella comta*) 等也少量出现. 并出现一些中污带种类如等片硅

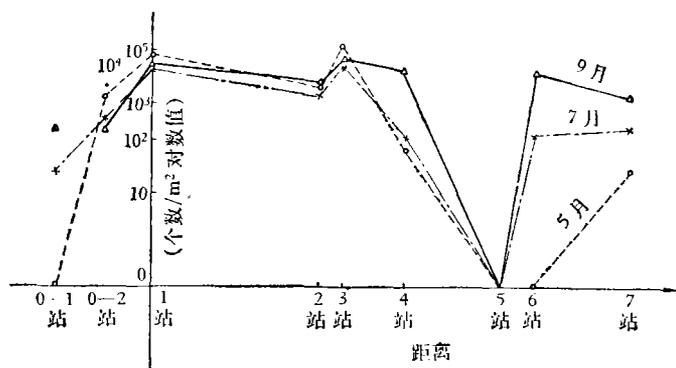


图 1 1978 年 T 河各采样站水蚯蚓数量分布曲线图

表 3 1978 年 T 河藻类种类数及个体数量调查结果

种类数及个体数量 采样时间	采样站	0—1	1	2	3	4	5	6	7
五月		55 种 171 万个/ 克泥	—	41 种 54.3 万个/ 克泥	18 种 12.5 万个/ 克泥	26 种 31 万个/ 克泥	6 种 4 万个/ 克泥	23 种 96 万个/ 克泥	15 种 18 万个/ 克泥
七月		51 种 310 万个/ 克泥	26 种 27.7 万个/ 克泥	39 种 49 万个/ 克泥	7 种 2.5 万个/ 克泥	33 种 28 万个/ 克泥	24 种 28.7 万个/ 克泥	43 种 252 万个/ 克泥	41 种 116 万个/ 克泥
九月		54 种 653 万个/ 克泥	32 种 416 万个/ 克泥	40 种 111 万个/ 克泥	27 种 23 万个/ 克泥	21 种 45 万个/ 克泥	5 种 7 万个/ 克泥	25 种 107 万个/ 克泥	20 47 万个/ 克泥

表 4 1978 年 T 河藻类优势种比例调查结果

优势种 比例(%)	采样站	0-1			1			2			3		
		5月	7月	9月	5月	7月	9月	5月	7月	9月	5月	7月	9月
<i>Fragilaria construens</i> var. <i>venter</i> 硅藻、脆杆藻	寡污种	17	24	38	—	1	0.2	2	2	0.6	0	0	1.5
<i>Nitzschia. palea</i> 谷皮菱形硅藻	耐污种	0	0.5	0	—	45	23	23	20	10	32	33	15
<i>Oscillatoria</i> 蓝藻, 颤藻属	耐污	0	0	0	—	8	10.6	3	24	65	3	0	4

优势种 比例(%)	采样站	4			5			6			7		
		5月	7月	9月	5月	7月	9月	5月	7月	9月	5月	7月	9月
<i>Fragilaria construens</i> var. <i>venter</i> 硅藻、脆杆藻	寡污种	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
<i>Nitzschia. Palea</i> 谷皮菱形硅藻	耐污种	40	20	21	39	43	14	33	43	28	50	40	26
<i>Oscillatoria</i> 蓝藻, 颤藻属	耐污	3	1	27	11	4	24	12	6	17	1.8	5.8	64

藻一变种 (*Diatoma vulgare* var. *productum*) 等, 代表了轻污染水体的藻类相。

T 河受水质污染的影响, 藻类生长受抑制, 除 2 站外各站藻类种类贫乏, 硅藻菱形藻属大量出现。耐污种谷皮菱形藻 (*N. palea*) 为优势种, 有随污染严重比例升高的趋势。蓝藻中大量出现的是喜生活在有机质丰富水中的颤藻。1 站和 3 站可见大量硫细菌, 草履虫, 无色鞭毛虫等。4 站、5 站、6 站有裸藻出现。未见寡污种 *F. construens* var. *venter*, 代表了污染水体的藻类相。

2 站除可见少量寡污种 *F. construens* var. *venter* 外, 优势种为耐污种桩状菱形藻, 附生种多为中污带种类针杆藻 (*Synedra ulna*), 弯楔藻 (*Rhoicosphaenia curvata*) 等, 代表了

中污染水体的藻类相。各点优势种的种类及在各站占的百分比数见表 4。

表 5 1978 年 T 河细菌调查结果

细菌总数 万个/毫升	时间		
	五月	七月	九月
1	9250	8500	190
2	4700	7600	895
3	6400	9000	2205
4	950	4100	745
5	4250	5400	7585
6	3200	1115	1200
7	6150	1200	115
0-1	0.06	0.09	1.4

### 三、微生物监测结果

#### 1. 细菌及真菌总数

从表 5 可看出枯水期(5月)全流程细菌总数均高,其中1站、3站最高。5站1977年受抑制较低,1978年未见受抑制。2站细菌总数也比1977年同期高,是受木材厂酵母车间废水排入及热电厂大循环水的影响。只有4站是全流程最低点。细菌总数反映出T河受严重的有机污染。丰水期(9月)1站、2站、7站的水质有明显好转,其它各采样站也有不同程度的好转。但5站变化小,细菌总数仍高。

真菌从表 6 可见 5 月、7 月、9 月三次结果,1 站、3 站、5 站真菌总数均较高,2 站较低(5 月份高,7—9 月份低),对照点为 0 或 1。优势真菌为黑根霉及木霉,它们在腐烂的有机物及朽木上均可生长。国外在评价河流污染中也用真菌作为划分污染河段的标准之一。在 T 河的调查中,我们作了真菌调查,表现出与细菌总数一致的规律性,工作尚有待深入,以找出污染水体的指示真菌及真菌指示河流污染的规律性。

#### 2. 生物膜

9 月份(丰水期)生物膜发育在各站普遍好,而 6 月、7 月除 5 站外,其它各站均较差。

表 6 1978 年 T 河真菌调查结果

结果 采样站	五月		七月		九月				
	真菌总数 (个/毫升)	优势真菌		真菌总数 (个/毫升)	优势真菌		真菌总数 (个/毫升)	优势真菌	
		木霉	黑根霉		木霉	黑根霉		木霉	黑根霉
1	22	1	6	6	2	1	5	0	2
2	15	0	3	2	1	1	4	0	0
3	16	1	8	11	2	1	9	5	3
4	13	3	4	4	1	1	7	3	3
5	10	1	3	2	1	1	13	2	8
6	20	1	3	3	0	1	6	1	2
7	7	1	1	19	5	2	5	1	2
0-1	0	0	0	0	0	0	1	0	1

说明枯水期水质污染严重及气温高均可抑制生物膜的发育。其中 1 站、3 站、5 站 9 月份生物膜发育较其它各站为好,其组成以丝状菌(球衣菌及贝氏硫细菌)、细菌、固着纤毛虫(耐污性强)为主。说明这几个点水质较其它点污严重。当水质污染较轻时(如其它各点)则生物膜组成常以固着纤毛虫为主,丝状菌次之。2 站及对照点无生物膜。5 站在前二年因农药废水抑制,采不到生物膜,而 1978 年 6 月及 9 月生物膜发育均好,说明水质有所改善。

#### 四、BOD<sub>5</sub> 与污染的关系

日本津田松苗将生物学水质划分与有机污染物浓度的关系用 BOD<sub>5</sub> 表示:

$\beta$ -寡污带: 1ppm 以下

$\alpha$ -寡污带: 1—2.5ppm

$\beta$ -中污带: 2.5—5ppm

$\alpha$ -中污带: 5—10ppm

$\beta$ -多污带: 10—50ppm

$\alpha$ -多污带: 50ppm 以上

按上标准,各采样站可划分如下污染带:

采样站编号	BOD <sub>5</sub> 值	所属污染带
0-1	1.26	寡污带
1	—	—
2	7.04	$\alpha$ -中污带
3	39.2	$\beta$ -多污带
4	22.85	$\beta$ -多污带
5	29.4	$\beta$ -多污带
6	12.34	$\beta$ -多污带
7	—	—

1 站及 7 站未测 BOD<sub>5</sub>, 全河除对照点外以 2 站 BOD<sub>5</sub> 最低, 3 站、5 站最高, 与生物相的调查一致。所划分的污染带除 2 站为  $\alpha$ -中污带外, 其它各站均为  $\beta$ -多污带, 与藻类相的调查相符, 与底栖动物、微生物的调查大致相符, 在某些采样站有出入。BOD<sub>5</sub> 只能表示有机污染的大小, 未能表示毒污染的影响。T 河水质复杂, 城市生活污水与工业废水各占一半, 在评价水质污染时宜用多项标准, 综

合评价,以接近污染的实际情况,单项标准往往与污染的实际情况有出入。

### 五、用数学公式说明T河的污染

#### 1. 用多样性指数说明污染

近年来有不少人用大型无脊椎动物种类多样性指数来表示污染状况。因为在污染情况下,不耐污的种类被淘汰,剩下少数耐污种类大量繁殖,因此在清洁水体中生物种类多、数量少;而在污染水体中生物种类少、数量则较高。根据此原理用多样性指数表示污染的程度和变化情况。

$$\bar{d} = - \sum_i^s \left( \frac{n_i}{n} \right) \lg_2 \left( \frac{n_i}{n} \right);$$

$\bar{d}$ ——多样性指数;

$s$ ——样品中的生物种类数;

$n$ ——单位面积各种样品的总个数;

$n_i$ ——单位面积样品中第  $i$  种的个体数  
( $i = 1, 2, 3, \dots, s$ ).

其中,  $\bar{d}$  值可以是 0—任何正数,  $\bar{d}$  值与污染的关系为  $\bar{d} < 1.0$  为重污染;  $\bar{d} = 1.0-3.0$  为中度污染;  $\bar{d} > 3.0$  为未污染或污染已消除。用上公式计算结果,枯水期各采样站的多样性指数为:

1站:0.331; 5站: 0; 2站: 0.369; 6站: 0; 3站:0.047; 7站:0; 4站: 0; 0-1站: 3.896。

各采样站除对照点0-1站外皆为重污染。各站污染程度的顺序为: 5站(0)=6站(0)=4站(0)=7站(0) > 3站(0.047) > 1站(0.33) > 2站(0.369) > 0-1站(3.896)。

丰水期多样性指数: 1站: 0.092; 5站: 0; 2站: 0.262; 6站: 0.169; 3站: 0; 7站: 0; 4站: 0; 0-1站: 1.408。

丰水期多样性指数说明除 0-1 站外各采样站也为重污染,污染程度的顺序为: 5站(0)=7站(0)=4站(0)=3站(0) > 1站(0.092) > 6站(0.169) > 2站(0.262) > 0-1站(1.408)。

以上说明,此多样性指数公式用在T河尚不理想,2站原为中度污染但被划为重污

染,仍需与生态调查结果对比来说明河流污染的实际情况。

3. 用硅藻类生物指数(日本渡边仁治1961—1962)比较各采样站的污染程度:

$$I = \frac{2A + B - 2C}{A + B - C} \times 100$$

式中,  $I$ ——生物指数;  $A$ ——不耐污种类;  $B$ ——对有机污染无所谓种类;  $C$ ——污染地独有的种类数。

计算结果: 1站: 75; 5站: 0; 2站: 93; 6站: 71; 3站: 77; 7站: 85; 4站: 66; 0-1站: 140。

生物指数顺序如下: 2站 > 7站 > 3站 > 1站 > 6站 > 4站 > 5站。

0-1站最高,2站次高,5站最低。能大致反映各站污染程度的高低,但个别采样站有出入。

## 总 结

1. T河已成为一条排污河道,以2站为界,下游严重污染,沿途污染源不断增加,流程又短,无自然净化能力。三年调查结果表明T河污染情况无明显改变,且某些站污染有逐年增加的趋势,如5站至6站1977年枯水期尚有一定数量水蚯蚓,1978年枯水期则为无大型生物带,丰水期也只有少量水蚯蚓,全流程水质无明显改善。

2. 按生物种类多样性差异及指示生物,将T河划分为如下污染带(以枯水期为准):

采样站	所属污染带
1站	$\beta$ -多污带
2站	$\alpha$ -中污带
3站	$\alpha$ -多污带
4站	$\alpha$ -多污带
5站	毒污染无大型生物带
6站	毒污染无大型生物带
7站	$\alpha$ -多污带

3. T河今后的监测可缩减为2站、3站、5站、7站四个点,于丰水期、枯水期各取一次

样。监测项目也可缩减为底栖动物(调查无大型生物带的延长或缩短),微生物(细菌总数、生物膜),BOD, 三项。

4. 无脊椎动物多样性指数及硅藻生物指数等数学公式在T河使用均不理想,与污染的实际情况有差距,因此使用生物数学公式时仍需与生态调查结果对比,说明污染的变化情况。

#### 主要参考文献

[1] 日本生态学会环境問題専門委員会編, 環境と生物

指標 2, 1975 年。

- [2] 津田松苗、森下郁子著, 生物による水質調査法, 1974 年。
- [3] 陈义, 中国动物图谱, 环节动物, 1959 年。
- [4] 梁彦龄, 东北仙女虫类及颤蚓类(环节动物)的记录, 水生生物学集刊, 12, 14-25 (1962)。
- [5] Chen, Y. (陈义), *Taxonomy and faunal relations of The limnetic Oligochaeta of China*, Contr. Biol. Lab. Sci., China, Zool. Ser. 14, 109-123, (1940)。
- [6] 北京市卫生防疫站, 卫生防疫微生物检验规程, 1975。
- [7] G. 斯密士著, 工业真菌学纲要, 1964 年。
- [8] Ruth Patrick and Charles W. Reimer, *Diatoma of the United States*, 1966。

## 用 5[(5-氯-2-吡啶)偶氮]-2,4 二氨基甲苯 分光光度测定水和土壤中痕量钴

陈乐恬 曲长菱 洪水皆

(中国科学院环境化学研究所)

钴是生命所必需的微量元素之一, 有关比色测定钴的方法近年来已有评述<sup>[4]</sup>。

常用的试剂有亚硝基-R 盐<sup>[1]</sup>、PAR<sup>[2]</sup>、亚硝基-DMAP<sup>[3]</sup>、2,6 二氨基吡啶-3, 2-偶氮吡啶<sup>[4,5]</sup>。这些试剂的克分子消光系数均在  $10^4$  数量级。S. Shibata 等<sup>[6]</sup>曾于 1971 年提出应用 4[(5-氯-2-吡啶)偶氮]-1,3 二氨基苯测定钴, 由于此试剂极为灵敏, 其克分子消光系数可达  $1.13 \times 10^5$  升/克分子·厘米。本文作者之一曾于 1972 年应用此试剂测定水和维生素 B<sub>12</sub> 中痕量钴及微量钡。由于微量铁(III)有干扰, 1973 年 Shibata 又合成了一系列 PADAT 类试剂<sup>[7-9]</sup>, 因苯环中引入甲基, 可使该类试剂与铁的反应性减弱, 提高了选择性, 故可允许较大量铁存在下直接测定钴。本文报告 5[(5-氯-2-吡啶)偶氮]2,4-二氨基甲苯的合成及应用分光光度测定水和土壤样品中痕量钴。

### 实验部分

#### 一、试剂及仪器

5[(5-氯-2-吡啶)偶氮]2,4 二氨基甲苯(简称 5-Cl-PADAT)的合成: 由 5-氯-2 氨基-吡啶经重氮化后与二氨基甲苯偶联而成。

1. 亚硝酸正丁酯的制备: 24 克亚硝酸钠溶于 94 毫升水中, 然后加入由 28.6 克正丁醇、15.7 克浓硫酸和 6.3 毫升水配成的混合物, 保持反应混合物溶液在 5°C 以下。静置 1.5 小时, 分取上层澄清液, 以含有 0.25 克碳酸氢钠及 3.2 克氯化钠的 12.5 毫升水洗滌, 继用少许水洗, 最后用无水硫酸镁干燥。保存于冷暗处。

2. 重氮化: 0.5 克金属钠溶于 13 毫升无水乙醇中, 将 2.6 克(0.02 克分子)5-氯-2 氨基吡啶溶于 10 毫升无水乙醇, 并加入乙醇钠中, 混合物迴流 30 分钟, 然后将温度降至约