

的方法(图 1)校正流量计是不适宜的,建议采用下述方法:

1. 按实际采样状态(图 3)测定流量 Q 和流量计刻度 β_i 的关系曲线。校正时所用的采样管及内装的吸收液都必须同实际采样情况相同。

2. 作出 $Q = Q(\Delta p, \beta_i)$ 关系曲线。按图 8 装置,用旋钮调节 Δp 为各不同值,分别测出 Q 和 β_i 的关系曲线(图 9)。实际使用时,只要知道采样管的阻力 Δp 及浮子位置 β_i ,就可从相应的 $Q-\beta_i$ 曲线中读出 Q 。但此法必须在采样管后面按装一个压力计,野外采样不大方便。

3. 建议将采样机进气流程改为:流量计 $\rightarrow$ 采样管 $\rightarrow$ 抽气泵。由于此时流量 Q 不受采样管阻力 Δp 及电压波动的影响,因此,改

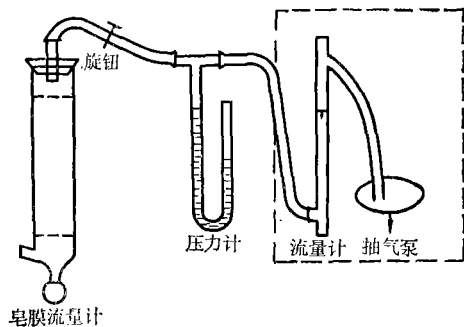


图 8 测定 $Q = Q(\Delta P, \beta_i)$ 曲线流程

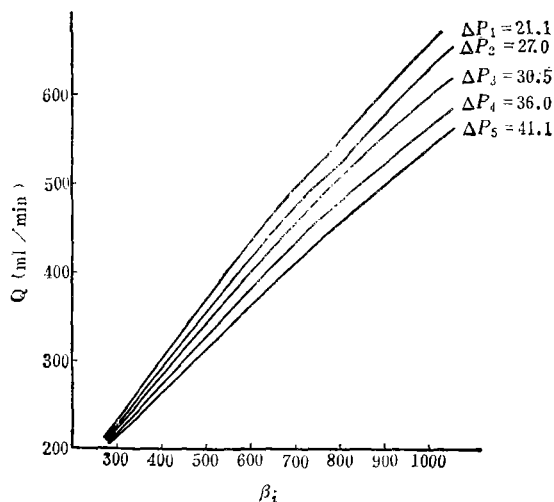


图 9 $Q = Q(\Delta P, \beta_i)$ 曲线

革后的大气采样机其流量校正就可以不必带采样管进行校正。我们最近将一台 GS-II 型采样机按本流程改进后,经实验测定,效果很好。

参 考 文 献

- [1] 中国医学科学院卫生研究所编,空气中有毒物质的测定方法,16—32页,人民卫生出版社,1980年。
- [2] 江苏省卫生防疫站,大气污染监测技术资料选编,145—153页,1977年。
- [3] 杨根生等,自动化仪表,5,23—28(1980)。
- [4] (苏) П. П. 克雷姆列夫斯基著,龚家彪译,流量计,417—422页,水利电力出版社,1958年。

湘江与珠江(广州段)河水中重金属的状态研究 及对水质监测与评价的一点意见

屈 翠 辉 赵 桂 久

(中国科学院地理研究所化学地理研究室)

地表水中的重金属主要以溶解态与悬浮态两种形式存在,它们的行为及对其水生生物的毒性各不相同。因此,在研究重金属污染时,不仅要掌握其总量,还要掌握其在溶液

中与悬浮物之间的配比关系。这样才能做出较为全面的评价,这也是掌握重金属迁移转化规律的一个途径。

研究元素在溶液与悬浮物之间配比的方法

法有两种,较精确的方法是分别测定过滤水样及留在滤纸上的残渣,较粗略的方法是对比未过滤与过滤水样的分析结果,其优点是简便易行。我们采用后一种方法进行研究,并探讨水质监测与评价中的问题。

一、基本情况

湘江与珠江(广州段)分别位于我国中亚热带和南亚热带,具有两种不同的水化学类型。

湘江水化学类型为 Ca^{2+} 和 Cl^{-} (按阿列金分类法), $\text{pH} = 7-8.0$, 总硬度(德国度)为 4-5 度,年平均含沙量为 0.102—0.173 公斤/立方米。

采样点包括上游比较清洁的对照点(广西兴安的湘江源头,湖南的老埠头),中游重污染区(衡阳、株洲、湘潭、长沙)以及下游(樟树港)。全长约 800 公里,共 12 个点,23 点次。

珠江广州段位于珠江下游潮感区内,受海潮影响,其水化学特点是含氯较一般淡水多,含氯度随潮水涨落变化很大,平均含沙量估计为 0.20—0.40 公斤/立方米, pH 值一般在 6.6—7.0 之间。

二、分析方法

水样采集后,立即加压或抽气过滤。滤膜是预先酸洗过的,孔径为 0.45 微米。过滤后立即按每公斤水样加入浓硝酸 1—1.5 毫升酸化保存。未过滤的水样用同样办法收集保存。

水样中的镉、铜、铅含量用岛津 AA640-13 型原子吸收分光光度计测定。锌含量用北京第二光学仪器厂生产的 Y-2 型火焰原子吸收分光光度计测定。

三、结果与讨论

通过上述方法,取得未过滤和过滤水样的水溶液中重金属的浓度两组数据。过滤水

样中的金属浓度代表溶解态的,它实际上包括游离的金属离子、与有机或无机配位体络合的金属以及吸附在有机胶体(直径小于 0.45 微米)上的金属。悬浮物中的重金属以下列五种不同的地球化学形态存在: 1. 吸附态; 2. 与碳酸盐结合; 3. 与氧化铁锰结合; 4. 与有机质结合; 5. 存在于矿物晶格中。未过滤水样被硝酸酸化后, pH 值从天然状态的中性或弱碱性变为 pH 小于 2 的强酸性。吸附态与碳酸盐结合的金属大量转入溶液,与有机物及氧化铁锰结合的金属也会有一定量的释放,只有矿物晶格中的金属保持不变。我们所测定的未过滤水样除了包括全部溶解态金属外,还包括一部分悬浮态的金属。

上述两组分析结果列于表 1 和表 2。

从表 1、表 2 可以看出,未过滤水样浓度与过滤水样浓度的差别都是显著的 (P 均小于 0.05)。仅有少数未过滤水样中的个别重

表 1 湘江未过滤水样与过滤水样重金属含量比较

重金属	样品数	未过滤样品浓度范围/均值 ($\mu\text{g/l}$)	已过滤样品浓度范围/均值 ($\mu\text{g/l}$)	两组数据差数显著性检验结果	
				t	p
镉	23	$\frac{0.1-15.0}{1.45}$	$\frac{0.1-6.8}{0.63}$	2.347	<0.05
铜	21	$\frac{6.5-100.7}{30.93}$	$\frac{4.1-20.6}{7.3}$	4.049	<0.001
铅	20	$\frac{1.3-490.9}{32.3}$	$\frac{\text{未检出}-6.4}{1.3}$	3.793*	<0.005

* 霞湾港的分析结果(最高值)作为特殊情况不用于显著性检验

表 2 珠江未过滤水样与过滤水样重金属含量比较

重金属	样品数	未过滤样品浓度范围/均值 ($\mu\text{g/l}$)	已过滤样品浓度范围/均值 ($\mu\text{g/l}$)	两组数据差数显著性检验结果	
				t	p
镉	12	$\frac{\text{未检出}-0.25}{0.077}$	$\frac{\text{未检出}-0.25}{0.042}$	3.070	<0.01
铜	14	$\frac{4.0-18.6}{11.61}$	$\frac{3.4-10.8}{6.09}$	1.279	<0.001
铅	14	$\frac{19.0-126.5}{77.39}$	$\frac{10.5-45.5}{20.34}$	4.939	<0.001
锌	13	$\frac{\text{未检出}-97.0}{43.62}$	$\frac{\text{未检出}-42.0}{18.15}$	4.70	<0.001

金属含量超过我国卫生部 1973 年颁布的生活饮用水卫生规程所规定的界限。例如湘江的镉最高含量为 0.015 微克/升;湘江与珠江(广州段)铅的最高含量分别为 0.49 微克/升(在株州排污口)与 0.13 微克/升(广州)。但过滤水样测定值(溶解态重金属含量)均未超过饮用水标准。据研究表明溶解态的重金属与悬浮态中的重金属相比,前者易为水生生物所吸收,毒性较大并且难以去除。后者则不然,并可以通过沉淀过滤、絮凝等一般常用的处理方法来去除。所以两江段的河水用作饮用水源时,重金属污染问题是不难解决的。这里需要提出的是我国现行监测方法是测定未过滤水样的浓度,而其它国家多测定过滤后的水样,两种方法各有优缺点,将在下面详细讨论。

相关分析说明湘江中镉、铜、铅的总含量(指未过滤水样,下同)与悬浮态含量相关极好, r 分别为 0.99、0.99 和 0.98。珠江广州段的铅、铜和锌的两种含量的相关关系也是显著的,尤其以铅最好($r = 0.98$),铜和锌次之(r 分别为 0.82 和 0.70。广州段的镉不存在

这种相关关系。($r = 0.27$)。

一种金属的总量与悬浮态含量相关显著,说明随着这一金属总含量的增高,悬浮态含量也增高,说明其溶解态含量相对稳定。

悬浮态重金属在总含量上的回归系数定量地描述了前者随后者增加的情况。两江段铅的悬浮态含量在总量上的回归系数接近 1(湘江与珠江广州段分别为 1.025 与 1.06),说明两江段对铅的净化能力很强。铅的总含量在某些污染地段虽然高,但溶解态含量保持在一定范围。对铜的净化能力次之,湘江与珠江广州段的回归系数分别为 0.90 与 0.70。回归系数最小的是湘江的镉和珠江广州段的锌,均接近 0.5。重金属回归系数排列次序为

$$\text{Pb(珠江)} \approx \text{Pb(湘江)} > \text{Cu(湘江)} \\ > \text{Cu(珠江)} > \text{Cd(湘江)} \approx \text{Zn(珠江)}.$$

这个次序与表 3 所列的污染程度的次序相比较可以看出,除珠江广州段的锌以外,两种排列次序相一致,因此,回归系数有随污染程度增加而增加的趋势。

表 3 两江段重金属平均含量与对照点含量的比较

(单位: $\mu\text{g/l}$)

元 素	Pb (珠江广州段)	Pb (湘江)	Zn (珠江广州段)	Cu (湘江)	Cu (珠江广州段)	Cd (湘江)	Cd (珠江广州段)
平均含量	77.39	32.32	43.62	30.03	12.13	1.46	0.08
对照点含量	25.3	1.57	12.5	10.58	10.3	1.3	0.04
相 差	52.09	30.75	31.2	19.45	1.83	0.16	0.04

综上所述,两江段对重金属有很强的自净能力,污染的重金属大部分存在于悬浮态中,悬浮态含量随总含量升高而升高,溶解态含量相对稳定,未超过饮用水标准。

四、对水质监测与评价的一点意见

我国目前通常采用的水质监测办法是水样采集后不进行过滤、直接加保护剂留待分

析。分析结果为悬浮态的较活泼部分及溶解态的总和。国外一般是水样采集后,立即(一般在二、三个小时之内)用 0.45 微米滤膜过滤,然后加保护剂留待分析。分析结果只包括溶解态含量。美国的地表水标准中毒物允许含量界限是指过滤后水样含量。如美国用作公共水源的地面水标准(1980 年)中就注明各种毒物的浓度是指“用一般处理方法难

以去除的成分”。世界卫生组织及其它国家的水质标准情况也类似。我国卫生部 1973 年颁布的生活饮用水卫生规程所列各种毒物的浓度界限与其它国家及其世界卫生组织制定的标准相比基本一致。但第三章第十一条第二项是“原水中有毒物质含量应符合本规程第六条水质标准”。没有其它任何补充说明，可以认为指的是总含量（未过滤水样的浓度）。因此，我国的标准和其它国家标准相比，实际上是形同实异，难以互相对比。但实践中难免要相互对比，因此，造成了水质评价的混乱局面。

两种标准各有优、缺点。我国现行的办法比较全面。因为悬浮态的活跃部分在一定条件下可转入液态。悬浮态进入鱼的消化系统后，部分可以为鱼类所吸收，所以在进行地表水水质评价时应予以考虑。但评价饮用水水源时一般可以不予考虑。这个方法的主要缺点是不同水样之间条件不一致，难以对比。因为不同河流或同一河流不同河段、甚至同一河段不同时间，其悬移质含量可能差别很大，水样的含沙量相差悬殊，加入保护剂（硝酸）的量却是一致的，这样，作用于单位悬浮物的酸量各不相同，从悬浮物释放出来的金属含量就不会一致，其结果难以互相对比。国外采用的办法避免了这个缺点，但它完全不考虑悬浮态含量，因此也很片面，尤其是评价渔业用水时更是如此。实际往往出现微量金

属总含量较高的水样，其溶解态含量反而较低的情况。以珠江广州段铝的平均含量为例，总含量与溶解态含量在清洁区分别为 47.9 与 28.9 微克/升，在污染区分别为 99.5 与 13.9 微克/升。如果只考虑溶解态含量，就会得出清洁区含量高、污染区含量低的错误结论。

如何解决这些矛盾，有待于在水质分析、毒物形态及其对水生生物的毒性等方面作更深入的研究。问题解决以前，最好同时分析过滤与未过滤水样，这样可以取长补短，也便于与国际的情况对比。

参 考 文 献

- [1] Abkin, O. S. L. V. Brazhnikova., The Correlation Between Ionic Transport and Suspended Sediment. 146: 203—206, Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 1962.
- [2] Golterman H. L. Ed., Interaction between Sediments and Fresh Waters. pp. 25—32, Junk and Pudok, Amsterdam, 1977.
- [3] Gibbs, R. T., Geol. Soc. Am. Bull. 88:6, pp. 829—843, 1977.
- [4] John, R. M. et al., *Estuarine and Coastal Marine Science* 6, 111—116, (1978).
- [5] Martin, J. M. et al., *Mar. Chem.* 7 173—206, (1979).
- [6] Frank, W. P. et al., *Water Research*, 9, 701—706, (1975).
- [7] Leonard, L. C. Ed., *Water and Water Pollution Handbook 3* Marcel Dekker Inc. New York, 1972.
- [8] U. S. EPA Ed., *Water Quality Standard*, 1972.

萃取水中农药 P 值方法的研究

薛俊英 刘文娥 康君行

（中国科学院环境化学研究所）

P 值系在相等体积的一对不相混溶的溶剂体系中，溶质在两相达到平衡后分配在非

极性相（或极性较弱相）中的量占总溶质量的份数^[1,2]。