

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]。

根据实测的 P 值可以计算萃取效率^[3-5]:

$$E = \frac{\alpha P}{\alpha P - P + 1}$$

式中 E 为萃取率; P 为溶质在萃取溶剂中的 P 值; $\alpha = \frac{\text{有机相体积}}{\text{水相体积}}$, 称为体积校正因子。

根据 P 值可以选择萃取溶剂, 确定溶剂-水比和萃取次数, 从而建立起合理的萃取步骤。 P 值为从水中萃取农药提供了理论和方法^[6]。

本工作测定了我国五种主要的有机磷农药马拉硫磷、对硫磷、甲基对硫磷、乐果和敌敌畏在多种常用溶剂中的 P 值和各溶剂的体积校正因子 α 值。数据可供分析人员从水中萃取农药时参照使用。

实 验

1. 仪器和试剂

(1) Perkin-Elmer F-17 型气相色谱仪; Melpar 火焰光度检测器, 526nm 磷滤光片; 色谱柱为: 1.5m $\times$ ϕ 2.5mm 的玻璃柱, 内填 5%OV-210/Gas Chrom Q60—80 目的固定相。

(2) 农药标准样品: 纯度不低于 99%。

(3) 溶剂: 均为分析纯, 用前经全玻璃蒸馏。

(4) 无水硫酸钠 KH_2PO_4 、 Na_2HPO_4 均为分析纯。

2. P 值的测定

按照文献^[6]配制离子强度为 0.2M 的磷酸盐缓冲溶液。各溶剂以缓冲溶液饱和, 饱和后, 放于 20℃ 的恒温水浴中平衡备用。

用等体积的水-溶剂平衡体系, 以火焰光度-气相色谱在完全相同的色谱条件下测定分配前后溶剂相内的农药相对量的方法测定 P 值。即 $P = \frac{A_n}{A_s}$, A_n 为用水相分配后溶剂相的色谱峰高(或峰面积); A_s 为分配前溶剂相的色谱峰高(或峰面积)。

操作步骤: 移取一定体积适当浓度的农

药氯仿溶液于 25 毫升容量瓶中, 以缓和的氮气流使溶剂汽化至干。加入水饱和的溶剂至刻度。移取少量此溶液于离心管中, 加入无水硫酸钠干燥后, 进行色谱测定, 即得 A_s 。取上述农药溶液 5 毫升于 10 毫升磨口具塞离心管中, 加入 5 毫升溶剂饱和的缓冲溶液, 摇振 5 分钟, 放于 20℃ 的恒温器中平衡 10 分钟。离心使两相彻底分层, 取溶剂相, 加入无水硫酸钠干燥后, 进行色谱测定, 得 A_n 。 A_n/A_s 即为 P 值。

3. 体积校正因子 α 值的测定

在 500 毫升磨口具塞的量筒中, 加入已在 20℃ 下恒温的缓冲溶液 250 毫升及溶剂 250 毫升, 充分摇振, 然后在 20℃ 下静置平衡 24 小时。分别读出溶剂相及水相的体积, 二者之比即为 1:1 溶剂-水比的体积校正因子。同样, 用 500 毫升缓冲溶液和 50 毫升溶剂测定 1:10 溶剂-水比的体积校正因子。

4. 水中农药萃取率的测定

为验证实验测定的 P 值及 α 值, 选择各农药的最佳萃取条件, 进行水中农药萃取率的测定与计算。

用 $\text{pH} = 4.0$ 的缓冲溶液配制适当浓度的农药水溶液。取 20 毫升放于 25 毫升磨口具塞试管中, 以 2 毫升溶剂萃取。待静置分层后, 取溶剂相用无水硫酸钠干燥后, 进行色谱测定, 并计算萃取率。

结 果

1. 各农药的 P 值(见表 1)。

2. 各溶剂的体积校正因子。

表 2 和表 3 中 V_n 为萃取后溶剂相体积; V_s 为萃取前溶剂相体积; V_p 为萃取后水相体积; V_h 为萃取前水相体积; $V_n/V_p = \alpha$, 为体积校正因子; V_n/V_s 反映萃取后溶剂相体积的变化; V_p/V_h 反映萃取后水相体积的变化。

3. 水中农药萃取率

用 2 毫升溶剂萃取 20 毫升农药标准水

表1 20℃±0.5℃ 时从0.2M磷酸盐缓冲溶液中,液-液萃取各农药的P值*

农 药	pH 值	己 烷	乙 醚	乙酸乙酯	氯 仿	二氯甲烷	苯	石油醚
马拉硫磷	4.0	0.99	0.98	0.97	0.99	0.98	0.98	
	6.0	0.99	0.98	0.99	0.99	0.98	0.99	
对 硫 磷	4.0	0.99	0.93	0.99	0.97	0.97	0.95	
	6.0	0.98	0.95	0.99	0.96	0.96	0.96	
甲基对硫磷	4.0	0.99	0.92	0.99	0.95	0.97	0.99	
	6.0	0.99	0.89	0.99	0.95	0.96	0.99	
乐 果	4.0	0.13	0.48	0.93	0.99	0.97	0.74**	
	6.0	0.15	0.50	0.90	0.99	0.96	0.75**	
敌 敌 畏	4.0	0.98	0.83	0.99	0.99	0.99	0.98	0.59
	6.0	0.96	0.77	0.94	0.98	0.99	0.96	0.55

* 全部数据为两次测定的平均值;标准偏差不大于0.01.

** 为25℃下的测定值.

表2 溶剂-水比为1:1时,一次液-液萃取的体积校正因子*

(20℃±0.5℃; pH = 4.0; $V_s = V_h = 250$ 毫升)

体 系	V_n (ml)	V_p (ml)	V_n/V_s	V_p/V_h	$\alpha = V_n/V_p$
缓冲溶液-己烷	249	249	1.00	1.00	1.00
缓冲溶液-二氯甲烷	247	253	0.99	1.01	0.98
缓冲溶液-氯仿	247	252	0.99	1.01	0.98
缓冲溶液-乙醚	227	268	0.91	1.07	0.85
缓冲溶液-乙酸乙酯	239	259	0.96	1.04	0.92
缓冲溶液-苯	250	249	1.00	1.00	1.00
缓冲溶液-石油醚	251	249	1.00	1.00	1.00

* 表中数据为三次测定的平均值.

表3 溶剂-水比为1:10时,一次液-液萃取的体积校正因子*

(20℃±0.5℃; pH = 4.0; $V_s = 50$ 毫升, $V_h = 500$ 毫升)

体 系	V_n (ml)	V_p (ml)	V_n/V_s	V_p/V_h	$\alpha = V_n/V_p$
缓冲溶液-己烷	52	498	1.04	1.00	0.10
缓冲溶液-二氯甲烷	43	507	0.86	1.01	0.084
缓冲溶液-氯仿	47	503	0.94	1.01	0.093
缓冲溶液-乙醚	16	528	0.32	1.06	0.030
缓冲溶液-乙酸乙酯	15	532	0.30	1.06	0.028
缓冲溶液-苯	51	499	1.02	1.00	0.10

* 表中数据为三次测定的平均值.

表4 水中农药萃取率的测定结果

农 药	农药标准水溶液 浓度 (ppm)	萃取溶剂	体积校正因子 α	萃取率 E(%)	
				计 算 值	实 测 值*
马拉硫磷	10	己 烷	0.10	91	92
对 硫 磷	7.5	己 烷	0.10	91	93
甲基对硫磷	10	苯	0.10	91	93
乐 果	20	氯 仿	0.093	90	90
敌 敌 畏	7.0	二氯甲烷	0.084	89	87

* 数据为两次测定的平均值.

表 5 溶剂-水体积比为 1:10 时,萃取率的计算值

P 值 萃取率 萃取次数		0.99	0.98	0.97	0.96	0.95	0.94	0.93	0.92	0.91	0.90
$E_N(\%)$	1	91	83	76	71	66	61	57	53	50	47
	2	99	97	94	91	88	85	82	78	75	72

表 6 溶剂-水体积比为 1:20 时,萃取率的计算值

P 值 萃取率 萃取次数		0.99	0.98	0.97	0.96	0.95	0.94	0.93	0.92	0.91	0.90
$E_N(\%)$	1	83	71	62	55	49	44	40	37	34	31
	2	97	92	85	79	74	69	64	60	56	52

表 7 一次萃取 ($n = 1$), 回收率 $E_N \geq 90\%$ 所要求的溶剂-水体积比 (α) 的计算值

P 值	0.99	0.98	0.97	0.96	0.95	0.94	0.93	0.92	0.91	0.90
α 值	0.09	0.18	0.28	0.38	0.47	0.57	0.68	0.78	0.89	1.00

溶液,测定萃取率的结果见表 4。

从表 4 可以看出,根据实验测定的 P 值及 α 值计算出的回收率值与实验值一致,说明所测的 P 值及 α 值准确可靠。

4. 萃取水中农药常用条件的萃取率计算值

根据萃取率计算公式

$$E_N^n = 1 - \left(\frac{1 - P}{\alpha P - P + 1} \right)^n$$

(式中 n 为萃取次数), 计算了分析中常用萃取条件的回收率值, 供参照使用。

讨 论

1. 根据实验测定的 P 值, 从水中萃取上述农药时溶剂及 pH 条件的选择可以归纳为表 8。

2. 本工作所建立的测定 P 值的方法, 与 Suffet 和 Faust 使用的大体积的非平衡体系, 电子捕获-气相色谱测定 P 值的方法^[4] 相比,

具有定量严格、操作简便、节省溶剂和样品、计算简单的优点。

3. P 值的概念和方法具有一般意义, 除农药外, 还可应用于其他环境有机污染物。

表 8 各农药的最佳萃取条件

农 药	推荐的萃取条件	
	pH 值	溶 剂
马拉硫磷	6.0	己烷、氯仿、苯、乙酸乙酯
对 硫 磷	4.0	己烷、乙酸乙酯
甲基对硫磷	4.0	己烷、苯、乙酸乙酯
乐 果	4.0	氯仿
敌 敌 畏	4.0	二氯甲烷、氯仿、乙酸乙酯

参 考 文 献

- [1] Beroza, M. and M. C. Bowman, *J. Ass. offic. Anal. Chem.*, **48**, 358 (1965).
- [2] Beroza, M., M. N. Inscoe, M. C. Bowman, *Residue Rev.*, **30**, 1 (1969).
- [3] Suffet, I. H. and S. D. Faust, Chapter 2, *Fate of Organic Pesticides in Aquatic En-*

vironment, *Adv. Chem. Ser.* p. 111, (1972), A. C. S. (Advances in Chemistry Series).

- [4] Suffet, I. H. and S. D. Faust, *J. Agric. Food Chem.*, 20, 50 (1972).

- [5] Suffet, I. H. and S. D. Faust, *J. Agric. Food Chem.*, 21, 288 (1973).

- [6] Christian, G. D. and W. C. Purdy, *J. Electroanal. Chem.*, 3, 363 (1962).

大量间歇地吃松花江汞污染的鱼， 引起慢性潜在型甲基汞影响

包礼平 郭晓峰 徐 杰 林秀武
侯绍堂 崔德华 邱炳源 李志超

(白求恩医科大学)

吃甲基汞污染鱼，甲基汞在肠道几乎 100% 被吸收，经血液进入头发、脑、肝、肾、肌肉和胎盘等组织中，但在脑部蓄留时间最长，脑汞 1—2 年降低的很少^[1]。因此，甲基汞中毒的主要病理变化在神经系统，从中枢的各部位直到周围神经均可受累而引起肢体瘫痪、感觉障碍、精神症状、智能障碍、锥体外路症状、言语障碍、共济失调和植物性神经症状等，直至引起死亡。这就是 50 年代在日本发生的震惊世界的公害病之一的水俣病^[2]。

松花江鱼含汞量，经我校环境医学研究室四次检查的平均值分别为 0.44、0.66、0.89 和 0.99ppm (0.10—3.50ppm)，对照鱼样的含汞量二次检查的平均值为 0.08、0.33ppm (0.08—1.00ppm)。从这些数字可以看出，松花江鱼的平均含汞量至少超过对照鱼的 2—3 倍，超过鱼类含汞量的允许标准 0.3ppm (我国 1978 年 5 月的规定)、0.4ppm (日本)、0.5ppm (WHO)。我校组织了有关科室协作，自 1974 年 5 月以来对松花江的扶余江段渔民进行了多次调查，现将调查的方法、结果和结论意见报道如下。

调 查 方 法

调查方法包括到江边对渔民进行普查和抽调部分渔民到医院详细检查以及到非汞污

染区进行对照组渔民的普查。检查项目包括神经科、耳鼻喉科、眼科的临床检查和总汞与甲基汞的实验室测定。普查时只采发样测定汞，住院检查除发汞外还作了药物驱汞试验，试验前后分别测了血汞和尿汞，也进行了血、尿常规、血脂、血谷胱甘肽过氧化物酶活性、血胆硷脂酶活性、血硒含量测定、胸部透视、心电、脑电、肌电、神经传导速度及感觉神经电位潜伏期等检查。自 1974 年 5 月到 1981 年 2 月对沿江渔民共进行普查 7 次，住院检查 4 次，对照组渔民普查二次，本文以其中的二次普查和二次住院检查为中心，联系历次检查的有关材料进行分析。

结 果 和 分 析

1975 年 10 月普查了 308 名沿江渔民，发现少数渔民手脚感觉迟钝，听力减退和求心性视野缩小，但程度均极其轻微，对生产劳动毫无影响。这些症状如单独发生，并无临床意义，而三个症状同时出现在一个渔民身上，而其发汞值又高于正常，为了研究这个问题，1976 年 1—2 月份抽调其中的 17 名发汞较高或症状较多的渔民，在医院进行了全面检查，除血脂较高（与大量吃鱼有关——鱼含脂量高）外，其余项目均无异常。当用二巯基丙磺酸钠驱汞时，发现注药后尿总汞和甲基汞