

一个新种群进入一个生态系统,可使该系统处于紊乱状态。这个新种群最终是否能改变该生态系统的结构与功能,改变这个系统的物质输入和输出的平衡,即打破该生态系统的生态平衡,这里因素很多,其中之一是多样性与稳定性问题。一个生态系统内的不同物种越多,其多样性就越高,这个系统的稳定性就越大,打破这个系统的稳定性就越难。

处于动态平衡的活性污泥小生态系中,有数目庞大的不同物种,因此,该系统的稳定性很大。将人工筛选高效菌投加到活性污泥中处理工业废水或污水,如去除毒物的效率在后期接近单独活性污泥的处理效果时,则说明这些人工筛选菌没有打破活性污泥中的菌簇平衡。活性污泥是在特定的毒物环境中,因而进入这个系统的种群至少能对水中各种毒物加以忍耐,欲打破活性污泥生态系的平衡是很困难的。这就是在一般情况下,人工筛选高效菌投加到活性污泥后往往被淘汰的原因。

本文的实验结果可以证实人工筛选的脱氯酵母菌白地霉打破了旧的菌簇平衡,并与

长期生活在含氯废水活性污泥中原生微生物类群如皮状丝孢酵母、白色球拟酵母等众多的微生物达到新的菌簇平衡,形成了有人工筛选菌定居下来的活性污泥小生态系统,并可稳定、高效地处理丙烯腈车间含氯废水。

酵母菌鉴定是在方心芳先生指导下进行的,特此致谢。

### 参 考 文 献

- [1] 根井等,醱酵工學杂志,49(8),655—660(1971).
- [2] 根井等,醱酵工學杂志,49(10),852(1971).
- [3] 根井等,醱酵工學杂志,50(8),536—545(1972).
- [4] Cook, W.B., Mycologia, 52(2), 210—229 (1960).
- [5] Rao, B. V., Antonie van Leeuwenhoek, 37(3), 303—312 (1971).
- [6] 清水達雄等,醱酵工學杂志,51(11),802—812 (1973).
- [7] 滝口 洋,水处理技术,20(6),59—68(1979).
- [8] 滝口 洋,水处理技术,20(7),57—67(1979).
- [9] 中国科学院微生物研究所污水微生物组,石油化工设计,(1),63—73(1974).
- [10] 中塩 真喜夫,化学工學,28(1),84—90(1964).
- [11] Lodder, J., *The Yeasts: A Taxonomic Study*, 2nd enlarged edition, Amsterdam, North-Holland, 1970.

## 济南地区土壤背景值\*

孙 玉 琳

(济南市环境保护科学研究所)

### 一、土壤背景值样点的布设 与测定方法

#### (一) 样点的布设与土样处理

济南地区包括一个郊区和三个县。依据各区、县的土壤普查草图,按不同的地形、地貌、成土母质和土壤类型<sup>[1,2]</sup>,采集了36个耕作土壤剖面样品。土壤类型包括由花岗岩、砂岩、片麻岩等母质发育的棕壤,由石灰岩、

洪积物、黄土母质发育的褐土以及由黄河冲积物发育的潮土。

土壤剖面按自然发育层采样,采样深度2米左右,采集的土壤样品经风干弃去植物根系及大于1毫米的石砾后,磨细过100目尼龙筛。

#### (二) 土壤的分析方法

\* 本工作是在唐涌六同志指导、中国科学院南京土壤研究所环境保护室背景组的协作下完成的。

土壤由中国科学院南京土壤研究所分析,测得汞、镉、铬、铅、锌、铜、砷、钴、镍、锰、钒、锂、钛、磷、钾、钠、钙、镁、铁、铝共 20 种元素。

铅、锌、镍、铜、锰用王水、高氯酸消化,多通道等离子光谱测定;镉用王水、高氯酸消化,石墨炉原子吸收法测定;汞用硝酸、硫酸、过氯酸溶解,银盐比色法测定;铬、锂用硫酸、硝酸、氢氟酸消化,火焰原子吸收法测定;钾、钠、钙、镁、铁、铝、钛、钒用氟化氢消化,多通道等离子光谱测定。

(三) 数据处理

用 Fishesher 氏对比法<sup>[1,3]</sup>,测定表土和底土元素含量间的差异,按公式 (1) 算出  $t$  值。

$$t = \frac{\bar{x} \cdot \sqrt{n}}{s} \tag{1}$$

式中  $n$  为样品数,  $\bar{x}$  为各样点表土、底土间差的平均值,  $s$  为各样点表土、底土间差的标准偏差。从  $t$  分布查得概率  $p$ , 当  $p < 0.1$  时,即认为两平均数不相等,即表土、底土两平均

值间有差异,通过  $t$  检验,除汞的表土含量显著高于底土外,其它元素在表土和底土间无明显差异,因此,汞采用底土的测定值作为背景值,其它元素均用表土作背景值。

二、济南地区土壤背景值

(一) 济南地区土壤背景值的计算及各种元素的含量

将样品分析结果经过数据处理,剔除 6 个有污染的点,剩余 28 个剖面参加计算。计算得各元素的算术平均值和几何平均值,其标准差按下式进行计算:

$$S_x = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^3 \frac{N_i p_i}{n_i} \sum_{j=1}^{n_i} (x_i - \bar{x})^2}{N - 1}} \tag{2}$$

式中  $S_x$  为标准差;  $N$  为三个土类总的剖面数;  $p_i$  为各土类所占百分比;  $n_i$  为各土类剖面数;  $\bar{x}$  为全济南某元素的平均值。

解公式 (2), 编成程序输入计算机, 所得

表 1 济南地区土壤中 20 种元素浓度的基本数值

| 元<br>素 | 样<br>品<br>数 | 原 始 值 (ppm) |       |       |        | 自 然 对 数 值   |        |       | 几何<br>平均 |
|--------|-------------|-------------|-------|-------|--------|-------------|--------|-------|----------|
|        |             | 全 距         | 算术平均值 | 中 数   | 标准差    | 全 距         | 平均数    | 标准差   |          |
| Hg     | 28          | 0.002—0.063 | 0.019 | 0.018 | 0.012  | —6.21——2.76 | —4.122 | 0.650 | 0.016    |
| Cd     | 28          | 0.03—0.063  | 0.047 | 0.046 | 0.01   | —3.51——2.76 | —3.097 | 0.227 | 0.045    |
| Pb     | 28          | 8.79—34.9   | 23.18 | 23.5  | 6.17   | 2.17—3.83   | 3.123  | 0.295 | 22.71    |
| Cu     | 28          | 8.9—34.2    | 18.95 | 17.60 | 4.55   | 2.19—3.53   | 2.915  | 0.235 | 18.45    |
| Zn     | 28          | 40—104      | 57.87 | 55.70 | 10.44  | 3.70—4.64   | 4.045  | 0.162 | 57.11    |
| Co     | 28          | 8.18—18.79  | 11.9  | 11.7  | 2.08   | 2.102—2.93  | 2.464  | 0.166 | 11.75    |
| Ni     | 28          | 15.1—42.2   | 27.21 | 26.9  | 4.93   | 2.71—3.43   | 3.288  | 0.181 | 26.79    |
| Mn     | 28          | 278—948     | 500.2 | 452   | 130.67 | 5.63—6.85   | 6.187  | 0.241 | 486.38   |
| P      | 28          | 275—850     | 478.8 | 497   | 129.02 | 5.62—6.75   | 6.135  | 0.272 | 461.74   |
| Cr     | 28          | 31.7—85.5   | 52.75 | 54.1  | 9.85   | 3.46—4.45   | 3.948  | 0.182 | 51.83    |
| Li     | 28          | 18.2—42.8   | 28.84 | 28.6  | 4.998  | 2.90—3.76   | 3.351  | 0.174 | 28.53    |
| As     | 28          | 4.3—17.3    | 8.79  | 8.8   | 2.1    | 1.46—2.85   | 2.147  | 0.249 | 8.56     |
| V      | 28          | 42.7—16.9   | 67.37 | 65.7  | 10.24  | 3.76—4.57   | 4.199  | 0.154 | 66.62    |
| Ca*    | 28          | 0.75—4.93   | 2.15  | 2.26  | 1.16   | —0.29—1.60  | 0.604  | 0.597 | 1.83     |
| Mg*    | 28          | 0.57—1.76   | 1.05  | 1.06  | 0.22   | —0.56—0.57  | 0.026  | 0.238 | 1.03     |
| K*     | 28          | 1.09—3.02   | 1.64  | 1.57  | 0.35   | 0.086—1.11  | 0.412  | 0.193 | 1.51     |
| Na*    | 28          | 0.75—2.21   | 1.28  | 1.28  | 0.31   | —0.29—0.79  | 0.225  | 0.227 | 1.25     |
| Fe*    | 28          | 2.33—4.3    | 2.96  | 2.83  | 0.41   | 0.85—1.46   | 1.075  | 0.136 | 2.93     |
| Ti*    | 28          | 0.29—0.42   | 0.36  | 0.34  | 0.039  | —1.24——0.87 | —1.037 | 0.106 | 0.36     |
| Al*    | 28          | 2.75—6.71   | 4.71  | 4.66  | 0.74   | 1.01—1.90   | 1.536  | 0.167 | 4.65     |

\* 含量为百分数

表 2 济南地区土壤中几种元素含量与国内外资料比较(单位: ppm)

| 元素 | 济 南 地 区 土 壤 |        | 南京、北京土壤<br>近似平均值 | 国外土壤元素<br>含量的范围 <sup>[1]</sup> | 国外土壤元素<br>平均值 <sup>[1]</sup> |
|----|-------------|--------|------------------|--------------------------------|------------------------------|
|    | 含量范围        | 平均值    |                  |                                |                              |
| Hg | 0.002—0.063 | 0.016  | 0.1              | 0.03—0.3                       | 0.03—0.1                     |
| Cd | 0.003—0.063 | 0.045  | 0.1              | 0.01—0.7                       | 0.5                          |
| Pb | 8.79—34.9   | 22.71  | 20               | 2—200                          | 15—25                        |
| Zn | 40—104      | 57.11  | 80               | 10—300                         | 50—100                       |
| Cu | 8.9—34.2    | 18.45  | 30               | 2—200                          | 15—40                        |
| Cr | 31.7—55.5   | 52.75  | 60               | 5—1000                         | 100—300                      |
| As | 4.3—17.3    | 8.79   | 10               | 1—50                           | 5                            |
| Co | 8.18—18.79  | 11.75  | 15               | 1—40                           | 10—15                        |
| Ni | 15.1—42.2   | 26.79  | 30               | 5—500                          | 40                           |
| Mn | 278—948     | 486.38 | 500              | 200—3000                       | 500—1000                     |

表 3 济南地区褐土元素背景值(单位: ppm)

| 元<br>素 | 算 术 平 均 值   |       |       |       | 自 然 对 数 值   |         |       | 几何<br>平均值 |
|--------|-------------|-------|-------|-------|-------------|---------|-------|-----------|
|        | 全 距         | 平均值   | 标准差   | 变异系数  | 全 距         | 平均值     | 标准差   |           |
| Hg     | 0.008—0.048 | 0.02  | 0.011 | 0.57  | —4.83—3.037 | —4.058  | 0.571 | 0.017     |
| Cd     | 0.034—0.061 | 0.049 | 0.009 | 0.19  | —3.38—2.797 | —3.058  | 0.203 | 0.047     |
| Pb     | 13.8—34.9   | 23.33 | 4.72  | 0.202 | 2.62—3.55   | 3.150   | 0.236 | 23.33     |
| Cu     | 16.0—28.6   | 19.71 | 3.60  | 0.182 | 2.77—3.35   | 2.967   | 0.17  | 19.43     |
| Zn     | 49.6—79.6   | 58.47 | 7.61  | 0.13  | 3.90—4.38   | 4.066   | 0.122 | 58.31     |
| Co     | 10.1—17.4   | 12.25 | 1.67  | 0.137 | 2.31—2.86   | 2.488   | 0.127 | 12.16     |
| Ni     | 22.1—38.7   | 27.84 | 4.06  | 0.146 | 3.10—3.66   | 3.317   | 0.14  | 27.58     |
| Mn     | 405—879     | 516.8 | 113.1 | 0.219 | 6.0—6.78    | 6.229   | 0.19  | 507.32    |
| P      | 286—586     | 450.2 | 99.3  | 0.221 | 5.66—6.37   | 6.085   | 0.234 | 439.25    |
| Cr     | 38.1—70.5   | 50.34 | 7.46  | 0.148 | 3.64—4.26   | 3.909   | 0.142 | 49.84     |
| Li     | 22.3—37.4   | 28.98 | 3.91  | 0.135 | 3.10—3.62   | 3.362   | 0.137 | 28.85     |
| As     | 4.3—10.5    | 8.64  | 1.68  | 0.194 | 1.46—2.35   | 2.134   | 0.234 | 8.445     |
| V      | 54.2—86.4   | 68.91 | 8.30  | 0.121 | 3.99—4.46   | 4.226   | 0.122 | 68.44     |
| Ca*    | 0.75—3.91   | 1.99  | 1.12  | 0.561 | —0.29—1.36  | 0.525   | 0.598 | 1.69      |
| Mg*    | 0.76—1.43   | 1.01  | 0.174 | 0.172 | —0.27—0.36  | —0.0034 | 0.169 | 0.997     |
| K*     | 1.28—3.02   | 1.69  | 0.39  | 0.23  | 0.25—1.11   | 0.506   | 0.190 | 1.66      |
| Na*    | 0.75—2.16   | 1.25  | 0.31  | 0.248 | —0.29—0.77  | 0.197   | 0.233 | 1.22      |
| Fe*    | 2.39—3.6    | 3.00  | 0.34  | 0.113 | 0.87—1.28   | 1.093   | 0.115 | 2.98      |
| Ti*    | 0.30—0.41   | 0.37  | 0.035 | 0.094 | —1.2—0.89   | —1.007  | 0.093 | 0.37      |
| Al*    | 3.23—5.69   | 4.71  | 0.62  | 0.147 | 1.17—1.74   | 1.541   | 0.15  | 4.69      |

\* 为百分含量

数据列于表 1。

从表 1 可以看出,济南地区土壤各元素的背景值均在国内外报道的背景值范围内(表 2)。

(二) 土壤中元素含量与成土母质的关系

成土母质决定着土壤中元素的最初含量

并对风化和成土过程起着重大的作用。如在石灰岩坡麓黄土物质上及酸性母岩(花岗岩、变质岩)、坡积物上,虽然在相同的水热条件下,却形成截然不同的两个地带性土类——褐土和棕壤。褐土通体有石灰反应,pH 值在 8 左右,棕壤通体无石灰反应,pH 值在 6 左右,潮土的成土母质为黄河冲积物,

表 4 济南地区潮土元素背景值(单位: ppm)

| 元<br>素 | 算 术 平 均 值   |       |       |       | 自 然 对 数 值   |        |       |        |
|--------|-------------|-------|-------|-------|-------------|--------|-------|--------|
|        | 全 距         | 平均值   | 标准差   | 变异系数  | 全 距         | 平均值    | 标准差   | 几何平均值  |
| Hg     | 0.002—0.063 | 0.018 | 0.017 | 0.969 | —3.91——2.76 | —4.358 | 0.938 | 0.013  |
| Cd     | 0.03—0.063  | 0.042 | 0.012 | 0.279 | —3.51——2.76 | —3.195 | 0.276 | 0.041  |
| Pb     | 15.2—30.1   | 24.81 | 8.99  | 0.362 | 2.72—3.40   | 3.157  | 0.344 | 23.51  |
| Cu     | 11.4—34.2   | 17.34 | 6.47  | 0.373 | 3.43—3.53   | 2.81   | 0.305 | 16.54  |
| Zn     | 40.0—104    | 55.7  | 18.0  | 0.324 | 3.69—4.64   | 3.99   | 0.261 | 53.82  |
| Co     | 8.62—18.79  | 11.0  | 3.0   | 0.273 | 2.15—2.93   | 2.38   | 0.23  | 10.75  |
| Ni     | 19.8—42.2   | 26.07 | 6.65  | 0.255 | 2.99—3.74   | 3.24   | 0.228 | 25.42  |
| Mn     | 354—948     | 427.7 | 176.7 | 0.374 | 5.87—6.85   | 6.11   | 0.241 | 451.87 |
| P      | 469—850     | 621.7 | 124   | 0.199 | 6.15—6.75   | 6.415  | 0.193 | 607.17 |
| Cr     | 52.1—85.5   | 63.06 | 9.9   | 0.157 | 3.95—4.45   | 4.134  | 0.148 | 62.48  |
| Li     | 20.9—42.8   | 29.1  | 7.43  | 0.255 | 3.04—3.76   | 3.344  | 0.624 | 28.32  |
| As     | 6.4—17.3    | 9.9   | 3.08  | 0.311 | 1.86—2.85   | 2.254  | 0.281 | 9.52   |
| V      | 49.7—96.9   | 63.6  | 13.65 | 0.215 | 3.91—4.57   | 4.135  | 0.192 | 62.49  |
| Ca*    | 1.34—4.93   | 3.0   | 1.0   | 0.338 | 0.29—1.60   | 1.043  | 0.364 | 2.84   |
| Mg*    | 0.86—1.76   | 1.22  | 0.25  | 0.208 | —0.04—0.57  | 0.187  | 0.204 | 1.210  |
| K*     | 1.43—1.84   | 1.57  | 0.13  | 0.082 | 0.36—0.61   | 0.417  | 0.116 | 1.52   |
| Na*    | 0.97—1.54   | 1.29  | 0.15  | 0.12  | —0.03—0.43  | 0.247  | 0.125 | 1.28   |
| Fe*    | 2.33—4.30   | 2.81  | 0.58  | 0.205 | 0.85—1.46   | 1.016  | 0.179 | 2.76   |
| Ti*    | 0.29—0.34   | 0.32  | 0.018 | 0.057 | —1.24——1.08 | —1.14  | 0.058 | 0.32   |
| Al*    | 2.75—6.71   | 4.61  | 1.03  | 0.223 | 1.01—1.90   | 1.505  | 0.231 | 4.505  |

\* 为百分含量

土体有石灰反应, pH 值为 7.5 左右, 其元素含量亦有差异, 现将褐土与潮土的 20 种元素含量情况列于表 3、表 4。

从表 3、表 4 可以看出, 不同母质发育的两种土类中, 其元素含量是有差异的。褐土中的铜、锌、钴、镍、锰含量均高于潮土, 而潮土中铬、锂、砷含量却高于褐土。潮土母质为黄河冲积物, 分选作用明显, 质地粗细不一, 对金属离子吸附性能也不一, 所以金属元素含量的全距较宽, 尤其 As 的含量普遍偏高, 这与黄土泥沙有关。

### 三、济南地区土壤中金属浓度的概率分布

目前一般采用算术平均值加减标准差来表示土壤中元素的浓度范围, 但此方法只适用于正态分布或近似正态分布的数值。自然界中各种元素在岩石中的浓度分布除正态分布外, 尚有大量的对数正态和偏态等类型。根

据资料报道: 岩石中的常量元素一般服从正态分布, 而微量元素多呈对数正态。由于土壤发育在各种不同的成土母质上, 它必然具有岩石中重金属元素分布的特征。所以在土壤中, 元素浓度除了正态或近似正态分布外, 尚有对数正态、近似对数正态或偏态分布类型。如果用算术平均值来表示对数正态样本就不合理, 会造成平均值偏高的结果。因此, 需要对元素分析结果的概率分布类型进行鉴别, 然后根据数值的分布类型进行统计, 才能得出反映客观实际的背景值<sup>[4]</sup>。

关于鉴别分布类型的方法主要有:  $\chi^2$  检验法, 偏度、峰度检验法和图式法等。由于只有 28 个剖面, 所以不能用  $\chi^2$  检验, 本文采用置信带法检验<sup>[5]</sup>。计算公式 (3):

$$\sigma_{\bar{u}_i} = \frac{1}{\phi(u)} \sqrt{\frac{\phi(u)[1 - \phi(u)]}{n}} \quad (3)$$

求出经验函数增长点  $\bar{u}_i$  的标准偏差  $\sigma_{\bar{u}_i}$ 。式中  $n$  为样品数,  $\phi(u)$  为正态分布面积,

表 5 济南地区土壤中汞浓度的正态分布检验\*

| $t$ | $\frac{t-0.5}{n}$ | $\bar{u}_i$ | $x_i$ | $\bar{u}_i = \frac{x_i - \bar{x}}{s}$ | $\phi(u_i)$ | $\varphi(u_i)$ | $\sigma_{\bar{u}_i}$ | $u_i \pm 1.645\sigma_{u_i}$ |        |
|-----|-------------------|-------------|-------|---------------------------------------|-------------|----------------|----------------------|-----------------------------|--------|
| 1   | 0.1786            | -2.100      | 0.002 | -1.3013                               | 0.09658     | 0.1711         | 0.3263               | -1.888                      | -0.765 |
| 2   | 0.05357           | -1.611      | 0.007 | -0.9233                               | 0.1779      | 0.2605         | 0.2774               | -1.380                      | -0.467 |
| 3   | 0.08929           | -1.345      | 0.008 | -0.8477                               | 0.1984      | 0.2785         | 0.2706               | -1.293                      | -0.403 |
| 4   | 0.12500           | -1.150      | 0.008 | -0.8477                               | 0.1984      | 0.2785         | 0.2706               | -1.293                      | -0.403 |
| 5   | 0.1607            | -0.992      | 0.008 | -0.8477                               | 0.1984      | 0.2785         | 0.2706               | -1.293                      | -0.403 |
| 6   | 0.1964            | -0.855      | 0.008 | -0.8477                               | 0.1984      | 0.2785         | 0.2706               | -1.293                      | -0.403 |
| 7   | 0.2321            | -0.732      | 0.008 | -0.8477                               | 0.1984      | 0.2785         | 0.2706               | -1.293                      | -0.403 |
| 8   | 0.2679            | -0.619      | 0.009 | -0.7721                               | 0.2200      | 0.2961         | 0.2644               | -1.207                      | -0.337 |
| 9   | 0.3036            | -0.514      | 0.009 | -0.7721                               | 0.2200      | 0.2961         | 0.2644               | -1.207                      | -0.337 |
| 10  | 0.3393            | -0.414      | 0.013 | -0.4697                               | 0.3193      | 0.3573         | 0.2466               | -0.871                      | -0.064 |
| 11  | 0.3750            | -0.319      | 0.014 | -0.3941                               | 0.3468      | 0.3691         | 0.2437               | -0.795                      | 0.007  |
| 12  | 0.4107            | -0.226      | 0.015 | -0.3186                               | 0.3750      | 0.3792         | 0.2413               | -0.716                      | 0.078  |
| 13  | 0.4464            | -0.135      | 0.015 | -0.3186                               | 0.3750      | 0.3792         | 0.2413               | -0.716                      | 0.078  |
| 14  | 0.4821            | -0.045      | 0.018 | -0.0918                               | 0.4634      | 0.3972         | 0.2373               | -0.482                      | 0.299  |
| 15  | 0.5179            | 0.045       | 0.018 | -0.0918                               | 0.4634      | 0.3972         | 0.2373               | -0.482                      | 0.299  |
| 16  | 0.5536            | 0.135       | 0.019 | -0.0162                               | 0.4935      | 0.3989         | 0.2369               | -0.406                      | 0.374  |
| 17  | 0.5893            | 0.226       | 0.019 | -0.0162                               | 0.4935      | 0.3989         | 0.2369               | -0.406                      | 0.374  |
| 18  | 0.6250            | 0.319       | 0.020 | 0.0594                                | 0.5237      | 0.3982         | 0.2370               | -0.330                      | 0.449  |
| 19  | 0.6607            | 0.419       | 0.020 | 0.0594                                | 0.5237      | 0.3982         | 0.2370               | -0.330                      | 0.449  |
| 20  | 0.6964            | 0.514       | 0.023 | 0.2862                                | 0.6127      | 0.3827         | 0.2406               | -0.110                      | 0.682  |
| 21  | 0.7321            | 0.619       | 0.023 | 0.2862                                | 0.6127      | 0.3827         | 0.2406               | -0.110                      | 0.682  |
| 22  | 0.7679            | 0.732       | 0.023 | 0.2862                                | 0.6127      | 0.3827         | 0.2406               | -0.110                      | 0.682  |
| 23  | 0.8036            | 0.855       | 0.025 | 0.4374                                | 0.6691      | 0.3625         | 0.2453               | 0.034                       | 0.841  |
| 24  | 0.8393            | 0.992       | 0.026 | 0.5130                                | 0.6691      | 0.3408         | 0.2550               | 0.094                       | 0.932  |
| 25  | 0.8750            | 1.150       | 0.034 | 1.1177                                | 0.8681      | 0.2137         | 0.2992               | 0.626                       | 1.610  |
| 26  | 0.9107            | 1.345       | 0.035 | 1.1933                                | 0.8836      | 0.1957         | 0.3097               | 0.684                       | 1.703  |
| 27  | 0.9464            | 1.611       | 0.048 | 2.1761                                | 0.98523     | 0.03738        | 0.6099               | 1.173                       | 3.179  |
| 28  | 0.9821            | 2.100       | 0.063 | 3.3100                                | 0.9995      | 0.001667       | 2.4480               | -0.717                      | 7.337  |

\* 表中  $n$  为样品数,  $x_i$  为汞的 ppm 数,  $\bar{x}$  为平均数,  $s$  为标准差

$\varphi(u)$  为正态概率密度。

规定置信水平。如果所有观测值的原始值全部落在置信带内,为正态分布。如观测值中有一个值落在置信带外,则不是正态。同理,如观测值的对数值落在置信带内,即为对数正态分布。如规定置信系数  $p = 0.1$ , 则

$$\bar{u}_i - u_i > \sigma_{\bar{u}_i} \times 1.645$$

视  $\bar{u}_i$  和  $u_i$  之差小于或大于  $\sigma_{\bar{u}_i} \times 1.645$  来确定某元素的分布类型,或根据  $u_i \pm 1.645\sigma_{u_i}$  划置信带图。通过检验,如规定置信水平  $p = 0.1$  时,有些元素既不符合正态,也不符合对数正态。在这种情况下改变概率水平,采用  $p = 0.05$ , 即  $\bar{u}_i - u_i > 1.96 \times \sigma_{u_i}$ ,

用  $u_i \pm 1.96\sigma_{u_i}$  作置信带图,这样有的元素就可能通过。相反,如果有的元素在  $p = 0.1$  时既符合正态又符合对数正态,那就提高概率水平,改用  $p = 0.2$  即  $u_i \pm 1.28\sigma_{u_i}$ 。表 5、表 6 是以汞为例进行的正态和对数正态分布检验。从表 5 可以看出,有三个值在  $p = 0.1$  置信带之外,而在表 6 中,所有值均在  $p = 0.1$  置信带内,所以汞为对数正态分布。其它元素的检验方法与汞相同。

通过上述的置信带的检验,将济南地区几种元素的检验结果列入表 7。

从表 7 可以看出:汞、镉、铜、锌、锂、钒、钙、钠、铁为对数正态;铬、砷、磷、镁、钾、铝为

表 6 济南地区土壤中汞浓度的对数正态分布检验\*

| $i$ | $\frac{i-0.5}{n}$ | $u_i$  | $x_i$ | $u_i = \frac{x_i - \bar{x}}{s}$ | $\phi_{u_i}$ | $\varphi_{u_i}$ | $\sigma \bar{u}_i$ | $u_i \pm 1.645 \sigma \bar{u}_i$ |       |
|-----|-------------------|--------|-------|---------------------------------|--------------|-----------------|--------------------|----------------------------------|-------|
| 1   | 0.01786           | -2.100 | -6.21 | -2.90                           | 0.00187      | 0.00595         | 1.37               | -5.16                            | -0.64 |
| 2   | 0.05357           | -1.611 | -4.96 | -1.12                           | 0.131        | 0.213           | 0.299              | -1.61                            | -0.63 |
| 3   | 0.08929           | -1.345 | -4.83 | -0.94                           | 0.174        | 0.257           | 0.279              | -1.40                            | -0.48 |
| 4   | 0.12500           | -1.150 | -4.83 | -0.94                           | 0.174        | 0.257           | 0.279              | -1.40                            | -0.48 |
| 5   | 1.1607            | -0.992 | -4.83 | -0.94                           | 0.174        | 0.257           | 0.279              | -1.40                            | -0.48 |
| 6   | 0.1964            | -0.855 | -4.83 | -0.94                           | 0.174        | 0.257           | 0.279              | -1.40                            | -0.48 |
| 7   | 0.2321            | -0.732 | -4.83 | -0.94                           | 0.174        | 0.257           | 0.279              | -1.40                            | -0.48 |
| 8   | 0.2679            | -0.619 | -4.71 | -0.77                           | 0.221        | 0.297           | 0.264              | -1.21                            | -0.34 |
| 9   | 0.3036            | -0.514 | -4.71 | -0.77                           | 0.221        | 0.297           | 0.264              | -1.21                            | -0.34 |
| 10  | 0.3393            | -0.414 | -4.34 | -0.24                           | 0.405        | 0.388           | 0.239              | -0.63                            | 0.15  |
| 11  | 0.3750            | -0.319 | -4.37 | -0.14                           | 0.444        | 0.395           | 0.238              | -0.53                            | 0.25  |
| 12  | 0.4107            | -0.226 | -4.20 | -0.04                           | 0.484        | 0.399           | 0.237              | -0.43                            | 0.35  |
| 13  | 0.4464            | -0.135 | -4.20 | -0.04                           | 0.484        | 0.399           | 0.237              | -0.43                            | 0.35  |
| 14  | 0.4821            | -0.045 | -4.02 | 0.21                            | 0.583        | 0.390           | 0.239              | -0.18                            | 0.60  |
| 15  | 0.5179            | 0.045  | -4.02 | 0.21                            | 0.583        | 0.390           | 0.239              | -0.18                            | 0.60  |
| 16  | 0.5536            | 0.135  | -3.96 | 0.30                            | 0.618        | 0.381           | 0.241              | -0.10                            | 0.70  |
| 17  | 0.5893            | 0.226  | -3.96 | 0.30                            | 0.618        | 0.381           | 0.241              | -0.10                            | 0.70  |
| 18  | 0.6250            | 0.319  | -3.96 | 0.37                            | 0.644        | 0.373           | 0.243              | -0.03                            | 0.77  |
| 19  | 0.6607            | 0.419  | -3.96 | 0.37                            | 0.644        | 0.373           | 0.243              | -0.03                            | 0.77  |
| 20  | 0.6964            | 0.514  | -3.77 | 0.57                            | 0.716        | 0.339           | 0.251              | 0.16                             | 0.98  |
| 21  | 0.7321            | 0.619  | -3.77 | 0.57                            | 0.716        | 0.339           | 0.251              | 0.16                             | 0.98  |
| 22  | 0.7679            | 0.732  | -3.77 | 0.57                            | 0.716        | 0.339           | 0.251              | 0.16                             | 0.98  |
| 23  | 0.8036            | 0.855  | -3.69 | 0.68                            | 0.752        | 0.317           | 0.257              | 0.26                             | 1.10  |
| 24  | 0.8393            | 0.942  | -3.65 | 0.74                            | 0.770        | 0.303           | 0.262              | 0.31                             | 1.17  |
| 25  | 0.8750            | 1.150  | -3.38 | 1.12                            | 0.869        | 0.213           | 0.299              | 0.63                             | 1.61  |
| 26  | 0.9107            | 1.345  | -3.35 | 1.16                            | 0.877        | 0.204           | 0.304              | 0.66                             | 1.66  |
| 27  | 0.9464            | 1.611  | -3.04 | 1.60                            | 0.945        | 0.111           | 0.388              | 0.96                             | 2.24  |
| 28  | 0.9821            | 2.100  | -2.76 | 2.00                            | 0.977        | 0.054           | 0.525              | 1.14                             | 2.86  |

\* 表中  $x_i$  为汞 ppm 值的自然对数,  $\bar{x}$  为自然对数平均数,  $s$  为标准差

正态分布;铅、钴、镍、锰、钛既不符合正态也不符合对数正态分布,而是比较接近对数正态的正偏分布。但其中钴、镍、锰、钛符合对数正态分布的置信系数为  $p = 0.05$ , 偏度不大,故可以用几何平均值表示。而铅的算术平均值与几何平均值相差不大,故用几何平均值也可以。

根据以上检验结果,利用表 1 的基本数据,将济南地区土壤中 20 种元素的平均浓度以及它们的 95% 置信区间列入表 8。

四、 讨 论

(一) 关于背景值的可靠性

以上检验证明,本文给出的济南地区土壤元素背景值是符合实际情况的,可以反映济南地区这些元素的含量。一般来说,由于土壤矿物颗粒和有机质对金属离子有强的吸附作用,所以如有金属离子污染,很容易被土壤吸附和积累在表层,使表土含量高于底土。用表、底土差异显著性测定来判断,济南地区除汞有轻度污染外,其它元素并没有污染。各元素浓度含量也符合国内外土壤背景值的范围。

(二) 关于汞的污染问题

分析 34 个剖面点,汞含量表土大于底土的点有 30 个(其中有 4 个点汞含量大于 0.1

表 7 济南地区土壤中几种元素浓度的分布类型

| 元素 | 样品数 | 置 信 系 数             |                   | 分布类型 |
|----|-----|---------------------|-------------------|------|
|    |     | 正 态 假 设             | 对数正态假设            |      |
| Hg | 28  | $0.05 > p > 0.01$   | $0.2 > p > 0.1$   | 对数正态 |
| Cd | 28  | $0.1 > p > 0.05$    | $0.2 > p > 0.1$   | 对数正态 |
| Pb | 28  | $0.05 > p > 0.01$   | $0.1 > p > 0.01$  | 正 偏  |
| Cu | 28  | $0.01 > p > 0.05$   | $0.2 > p > 0.1$   | 对数正态 |
| Zn | 28  | $0.05 > p > 0.01$   | $0.2 > p > 0.1$   | 对数正态 |
| Co | 28  | $0.05 > p > 0.01$   | $0.1 > p > 0.05$  | 正 偏  |
| Ni | 28  | $0.1 > p > 0.05$    | $0.1 > p > 0.05$  | 正 偏  |
| Mn | 28  | $0.01 > p > 0.001$  | $0.1 > p > 0.05$  | 正 偏  |
| P  | 28  | $0.2 > p > 0.1$     | $0.1 > p > 0.01$  | 正 态  |
| Cr | 28  | $0.2 > p > 0.1$     | $0.2 > p > 0.1$   | 正 态  |
| Li | 28  | $0.18 > p > 0.17$   | $0.19 > p > 0.18$ | 对数正态 |
| As | 28  | $0.2 > p > 0.1$     | $0.05 > p > 0.01$ | 正 态  |
| V  | 28  | $0.2 > p > 0.19$    | $0.3 > p > 0.2$   | 对数正态 |
| Ca | 28  | $0.004 > p > 0.003$ | $0.1 > p > 0.09$  | 对数正态 |
| Mg | 28  | $0.4 > p > 0.3$     | $0.2 > p > 0.1$   | 正 态  |
| K  | 27  | $0.17 > p > 0.16$   | $0.14 > p > 0.13$ | 正 态  |
| Na | 28  | $0.1 > p > 0.05$    | $0.2 > p > 0.1$   | 对数正态 |
| Fe | 28  | $0.11 > p > 0.1$    | $0.19 > p > 0.18$ | 对数正态 |
| Ti | 28  | $0.02 > p > 0.01$   | $0.08 > p > 0.07$ | 正 偏  |
| Al | 28  | $0.4 > p > 0.3$     | $0.3 > p > 0.2$   | 正 态  |

表 8 济南地区土壤中几种元素的平均含量及 95% 置信域 (ppm)

| 元素 | 平均含量  | 95% 置 信 域     | 元素  | 平均含量   | 95% 置 信 域     |
|----|-------|---------------|-----|--------|---------------|
| Hg | 0.016 | 0.0127—0.0206 | Mn  | 486.38 | 446.5—529.83  |
| Cd | 0.045 | 0.042—0.049   | P   | 478.8  | 431.01—503.18 |
| Pb | 22.71 | 20.36—25.34   | V   | 66.62  | 62.93—70.53   |
| Cu | 18.45 | 16.91—20.13   | Ca* | 1.83   | 1.51—2.28     |
| Zn | 57.11 | 53.78—60.64   | Mg* | 1.05   | 0.97—1.13     |
| Co | 11.75 | 11.05—12.50   | K*  | 1.64   | 1.51—1.77     |
| Ni | 26.79 | 25.05—28.65   | Na* | 1.25   | 1.15—1.36     |
| Cr | 52.75 | 49.1—56.4     | Fe* | 2.93   | 2.79—3.08     |
| Li | 28.53 | 26.75—30.43   | Ti* | 0.36   | 0.346—0.374   |
| As | 8.70  | 8.01—9.57     | Al* | 4.71   | 4.44—4.98     |

\* 百分含量

ppm), 仅有 4 个剖面点是表土含量低于底土含量(包括 1 个自然剖面点). 说明济南地区土壤受到汞污染甚为普遍, 范围亦大. 其原因为: (1) 长期耕耘、施用含汞农药(如赛力散), 直接增加汞的含量. (2) 煤与石油燃烧的烟尘中所含汞经过降水进入到土壤中. (3) 土壤表层有机质含量高, 汞与有机质螯合而积累在表层.

(三) 关于镉的含量

本实验测定镉含量所用方法为石墨炉原子吸收法, 用氘灯扣除背景吸收. 通过 81 个样品的分析, 测得镉的含量均在 40ppb 左右, 甚至污灌区的 14 个土壤样品, 其含量也在此范围, 没有发现镉污染. 经过  $t$  值检验亦未发现采样区内土壤有镉污染.

## 参 考 文 献

- [1] 中国科学院土壤背景值协作组, 土壤学报, **16**, 4 (319), 1979.
- [2] 杨学义, 中国土壤学会 1979 年学术年会论文摘要第二集, p. 105.
- [3] 戎捷, 中国土壤学会 1979 年学术年会论文摘要第二集, p. 111.
- [4] 唐诵六, 中国土壤学会 1979 年学术年会论文摘要第二集, p. 107.
- [5] Vistelies, A. B., *J. Geol.* **68**, 1—22 (1960).

## 蓟运河有机氯农药残留分布研究\*

中国科学院环境化学研究所农药组

蓟运河是一条重要的工农业水源. 全河段处于农业区, 下游有生产有机氯农药的天津化工厂(以下称天化), 因此, 蓟运河受到了天化三废排放和农田施用农药的污染. 我们对蓟运河河水及底泥中的有机氯农药分布情况进行了调查.

## 实 验 部 分

## 1. 采样

(1) 采样时间 1979 年 10 月(丰水期)及 1980 年 5 月(枯水期).

(2) 布点原则 考虑到天化三废排放污染远较农田施用农药造成的污染严重, 因此对天化上下十公里的河段布点较密, 其他河段布点较疏, 分别取了水样及底泥样进行分析.

(3) 采样方法 水样用采水器或细口玻璃瓶采取. 采水深度距水面 1 米, 采水量为 1000—1500 毫升. 泥样用抓泥器抓取表层底泥, 折合干泥约 100 克.

(4) 样品保存 水样装于玻璃瓶中. 每 500 毫升水样加 1 毫升浓硫酸酸化. 泥样装于聚乙烯塑料袋中, 处理前置于冰箱内保存.

## 2. 分析方法

(1) 水样 水样用石油醚萃取, 萃取液加浓硫酸净化, 经 2%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  水溶液洗涤后, 干燥定容. 取 1—4 微升注入气相色谱仪测定六六六, 进一步浓缩测定 DDT.

(2) 泥样 风干过筛, 缩分 20 克, 用石油醚-丙酮 (1:1) 混合溶剂萃取. 萃取液水洗脱出丙酮, 其他操作同前, 测定六六六和 DDT. 含元素硫的样品, 用 99.5% 的铜粉处理<sup>[1]</sup>.

(3) 色谱条件 山东滕县 SP-501 及北京分析仪器厂 2305-E 气相色谱仪, 氚钨源电子捕获检测器; 长 2 米、内径 3 毫米的玻璃色谱柱; 固定相 2% QF<sub>1</sub>, 1.5% OV-17/chromosorb W AW-DMCS; 氮气流速 40—60 毫升/分; 柱温 190—200℃. 按外标法用峰高定量.

## 结 果 与 讨 论

## 1. 河水中有有机氯农药的浓度与分布

图 1 为天化上下十公里河段和整个采样河段水中六六六的分布图. 无论丰水期还是枯水期, 河水中六六六浓度均低于地面水质标准的规定. 丰水期与枯水期相比, 中上游无明显差别, 而在天化附近及其下游, 枯水期河水中的六六六浓度则明显高于丰水期. 水中六六六浓度沿河段的分布顺序为: 天化上下十公里 > 下游 > 中上游. 天化排污口附近浓度最高.

这一分布可粗略地用下列诸方程式表示.

在丰水期, 从天化向上游

\* 天津市环境保护研究所参加了丰水期工作.