

环境科学导刊 (双月刊)

HUANJING KEXUE DAOKAN

第 31 卷 第 5 期 总第 140 期

2012 年 10 月 25 日出版

目 次

· 专题研究 ·	
抗交联剂对聚丙烯酰胺分子量和絮凝性能的影响	丁怡然 (1)
纳帕海湿地生态系统功能与服务价值评估研究	和建萍, 刘立涛 (5)
昆明市石漠化敏感性评价	吴风志, 王金亮, 张俊黎, 陈慧蓉, 高雁 (10)
· 环境保护 ·	
县域尺度下生态补偿机制构建初探——以桐庐县为例	曹睿, 张慧君 (14)
云南农村环境问题及其保护初探	杨文栋 (17)
辽河保护区治理与保护能力建设研究	宋歌 (22)
浅析加强基层环保能力建设	王嵩 (24)
· 水环境保护 ·	
我国河流湖泊磷污染研究进展	金雪莲, 任婧, 夏峰 (26)
应用水培蔬菜净化滇池富营养水体分析研究	李发荣, 余冬 (32)
滇池湖泊浮游植物变化趋势分析	黄俊 (35)
滇池流域典型小流域农业种植情况调查	和兰娣, 毕金, 杨赵 (38)
藻量对湖泊富营养化监测指标的影响探讨	杨小珊, 殷丽萍 (42)
· 污染防治 ·	
福州市饮用水源地农村污水处理技术探讨	李艳波, 林金画, 温和 (46)
滇池流域农村分散污水处理现状调查	王丕祥, 和兰娣, 支国强, 杨育华 (49)
玉溪市中心城区大气污染分析及防治对策探讨	徐著荣 (53)
临沧市矿业开发中存在的问题及保护对策建议	杨丽娟 (57)
· 污染治理技术 ·	
Fenton 氧化技术处理印染废水的试验研究	李勇, 朱素芳, 郑定成 (62)
气浮 + A/O + 接触氧化 + 转盘过滤法处理饮料废水的应用研究	徐长城, 李立雄 (65)
螺旋藻废水处理工艺及其应用	杨敏, 张传光, 严谷芬, JEFFREY X. HA (美) (68)
· 环境评价 ·	
大连市水环境健康风险评价	魏金波, 郑怀军, 刘欣 (71)
养殖海水中环境激素的环境风险评价技术研究	高晨宇, 闫新萍 (74)
云南昭通地表水水质分析与评价	刘园园, 查宏波, 黄韦华, 赵芳, 邹萍, 王强, 魏世强, 木志坚 (77)
干旱区内陆河流水电规划环境影响评价指标体系及其在方案环境比选中的应用	许玉 (82)
江阴市部分乡镇工业集中区土壤重金属环境质量评价	徐秋军, 鲁宝权, 孙靖 (86)
昆明地区花卉生产对水环境影响的调查研究	戴丽, 张萍, 汤承彬, 陶祖盛, 王继华, 窦晓黎 (90)
曲靖市中心城区环境空气质量变化趋势	赵洲 (93)
· 环境监测 ·	
便携式 X 荧光光谱仪的实测比对与应用	王立前, 向峰 (97)
昆明市温室气体自动监测初探	向峰, 谢海涛, 杨良 (102)
地表水自动监测中电极法测定氨氮方法确认	陆锦标 (106)
如何提高压差法测定 BOD ₅ 标样考核合格率	张莉萍 (109)
连续流动分析仪测定地表水中挥发酚的方法探讨	封晓杰, 顾旻晨, 叶露 (111)
离子选择电极法测定土壤中氟前处理的改进初探	李娅萍, 杨小珊 (114)
火焰原子吸收法测定弥勒县磷电、焦化行业废水中铜、铅、锌含量	尚晓华 (116)
环境空气自动监测质量管理探讨	师莉莉, 向峰 (119)
超高效液相色谱法测定地表水中多环芳烃的实验分析测量不确定度评定	张明, 唐访良, 徐建芬, 陈峰, 余波 (122)
ASTAR IR-200 红外三波数测油仪自校方法	邓飞宇, 林杰 (128)
南宁市医用 III 类射线装置使用及防护现状调查	梁小丽 (131)
热释光测量法在云南省辐射环境质量监测中的应用	杨渐文, 文自富, 李程 (134)

《环境科学导刊》发行数字期刊的声明	(4)
《环境科学导刊》征稿简则	(45)
《环境科学导刊》征订启示	(127)
封面图片: 昆明官渡古镇	刘建明摄

期刊基本参数: CN53-1205/X * 1982 * q * A4 * 136 * zh * P * ¥10.0 * 2000 * 38 * 2012-10

ENVIRONMENTAL SCIENCE SURVEY

(Bimonthly) Vol. 31 No. 5 2012

CONTENTS

The Influence of Anti – Crosslinking on Molecular Weight of Polyacrylamide and Its Flocculation Performance	DING Yiran (1)
A Research of Ecosystem Function and Services Valuation of Napahai Wetland	HE Jianping etc. (5)
An Evaluation on Desertification Sensitivity of Kunming Municipality	WU Fengzhi etc. (10)
A Study on Building Payment For Ecological Services Mechanism at County Level; A Case of Tonglu County	CAO Rui etc. (14)
A Study on Rural Environment Problems and Protection in Yunnan Province	YANG Wendong (17)
A Research on Liao River Protected Area Management and Capacity Building	SONG Ge (22)
An Analysis of Local Capacity Building for Environmental Protection	WANG Song (24)
The Research Progress on the Arsenic Pollution of the Rivers and Lakes in China	JIN Xuelian etc. (26)
A Research on Purification of the Eutrophicated Water by Hydroponic Vegetables in Dianchi Lake	LI Farong etc. (32)
An Analysis of Phytoplankton Change Trend in Dianchi Lake	HUANG Jun (35)
A Survey on Agricultural Cultivation in the Typical River Basins of Dianchi Lake Catchment	HE Landi etc. (38)
A Discussion about the Impact of Algae Biomass on the Monitoring Index of Lake Eutrophication	YANG Xiaoshan etc. (42)
A Discussion about Rural Wastewater Treatment at Drinking Water Sources in Fuzhou City	LI Yanbo etc. (46)
A Survey of Rural Dispersed Wastewater Treatment in Dianchi Lake Catchment	WANG Pixiang etc. (49)
An Analysis of Air Pollution and Its Prevention and Control for the Urban Center of Yuxi City	XU Zhurong (53)
Environmental Issues and Environmental Protection for the Mining Industrial Development in Lincang Municipality	YANG Lijuan (57)
An Experimental Study on Treatment of Printing and Dyeing Wastewater with Fenton Oxidation Technology	LI Yong etc. (62)
A Study of Air Floatation – A/O – Biological Contact Oxidation – Rotary Disc Filter Processes for the Treatment of Beverage Wastewater	XU Changcheng etc. (65)
Spirulina Wastewater Treatment Process and Its Application	YANG Min etc. (68)
The Health Risk Assessment of the Water Environment in Dalian Municipality	WEI Jinbo etc. (71)
A Research on Environmental Impact Assessment of Environmental Hormone in Seawater for Aquaculture	GAO Chenyu etc. (74)
An Analysis and Evaluation of Surface Water Quality of Zhaotong in Yunnan Province	LIU Yuanyuan etc. (77)
The Environmental Impact Assessment Index System and Its Application in Environmental Option Selection for the Hydropower Development Plan of Inland Rivers in Arid Area	XU Yu (82)
Environmental Quality Assessment of Heavy Metal in Soil in the Township Industrial Parks of Jiangyin Municipality	XU Qiuqun etc. (86)
An Investigation and Research on the Impact of Horticulture on Water Environment in Kunming	DAI Li etc. (90)
The Development Trend of the Environmental Air Quality in the Urban Center of Qujing City	ZHAO Zhou (93)
Testing, Comparison and Application of Portable X – Ray Fluorescence Spectrometer	WANG Liqian etc. (97)
A Research on Automatic Monitoring of Green House Gas in Kunming Municipality	XIANG Feng etc. (102)
Verification of Using Electrode Method to Detect Ammonia Nitrogen in Automatic Monitoring of Surface Water	LU Jinbiao (106)
How to Improve the Acceptance Rate of Assessing Differential – Pressure Method in Detecting the Standard Sample of BOD ₅	ZHANG Liping (109)
A Discussion about the Methods in Determining Volatile Phenols in Surface Water by Continuous Flow Analyzer	FENG Xiaojie etc. (111)
A Research on Improving the Pretreatment for Fluoride Detection in Soil by Ion Selective Electrode	LI Yaping etc. (114)
Determination of Copper, Lead and Zinc of Phosphorus Power and Coking Industries by Flame Atomic Absorption Spectrometry in Mile County	SHANG Xiaohua (116)
A Study on Quality Management of Automatic Monitoring of Ambient Air	SHI Lili etc. (119)
An Evaluation of the Measuring Uncertainty in Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in the Surface Water by the Ultra – Performance Liquid Chromatography (UPLC)	ZHANG Ming etc. (122)
Self – Calibration of ARSTAR IR – 200 Infrared Oil Content Analyzer	DENG Feiyu etc. (128)
An Investigation of the Current Use and Safeguard of the Medical Grade III Radial Apparatus in Nanning Municipality	LIANG Xiaoli (131)
The Application of Thermoluminescence Measurement in the Monitoring of Radiation Environmental Quality in Yunnan	YANG Jianwen etc. (134)

抗交联剂对聚丙烯酰胺分子量和絮凝性能的影响

丁怡然

(昆明理工大学环境科学与工程学院, 云南 昆明 650500)

摘要: 采用 $K_2S_2O_8/NaHSO_3$ 引发丙烯酰胺溶液聚合, 探讨了抗交联剂甲酸钠对聚丙烯酰胺 (PAM) 的粘均分子量及絮凝性能的影响。研究表明: 以 $K_2S_2O_8/NaHSO_3$ 为引发剂, 反应温度 $20^\circ C$, 引发剂用量为 0.5% , 丙烯酰胺单体浓度 40% , 抗交联剂用量为 5ppm 时, 可获得最高粘均分子量达 1.9×10^7 的聚丙烯酰胺。絮凝实验结果表明: 当抗交联剂用量为 15ppm 时, 所合成的 PAM 的絮凝效果最好, 上层液体的透光度可达 95% 以上。

关键词: 聚丙烯酰胺; 抗交联剂; 分子量; 絮凝性能

中图分类号: X13 **文献标识码:** A **文章编号:** 1673-9655 (2012) 05-0001-04

随着社会经济的发展, 水资源作为人类生存和发展必不可少的资源, 其污染和治理问题不容忽视。在诸多处理水污染的方法中, 絮凝沉降法以其简单易行、分离效率高、价格便宜等优点, 成为了水处理工业中对不易沉降的颗粒进行分离的一种重要的方法^[8]。在水处理过程中, 絮凝剂能有效除去水中 $80\% \sim 90\%$ 的悬浮物和 $65\% \sim 95\%$ 的胶体物质, 有效降低水体 COD; 同时, 通过絮凝剂净化能将水中 90% 以上的微生物和病毒转入污泥中, 降低了下一步进行消毒杀菌的难度^[11]。

聚丙烯酰胺是一类重要的水溶性高分子聚合物, 是有机高分子絮凝剂中用量最大的一种, 其产量占合成有机高分子絮凝剂的 80% 以上。合成聚丙烯酰胺 (PAM) 时, 希望能够得到尽量长而伸展的分子链, 但是在实验中, 由于聚合过程中发生的一定程度上的交联, 而不能得到理想的线性分子链。因此, 通过加入抗交联剂来减少交联现象的发生。

本论文采用引发剂为 $K_2S_2O_8/NaHSO_3$ 的氧化还原体系、水溶液法合成 PAM。研究在合成过程中, 改变抗交联剂甲酸钠的用量, 对 PAM 粘均分子量的影响, 以及改变抗交联剂甲酸钠的用量, 对聚丙烯酰胺 PAM 絮凝性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原料与试剂

丙烯酰胺: 化学纯; 亚硫酸钠、过硫酸钾、甲

酸钠: 分析纯; 高岭土: 化学纯。

1.2 合成方法

采用水溶液聚合法合成非离子型聚丙烯酰胺。在烧杯中加入一定量的丙烯酰胺和蒸馏水, 于 $20^\circ C$ 恒温下边搅拌边溶解, 当丙烯酰胺全部溶解时, 通入氮气以除去反应体系中的溶解氧, 15min 后, 停止通氮气。加入引发剂 $K_2S_2O_8/NaHSO_3$ 和抗交联剂甲酸钠, 继续搅拌至粘度迅速增大时, 停止搅拌, 在室温下静置 48h 后得到胶状聚丙烯酰胺。

1.3 聚丙烯酰胺分子量测定方法

按 GB 12005.1-89 《聚丙烯酰胺特性黏数测定方法》中稀释法, 用乌氏粘度计测定聚丙烯酰胺样品的粘度, 依照 GB/T12005.10-92 计算分子量。得到的分子量为粘均分子量。

1.4 絮凝实验方法

采用的絮凝方法为 SY/T 5796-93 《絮凝剂评定方法》, 选用高岭土体系进行絮凝效果评价。用 1L 蒸馏水溶解 60g 高岭土, 高速搅拌 20min 后密封保存 24h 。称取一定量聚丙烯酰胺样品放于具塞试管中, 加入 20ml 蒸馏水溶解 2h 。将高岭土溶液 pH 值调整在一定范围内, 在单个烧杯中称取 200g 调整过 pH 的高岭土溶液, 以 35r/min 速度搅拌, 同时加入配制好的聚丙烯酰胺溶液, 2min 后停止搅拌, 静置 20min , 取上层清液测定吸光度。 2h 后取上层清液中间层测定吸光度, 同时测量沉降层高度。

2 结果与讨论

2.1 合成工艺条件选择

2.1.1 单体浓度和引发剂用量对 PAM 分子量的

收稿日期: 2012-03-25

作者简介: 丁怡然 (1989-), 女, 昆明人, 硕士研究生, 从事水污染治理与防治研究。

影响

对 PAM 溶液自由基聚合反应，单体浓度和引发剂用量是影响其分子量最重要的因素。不同的单体浓度和引发剂用量，得到 PAM 的分子量也不同。

在本文研究的体系中，不同单体浓度和引发剂用量下 PAM 的分子量变化如图 1。由图 1 可知，当单体浓度为 30% 时，PAM 的粘均分子量最大可以达到 5.57×10^6 ，当单体浓度为 40% 时，PAM 的粘均分子量最大可以达到 1.492×10^7 ，当单体浓度为 50% 时，PAM 的粘均分子量最大可以达到 9.38×10^6 ，可见，单体浓度对 PAM 粘均分子量上限的影响很大。此外，由图 1 还可以看出当单体浓度为 40%，引发剂用量为 0.5‰ 时，合成的 PAM 粘均分子量最高。因此，对本文研究体系而言，最优合成条件为单体浓度 40%，引发剂用量 0.5‰。

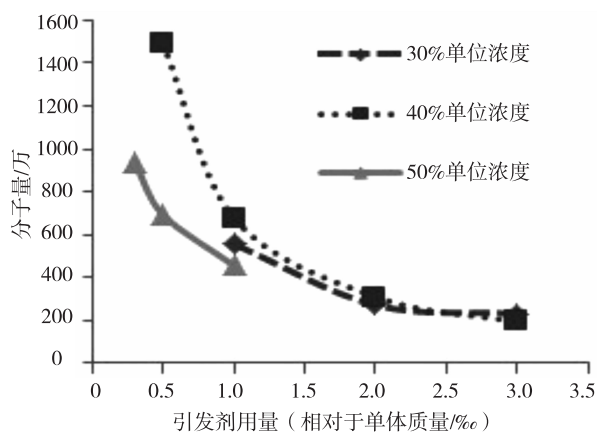


图 1 单体浓度、引发剂用量与分子量间的关系

2.1.2 引发温度对 PAM 分子量的影响

对 PAM 水溶液聚合反应而言，温度是影响聚合反应发生剧烈程度的重要因素。温度过低，聚合反应不发生，无法聚合形成 PAM 产品，而温度过高聚合反应发生过于剧烈，不易形成长而伸展的分子链，导致聚合形成 PAM 的分子量过低。单体浓度为 40%，引发剂用量 0.5‰，抗交联剂用量 5ppm 的条件下，分子量随温度变化的趋势如图 2 所示。由图 2 可以看出，温度为 20℃ 时得到的 PAM 粘均分子量最高，可以达到 1.91×10^7 。随着温度的增加，分子量呈现下降的趋势。而当引发温度为 15℃ 时，聚合反应没有发生，没有得到需要的胶冻状 PAM 产品。因此，对本文合成体系而言，最佳引发温度为 20℃。

2.2 抗交联剂用量对 PAM 分子量的影响

在 PAM 聚合过程中加入抗交联剂是为了减少反应过程中交联现象的发生，得到长而伸展的分子链，提高 PAM 的粘均分子量。然而抗交联剂的加

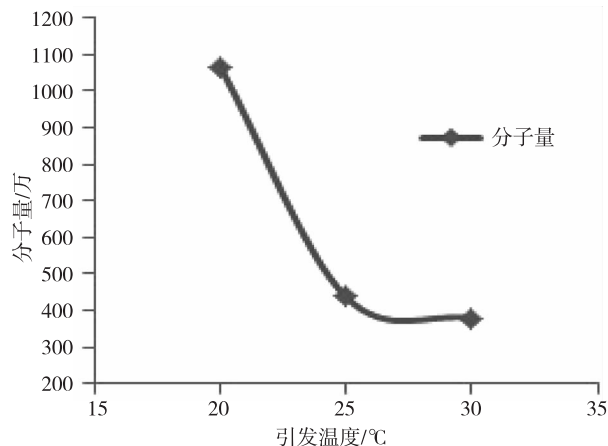


图 2 引发温度与分子量间的关系

入量同样存在最佳用量的问题。图 3 为本文研究的体系中，抗交联剂甲酸钠用量与分子量间的关系。从图 3 中可以看出，当甲酸钠加入量为 5ppm 时，所得到 PAM 的粘均分子量最高，可达 1.91×10^7 。随着甲酸钠加入量的增加，所得 PAM 的粘均分子量均维持在 1×10^7 。此外，由图 3 还可以看出，与不加甲酸钠合成的 PAM 的粘均分子量相比，加入甲酸钠的 PAM 样品粘均分子量基本偏高。

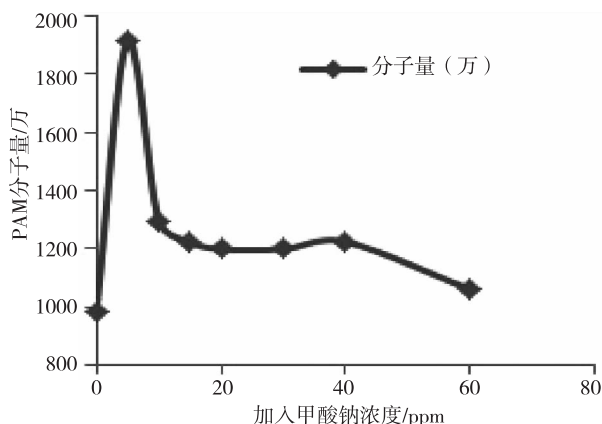


图 3 抗交联剂用量与分子量间的关系

2.3 抗交联剂对絮凝效果的影响

2.3.1 絮凝剂最佳用量

对于不同的体系，不同的絮凝剂投入量得到的絮凝沉降效果也会不同。为了找到适合用于高岭土体系沉降的最佳絮凝剂用量，选取甲酸钠用量为 60ppm 的样品投加到 200g 高岭土溶液中，进行絮凝剂最佳用量实验，高岭土体系溶液调节初始 pH 值为 3.73。图 4 为絮凝剂用量与加入絮凝剂后高岭土溶液上层清液 20min 和 2h 后透光率之间的关系。从图 4 中可以看出，随着絮凝剂用量增加，上层清液的透光率呈现出先增加后降低的趋势。当絮凝剂加入量为 7mg 时，与其他加入量相比，絮凝

体系上层清液 20min 和 2h 时候透光率高, 溶液澄清度较好。图 5 为絮凝剂用量与 2h 后高岭土溶液沉降层高度的关系, 沉降层越高, 说明加入絮凝剂后絮凝沉降下的悬浮颗粒越多, 絮凝效果越好。从图 5 可以看出, 随着絮凝剂用量增加, 沉降层高度先增加后降低。当加入量为 24mg 时, 沉降层高度达到最大, 其次为 4、7、12mg。综合上层清液透光率和沉降层两个衡量絮凝效果优劣的指标来看, 絮凝剂最佳用量应为 7mg, 即 3.5mg/100g (高岭土溶液)。

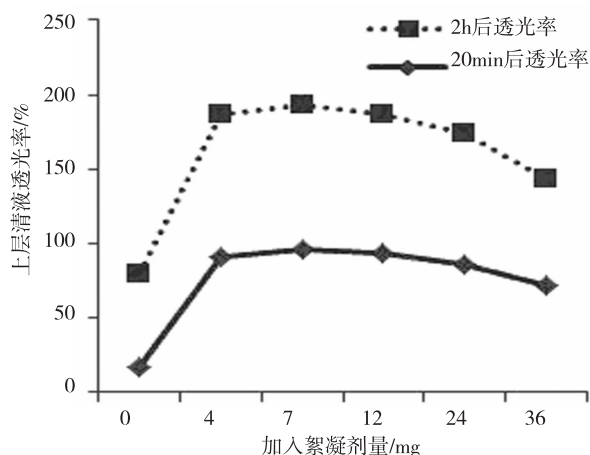


图4 絮凝剂用量与透光率间的关系

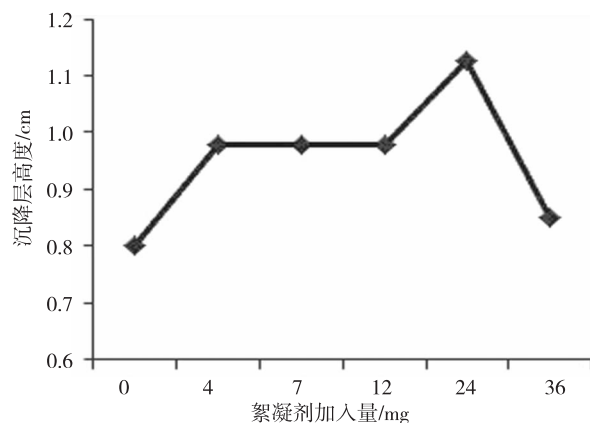


图5 絮凝剂用量与2h后沉降层高度间的关系

2.3.2 抗交联剂用量对絮凝效果影响

确定了絮凝实验的最佳用量之后, 测定不同抗交联剂用量样品的絮凝效果。分别称取 7mg、抗交联剂浓度为 0、5、10、15、20、30、40、60ppm 的 8 个 PAM 样品投加到 200g 高岭土溶液中, 高岭土溶液体系初始 pH 值调节为 3.8。实验结果如图 6 和图 7。

从图 6 可以看出, 甲酸钠用量为 0、5、10、15、20、30ppm 的样品投加到高岭土溶液体系中, 沉降后溶液上层清液透光率在 95% 以上, 溶液透

光性好。从图 7 可以看出, 甲酸钠用量为 15ppm 的样品投加到高岭土溶液体系 2h 后得到的沉降层高度最高。其次为甲酸钠用量为 60ppm、0ppm 和 10ppm 的样品。综合两个指标来看, 最适用于高岭土溶液体系沉降的样品为甲酸钠加入量为 15ppm 的聚丙烯酰胺。

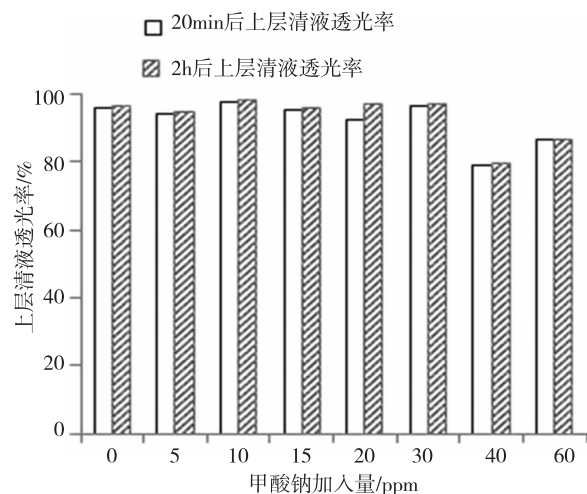


图6 甲酸钠投入量与透光率间的关系

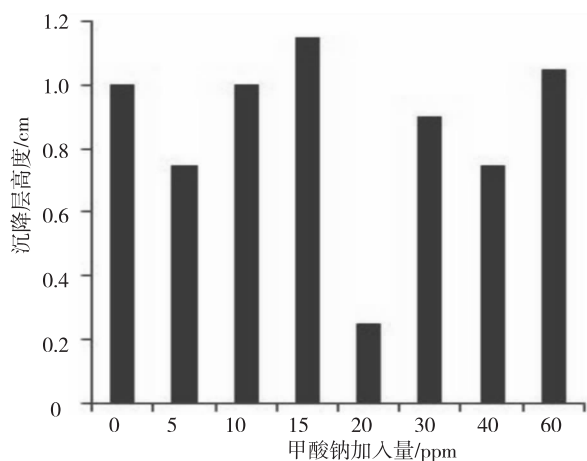


图7 甲酸钠投入量与2h后沉降层高度间的关系

3 结论

(1) 本文采用溶液自由基聚合法, 制备超高分子量聚丙烯酰胺絮凝剂, 在引发温度 20℃、引发剂用量 0.5‰、丙烯酰胺单体浓度 40%、抗交联剂用量 5ppm 的合成条件下, 所合成聚丙烯酰胺的粘均分子量最高可达 1.9×10^7 万。

(2) 对高岭土溶液体系的絮凝实验发现, 当抗交联剂用量为 15ppm 时, 所合成的聚丙烯酰胺的絮凝效果最好, 并且当聚丙烯酰胺用量为 3.5mg/100g (高岭土溶液) 时, 上层液体的透光度可达 95% 以上, 絮凝效果良好。

参考文献:

[1] 李富生. 聚丙烯酰胺的合成技术及应用研究 [J]. 应用化工,

- 2002, (5): 1-4.
- [2] 项林峰. 赤泥沉降用高效聚丙烯酰胺系列絮凝剂的制备与性能研究 [D]. 广州: 中山大学, 2000.
- [3] 郑幼松. 聚丙烯酰胺类絮凝剂的现状与进展 [J]. 山东化工, 2009, (38): 24-27.
- [4] 秦涛. 聚丙烯酰胺类絮凝剂制备的研究进展 [J]. 化工科技市场, 2009, (8): 23-27.
- [5] 刘建平. 高分子量聚丙烯酰胺的合成与应用进展 [J]. 化学工程师, 2010, (8): 26-28.
- [6] 汪多仁. 现代高分子材料 [M]. 北京: 中国石化出版社, 2002: 397-404.
- [7] 刘明华. 有机高分子絮凝剂的制备与应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 3-4.
- [8] 潘祖仁. 高分子化学 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.
- [9] 袁洪军. 聚丙烯酰胺性能的影响因素探讨 [J]. 辽宁化工, 2008, (9).
- [10] 赵红池. 聚丙烯酰胺的合成及性能 [J]. 合成树脂及塑料, 2010, (27): 25-29.
- [11] 苏克松. 聚丙烯酰胺相对分子质量的影响因素及控制研究 [J]. 精细石油化工进展, 2008, (6): 40-42.

The Influence of Anti - Crosslinking on Molecular Weight of Polyacrylamide and Its Flocculation Performance

DING Yi - ran

(College of Environmental Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming Yunnan 650500 China)

Abstract: The polyacrylamide in this paper has been synthesized using potassium peroxydisulfate/sodium hydrogensulfite via free radical solution polymerization. We discuss about the influence of anti - crosslinking on molecular weight of polyacrylamide and its performance of flocculation. The results show that the molecular weight can be 1.9×10^7 when $K_2S_2O_8/NaHSO_3$ is used as initiator, with the initiate reaction temperature at $20^\circ C$, initiator dosage of 0.5%, monomer concentration of 40% and anti - crosslinking dosage of 5ppm. The flocculation experiment shows that when the dosage of anti - crosslinking is 15ppm, the synthesized PAM reaches the best performance of flocculation, and the transparence of the upper layer of the liquid could be more than 95%.

Key words: polyacrylamide; anti - crosslinking; molecular weight; performance of flocculation

《环境科学导刊》发行数字期刊的声明

《环境科学导刊》，投稿及联系邮箱：ynhjkx@yies.org.cn；电话（传真）：0871-4142389；国内统一刊号：CN53-1205/X；国际标准刊号：ISSN1673-9655。

《环境科学导刊》的数字版本已全文入编《中国期刊网》、《中国知网》、《万方数据-数字化期刊群》、《中国核心期刊（遴选）数据库》、《中国学术期刊综合评价数据库》、《中文科技期刊数据库（全文版）》、《教育阅读网》等。所有被本刊录用并发表的稿件文章，将一律由本刊编辑部统一制作成数字版本在以上各数据库发布，并参与光盘版汇编，同时在我刊网站 [Http://hjkxdk.yies.org.cn](http://hjkxdk.yies.org.cn) 发布。若作者不同意稿件参与数字版发行，请另投他刊。本刊所付稿酬包含刊物数字版发行的稿酬，不再另付。

《环境科学导刊》编辑部

纳帕海湿地生态系统功能与服务价值评估研究

和建萍¹, 刘立涛²

(1. 迪庆州环境监测站, 云南 香格里拉 674400; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要:在对纳帕海湿地概况及退化动因进行解析的基础上, 系统介绍了纳帕海湿地生态系统功能, 定量评价了1981~2001年纳帕海湿地生态系统服务价值的变化情况。研究结果显示: 1981年, 纳帕海湿地生态系统服务价值总量为15.64亿元, 2001年降低至1.33亿元。20a来, 纳帕海湿地生态系统服务价值总量下降了91.5%。其中, 下降幅度最大的为废物处理功能29%, 其次为气候调节27.3%, 第三为水源涵养24.7%, 原材料下降幅度最小0.1%。鉴于此, 为了保护纳帕海湿地资源, 实现其可持续发展, 应加强认识, 适度控制旅游规模; 严格执法, 不断完善湿地保护体制机制; 科学管理, 引导湿地资源的合理利用。

关键词: 湿地; 生态系统服务功能; 价值评估; 纳帕海

中图分类号: X171 **文献标识码:** A **文章编号:** 1673-9655(2012)05-0005-05

生态系统服务功能是指生态系统与生态过程所形成及维持的人类赖以生存的自然环境条件与效用, 它不仅包括各类生态系统为人类所提供的食物、医药及其他工农生产的原料, 更重要的是支撑与维持了地球的生命支持系统^[1-2]。湿地作为地球上具有多功能的独特生态系统^[3], 近年来, 其重要性已经得到社会各界的广泛认可, 国内外相继开展了许多关于湿地生态系统服务功能价值研究^[4-7]。

国际湿地科学研究的最新进展和发展趋势主要集中在: 湿地保护与管理, 形成、发育与演化, 古环境重建, 生态过程与动态, 生物多样性保护, 温室气体排放、温室效应和全球环境变化, 湿地退化机制、退化湿地恢复与重建等方面^[8]。

国内学者针对盘锦地区湿地^[9]、洞庭湖湿地^[10]、乌梁素海湿地^[11]、白洋淀湿地^[12]、围填海的滨海湿地^[13]、黄河三角洲湿地^[14]等低海拔湿地生态系统服务功能开展了较多的研究, 但是, 对海拔位于3500m以上的高寒地区的湿地, 特别是城市地区湿地的生态系统服务功能价值研究还比较少见^[15]。鉴于此, 本文选择我国具有独特代表性的低纬度高海拔季节性高原沼泽湿地——纳帕海湿地为研究对象, 在对纳帕海湿地概况及退化动因进

行解析的基础上, 系统介绍了纳帕海湿地生态系统服务功能, 定量评价了1981~2001年纳帕海湿地生态系统服务价值的变化情况, 并提出现阶段保护纳帕海湿地的相关措施, 以期为了保护纳帕海湿地生态系统, 实现其可持续发展提供科学依据。

1 研究区概况

纳帕海是国际重要湿地、云南省省级自然保护区, 也是世界上海拔最高的在构造—岩溶作用下形成的季节性淡水湖泊之一, 藏语称为“纳帕措”, 意为“森林边的湖”。纳帕海地处滇西北横断山脉中段, 香格里拉县城西北部8km处, 位于东经99°37'~99°40', 北纬27°49'~27°55'。纳帕海湖盆南北长10km, 东西宽2.3~2.4km, 总面积约为2400hm², 积水面积660km², 湖面面积31.25km²。年平均降水量828mm, 径流量390mm, 年平均产水量 2.5×10^8 m³。纳帕海补水来源主要是纳赤河、龙潭河、奶子河、达拉河等河流, 其次是雪山融水、季节性森林山泉及降水, 出水全靠山脚下的9个落水洞, 将径流吸入西山腹, 流向汤满、吉仁河两处吐出, 汇入金沙江。纳帕海东、西、北三面为海拔3800~4449m的高山环抱, 平均海拔3260m, 南部与大中甸盆地相连, 周边分布着大大小小14个自然村社, 共493户, 总人口2956人, 主要从事农牧业生产, 耕地面积543.8km², 牲畜养殖26头/户, 种类养殖比例依次为牦牛25.8%、黄牛25.1%、猪23.5%、犏牛8.9%、绵羊11.3%、马5.3%。

收稿日期: 2012-03-29

作者简介: 和建萍(1975-), 女, 1998年毕业于西南师范大学化学化工学院环境学专业, 理学学士, 副高级工程师, 主要从事环境监测、环境影响评价、建设项目竣工环境保护验收调查, 致力于滇西北大香格里拉生态环境、水环境和大气环境保护研究, 探索香格里拉地区的环境保护方法、措施等。

纳帕海是低纬度高海拔季节性高原沼泽湿地，为我国湿地的独特类型。一方面它调节着冰雪融水、地表径流和河流水量，对长江下游水位和水量均衡有着重要作用；另一方面它调节局部气候，兼有水体和陆地双重特征，为黑颈鹤、黑鹳等许多珍稀濒危物种提供栖息繁衍地，孕育了丰富的生物多样性。因而，纳帕海于1984年被列为省级自然保护区，2004年国际《湿地公约》秘书处又批准纳帕海湿地为国际重要湿地。

2 纳帕海湿地退化动因解析

2.1 人为干扰

排水垦殖造田、过牧超载等人类活动的强烈干预对纳帕海湿地发展产生显著影响，40a间湖面积

减少了90%，高原特有水生植物消失或减少，草场资源与牲畜放牧关系严重失调，超载132.5%，土壤养分衰减下降，湿地严重退化^[16]。与此同时，退化湿地土壤碳氮养分变化的研究表明纳帕海湿地沼泽土壤碳氮值较高；人为干扰下的纳帕海湿地土壤空间结构上土壤有机质0~20cm表层与20~40cm表层相差4倍，随着人为干扰加强、沼泽化过程减弱而降低^[17]。此外，旅游活动对纳帕海湿地草甸表层土壤的干扰作用极为显著；旅游干扰下湖滨草甸湿地土壤水文调蓄功能退化^[18]。人为干扰加速了纳帕海湿地退化演替进程，湿地植物群落结构与多样性特征的变化是对人为不同干扰类型与强度的响应^[19]。

表1 纳帕海湿地退化动因分类

动因	作者	研究方法	
人为干扰	排水垦殖造田、过牧超载	田昆, 莫剑峰等 (2004) 田昆, 常风来等 (2004)	(1) 定性方法: 现象描述、机理推导 (2) 定性定量结合: 现象描述、机理推导和实地考察、试验
	旅游干扰	张昆, 田昆等 (2009)	采样调查、实验与统计分析相结合
	排水垦殖、无序旅游、过渡放牧和森林破坏等	肖德荣, 田昆等 (2007)	传统沼泽化理论、纳帕海水文状况、植物群落调查与多样性分析
	人口剧增、旅游开发、过度放牧	田昆, 陆梅等 (2004)	野外调查与室内分析相结合, 对采集的数据进行统计分析
自然因素	区域气候	殷勇, 方念乔等 (2002)	化石样品采集 (湖泊岩芯)、实验室分析
	东亚季风气候	刘占红, 谢曼平等 (2004)	化石样品采集、实验室分析和统计分析相结合
	水文周期	张昆, 田昆等 (2007)	样品采集、实验室分析、统计分析

2.2 自然因素

近16000a以来纳帕海硅藻组合的分布情况和部分已有的数据资料揭示: 16000a以来, 纳帕海的古环境经历了气候冷湿, 水体较深—气候偏干, 水体变浅—短暂冷湿波动, 水位回升—继续变干, 水位回落—湿度增大, 水位不断上升—气候再度逐渐转干至现代气候, 湖水近于干涸的演化过程^[20]。根据沉积环境、总有机碳、氢指数、有机碳同位素、磁化率和粒度等替代性指标以及和陆地、深海气候记录的对比, 殷勇等发现湖面变化和气候有关。低湖面和频繁的湖面波动, 与气候的暖偏干/凉偏湿交替有关。全新世湖盆的萎缩与持续的暖偏干气候有关。这种冷湿—暖干气候与滇西北特殊的地形地貌造成大气环流的独特性有关^[21]。根据湖面涨落、总碳和有机碳同位素的指代意义以及和北半球气候变化的对比, 可以确定纳帕海湖面波动与区域气候变化密切相关。凡是出现湖湾、湖沼或滨湖环境即水位下降的时段, 对应大气温度升高; 凡是出现湖泊近岸、滨外浅湖、半深湖—深湖环境即

水位明显升高的时段, 对应大气温度下降。因此, 湖面升高常伴随有效湿度增加、气温下降, 湖面降低常出现气候偏干、大气温度增加^[22]。此外, 从降水量、蒸发能力、周百年高山冰雪融水以及地下水资源的季节性变化特点来看, 纳帕海湿地草甸水文特征中草甸水位的周期性变化显著, 水文周期对纳帕海湿地的草甸土壤有机质影响显著^[23]。

3 纳帕海湿地生态系统功能及服务价值评估

3.1 纳帕海湿地生态系统功能

根据中国生态服务价值当量因子表, 生态服务被划分为气体调节、气候调节、水源涵养、土壤形成与保护、废物处理、生物多样性维持、食物生产、原材料生产、休闲娱乐共9类^[24]。中国湿地生态系统功能主要体现在废物处理、气候调节和水源涵养三个方面, 单位面积生态服务价值依次为16086.6、15130.9和13715.2元/hm²。此外, 娱乐文化、生物多样性保护、气体调节及土壤形成与保护功能也较为重要, 单位面积生态服务价值分别为4910.9、2212.2、1592.7和1513.1元/hm²。食

物生产与原材料供应功能不属于湿地生态系统功能的主要方面, 单位面积生态系统服务价值较低, 分别为 265.5 和 61.9 元/hm² (表 2)。

表 2 中国湿地生态系统单位面积生态服务价值当量及价值表

	价值当量	服务价值/元·hm ⁻²
气体调节	1.8	1592.7
气候调节	17.1	15130.9
水源涵养	15.5	13715.2
土壤形成与保护	1.71	1513.1
废物处理	18.18	16086.6
生物多样性保护	2.5	2212.2
食物生产	0.3	265.5
原材料	0.07	61.9
娱乐文化	5.55	4910.9

3.1.1 纳帕海湿地废物处理功能

纳帕海湿地长期以来充当香格里拉县城的纳污缸、净化器。纳帕海补水来源主要是流经香格里拉县城的纳赤河、龙潭河、奶子河、达拉河等, 香格里拉县城的城市生活污水、工业废水、医疗废水都经过这些河流排入纳帕海, 纳帕海承纳了香格里拉县城的所有污水、废水。此外, 居住在纳帕海周围近 3000 户居民的生活、生产废水及畜禽粪水等也直接排入了纳帕海及其支流之中。

由于湿地近地面空气湿度大, 可以阻留大气中的粉尘, 故此, 纳帕海湿地还是吸纳空气粉尘的重要场所, 起到净化空气的作用。据迪庆州环境监测站统计, 2004 年 1 月至 2004 年 12 月香格里拉城区环境空气质量周报共计 52 期, 其中只有 5 周的环境空气质量状况为良 (达 II 类标准), 其余均为优; 而 2005 年上半年的空气质量周报中就有 5 周的环境空气质量状况为良。经分析发现主要污染物为可吸入颗粒物 (即 PM₁₀), 主要原因为 2005 年的气候呈反常现象, 自入春以来气候一直干旱, 使纳帕海湿地积水面积急剧缩小, 湿地草甸及近地面大气含湿度减小, 降低了对粉尘的阻留能力。大面积的湿地和保持较大面积的湿地积水面, 有利于净化空气, 保持环境空气质量的清洁。上述情况说明, 气候因素或人为干扰导致的纳帕海湿地面积和积水面积退化, 均会对香格里拉城区的环境空气质量状况产生负面影响。

3.1.2 纳帕海湿地水资源供应功能

湿地常常作为居民生活用水、工业生产用水和农业灌溉用水的水源。纳帕海周边有 14 个自然村共 493 户 2956 口人, 主要以从事农牧业为主, 主

要灌溉用水水源和生活用水水源都来源于纳帕海。其次, 纳帕海湿地同时也是浅水水井水源, 过去香格里拉居民生活用水主要以井水为主, 目前有些居民和农户用水依然以地下水为主, 纳帕海湿地以其水源功能补充地下蓄水系统, 保持其水循环。第三, 纳帕海湿地还是汤满河、吉仁河水源, 为汤满河二级电站、吉仁河电站两电力工业提供水源。

3.1.3 纳帕海湿地水源涵养功能

纳帕海湿地是长江上游地区主要的水源涵养地之一, 在雨季, 过量的水分如洪水, 被储存在土壤 (泥炭地) 中或以地表水的形式 (湖泊、沼泽等) 保存着, 从而减少长江下游的洪水量。这些被储存或被保存的水分在短则数天, 长达数月的时间内缓慢排出, 并在流动的过程中蒸发或渗为地下水。由于湿地的调节作用, 夏季可减少洪峰值, 并使汛期延迟数天, 具有显著的洪水控制和水量调节功能, 对金沙江的水土保持具有重要意义。

3.1.4 纳帕海湿地生物多样性保护功能

纳帕海是生物多样性十分突出的物种基因库, 在该自然保护区内, 由于特殊的气候、地貌和地质以及历史等因素, 为植物的发展、分化提供了良好、特殊的条件, 形成了当地植物的高度分化和独有的特色。该地区被公认为是物种保存中心和形成中心, 现已成为世界上生物多样性保护的重要热点之一。在碧塔海和纳帕海两个自然保护区内, 就有野生种子植物 141 科、568 属、2275 种和兽类、鸟类、两栖爬行类、鱼类等脊椎动物 27 目、65 科、280 种。保护区内现有国家 I 级保护珍稀鸟类 6 种, 国家 II 级保护鸟类十多种: 主要有黑颈鹤、黑鹳等; 保护区内现有保护植物主要有: 云南红豆杉、云南榧树、油吊麦云杉等几十种; 纳帕海水生植被以水葱群落、香蒲群落、鸭子草群落等为主。纳帕海是黑颈鹤的主要越冬地, 这里水草丰富, 食物充足, 远离村庄, 人为干扰小, 是鹤群理想的觅食地和夜宿地。纳帕海良好的自然生态环境, 为生物多样性的保护创造了良好的自然条件。

3.1.5 纳帕海湿地娱乐文化功能

纳帕海自然保护区具有多种多样的湿地景观和生物物种, 其因空气新鲜, 环境优美, 景观独特, 草原广阔, 栖息着许多观赏价值极高的水生动植物, 为人们提供垂钓、骑马、观鸟、赏花等多种机会, 是极好的旅游资源, 成为人们旅游的最佳目的地之一。

3.2 纳帕海湿地生态系统服务价值评估

1981 年中国科学院考察队对横断山滇西北地区考察时, 报道纳帕海湖面积水面积 60000hm², 沼泽面积 28200 hm²。2001 年田昆等对纳帕海自然保护区进行科学考察时发现沼泽面积仅有 2400hm², 雨季也仅 3125hm², 面积减少到近 1/10^[25]。据此, 我们采用纳帕海沼泽面积作为纳帕海湿地面积, 在谢高地等研究的基础上, 测算 20a 来纳帕海湿地生态系统服务价值的变化情况。生态服务价值的计算公式如下:

$$V = \sum_{i=1}^9 P_i S$$

P_i 为单位湿地第 i 种生态系统功能的生态服务价值; S 为湿地沼泽面积; V 为湿地生态系统服务价值总量。1981 ~ 2001 年纳帕海湿地生态系统服务价值变化情况如表 3 所示。

表 3 1981 ~ 2001 年纳帕海湿地生态系统服务价值变化 (百万元)

	1981	2001	2001 ~ 1981	下降率/%
气体调节	44.9	3.8	-41.1	2.9
气候调节	426.7	36.3	-390.4	27.3
水源涵养	386.8	32.9	-353.9	24.7
土壤形成与保护	42.7	3.6	-39.0	2.7
废物处理	453.6	38.6	-415.0	29.0
生物多样性保护	62.4	5.3	-57.1	4.0
食物生产	7.5	0.6	-6.8	0.5
原材料	1.7	0.1	-1.6	0.1
娱乐文化	138.5	11.8	-126.7	8.9
总计	1564.8	133.2	-1431.6	100.0

资料来源: 根据谢高地, 鲁春霞等 (2003) 计算整理。

20a 来, 纳帕海湿地生态系统服务价值总量下降了 91.5%。1981 年, 纳帕海湿地生态系统服务价值总量为 15.64 亿元。其中, 废物处理功能服务价值最大为 4.54 亿元, 其次为气候调节功能 4.27 亿元, 水源涵养功能第三 3.87 亿元, 原材料供给功能价值最低为 170 万元。2001 年, 纳帕海湿地生态系统服务价值总量降低至 1.33 亿元, 比 1981 年减少了 14.32 亿元。其中, 下降幅度最大的为废物处理价值 29%, 其次为气候调节 27.3%, 水源涵养第三 24.7%, 原材料下降幅度最小 0.1%。

4 结论与启示

纳帕海湿地严重退化, 生态系统服务价值大幅度减少的现状, 应当引起社会各界的高度重视。应强化对纳帕海湿地退化的科学认识, 适度控制旅游规模; 严格执法, 不断完善湿地保护体制机制; 科学管理, 引导湿地资源的合理利用, 并最终实现纳帕海湿地生态系统的可持续发展。基于此, 本文提出三项保护措施。

(1) 加强认识, 适度控制旅游规模。强化对纳帕海湿地退化的科学认识, 适度控制旅游规模。一方面, 进一步加强湿地的科普宣传教育。通过广播、电视、培训班等各种形式, 对本地居民和外来游客进行湿地生态系统重要性的宣传, 教育并培养人们保护和正确利用湿地资源的意识和行为。1997 年以来, 伴随着旅游业的大力发展, 纳帕海附近居民的经济收入迅速增加, 人们逐渐意识到保护纳帕海的自然环境, 就是维护自己的经济利益, 因此自觉加入到保护纳帕海自然环境的队伍当中。另一方面, 科学测度纳帕海湿地的最大旅游容量, 适度控制旅游规模, 减少游客对湿地生态系统的外在压力。

(2) 严格执法, 不断完善湿地保护体制机制。《中华人民共和国自然保护区条例》和《云南省人民政府关于加强湿地保护的決定》为湿地保护提供了法律保障, 但是由于其针对性不强, 因此在可操作性上存在一定的不足。鉴于此, 在严格遵守上述法律、法规的基础上, 建议制定并实施《云南纳帕海自然保护区管理条例》, 建立一套完善的保护纳帕海湿地生态系统的监督管理体系, 把纳帕海湿地生态系统的保护工作落到实处。

(3) 科学管理, 引导湿地资源的合理利用。应当从以下两个方面入手: 首先水利和环保部门应该对湖泊水位与水质进行实时监测, 针对湖泊雨季洪水淹没大片草甸, 干季湿地面积大幅度缩小问题展开综合治理工作; 动态掌握湿地环境质量变化, 制定并实施严格的污染物排放标准, 坚决杜绝生活与生产垃圾、废水直排现象。其次, 同时开展纳帕海的保护与恢复工作。针对排水垦殖造田和过牧超载等人为干扰, 政府引导广大牧民采取定点圈牧、轮牧方式, 合理放牧, 在原来自然放牧的基础上, 适当建立人工草场, 缓解草场过度放牧的压力; 政府应当继续采取退耕退牧还林还草, 恢复与重建植被等措施, 延缓暴雨径流与泥沙淤积, 减少进入湿地的泥沙淤积量。此外, 规范景区管理, 对纳帕海生态旅游核心区不合理建筑物进行拆除, 禁止在景区周围建立现代化餐饮、住宿等旅游接待设施, 对纳帕海面山已遭破坏的山体进行生态恢复。根据环境容量严格控制旅游人数, 发展生态旅游。

参考文献:

[1] Daily G C ed. Nature's Service: Societal Dependence on Natural Ecosystems [M]. Washington DC: Island Press, 1997.
 [2] 欧阳志云, 王如松. 生态系统服务功能于可持续发展, 社会 - 经济 - 自然复合生态系统可持续发展研究 [M]. 北京: 中

- 国环境科学出版社, 1999.
- [3] 河池. 生态服务功能研究 [M]. 北京: 气象出版社, 2002: 67-87.
- [4] Costanza, R., R. d'Arge, et al. The value of the world's ecosystem services and natural capital [J]. *Nature*, 1997, 387 (6630): 253-260.
- [5] 国家林业局. 中国湿地保护行动计划 [M]. 北京: 中国林业出版社, 2000.
- [6] 欧阳志云, 王效科, 苗鸿. 中国陆地生态系统服务功能及其生态经济价值的初步研究 [J]. *生态学报*, 1999, 19 (5): 607-613.
- [7] 李文华, 欧阳志云, 赵景柱. 生态系统服务功能研究 [M]. 北京: 气象出版社, 2002.
- [8] 杨永兴. 国际湿地科学研究的主要特点、进展与展望 [J]. *地理科学进展*, 2002, 21 (2): 111-120.
- [9] 辛琨, 肖笃宁. 盘锦地区湿地生态系统服务功能价值估 [J]. *生态学报*, 2002, 22 (8): 1345-1348.
- [10] 庄大昌. 洞庭湖湿地生态系统服务功能价值评估 [J]. *经济地理*, 2004, 24 (3): 391-394.
- [11] 段晓男, 王效科, 欧阳志云. 乌梁素海湿地生态系统服务功能及价值评估 [J]. *资源科学*, 2005, 27 (2): 110-115.
- [12] 张素珍, 王金斗, 李贵宝. 安新县白洋淀湿地生态系统服务功能评价 [J]. *中国水土保持*, 2006, (7): 12-15.
- [13] 王静, 徐敏, 张益民, 等. 围填海的滨海湿地生态服务功能价值损失的评估——以海门市滨海新区围填海为例 [J]. *南京师大学报*, 2009, 32 (4): 134-138.
- [14] 韩美, 张晓慧. 黄河三角洲湿地主导生态服务功能价值估算 [J]. *中国人口·资源与环境*, 2009, 19 (6): 37-43.
- [15] 张天华, 陈利顶, 普布丹巴, 等. 西藏拉萨拉鲁湿地生态系统服务功能价值估算 [J]. *生态学报*, 2005, 25 (12): 3176-3180.
- [16] 田昆, 莫剑锋, 陆梅, 等. 人为活动干扰对纳帕海湿地环境影响的研究 [J]. *长江流域资源与环境*, 2004, 13 (3): 292-295.
- [17] 田昆, 常凤来, 陆梅, 等. 人为活动对云南纳帕海湿地土壤碳氮变化的影响 [J]. *土壤学报*, 2004, 41 (5): 681-686.
- [18] 张昆, 田昆, 吕宪国, 等. 旅游干扰对纳帕海湖滨草甸湿地土壤水文调蓄功能的影响 [J]. *水科学进展*, 2009, 20 (6): 800-805.
- [19] 肖德荣, 田昆, 袁华, 等. 滇西北高原典型退化湿地纳帕海植物群落景观多样性 [J]. *生态学杂志*, 2007, 26 (8): 1171-1176.
- [20] 刘占红, 谢曼平, 方念乔, 等. 云南中甸纳帕海 16000 年以来硅藻植物群的演化及其古环境意义 [J]. *地质科技情报*, 2004, 23 (3): 35-46.
- [21] 殷勇, 方念乔, 盛静芬, 等. 云南中甸纳帕海湖泊记录指示的 57ka 环境演化 [J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2002, 22 (4): 99-106.
- [22] 殷勇, 方念乔. 云南中甸纳帕海 57000 年来湖泊气候记录及与海洋记录的对比 [J]. *地学前缘*, 2002, 9 (1).
- [23] 张昆, 田昆, 莫剑锋, 等. 水文周期对纳帕海高原湿地草甸土壤碳素的影响 [J]. *湖泊科学*, 2007, 19 (6): 705-709.
- [24] 谢高地, 鲁春霞, 冷允法, 等. 青藏高原生态资产的价值评估 [J]. *自然资源学报*, 2003, 18 (2): 189-196.
- [25] 田昆, 陆梅, 陆凤来, 等. 云南纳帕海岩溶湿地生态环境变化及驱动机制 [J]. *湖泊科学*, 2004, 16 (1): 35-42.

A Research of Ecosystem Function and Services Valuation of Napahai Wetland

HE Jian-ping¹, LIU Li-tao²

(1. Environmental Monitoring Station of Diqing Prefecture, Yunnan, Shangri-la Yunnan 674400 China)

Abstract: After the brief introduction and analysis of Napahai Wetland and its degradation drivers, this paper systematically expounds its ecosystem function, and gives a quantitative evaluation about the value change of its ecosystem services from 1981 to 2001. It shows that the value of the ecosystem services of Napahai Wetland has dropped from 1.564 billion RMB in 1981 to 133 million RMB in 2001, with 91.5% of its total value being lost during the past 20 years. 29% of the capacity in waste treatment has been lost, its climate regulation has been reduced by 27.3% and the water conservation has been decreased by 24.7%. However, the raw material presents the least value change with 0.1%. In view of this, in order to effectively protect and develop Napahai Wetland to meet sustainable development, the awareness needs to be built up, the tourism development should be controlled at a proper scale. More strict enforcement is required with improvement of the management mechanism. The wetland resources need to be properly utilized based on the scientific management.

Key words: wetland; ecosystem function and services; economic valuation; Napahai

昆明市石漠化敏感性评价

吴风志, 王金亮, 张俊黎, 陈慧蓉, 高雁

(云南师范大学旅游与地理科学学院, 云南昆明 650500)

摘要:以 TM 影像为数据源, 选取植被覆盖率、裸岩率、坡度和降雨量为评价指标, 开展昆明市石漠化敏感性评价。评价结果显示, 昆明市石漠化不敏感面积为 7581.53km², 轻度敏感面积为 5564.97km², 中度敏感面积为 2810.42km², 高度敏感面积为 5080.30km²。从空间分布上看, 昆明市石漠化敏感性较高的区域主要分布于金沙江流域和东南部地区, 这些区域为典型的喀斯特地貌, 地表破碎、坡度较大, 水土流失较为严重。总体而言, 昆明市石漠化敏感性总体相对较高, 在区域开发与保护过程中要引起高度重视, 避免石漠化生态环境问题的出现或升级。

关键词:石漠化; 遥感技术; TM 影像; 象元二分模型; FCD 模型; 昆明市

中图分类号: X32 **文献标识码:** A **文章编号:** 1673-9655 (2012) 05-0010-04

石漠化是湿润喀斯特地区特有的、在脆弱的喀斯特地质基础上形成的一种荒漠化生态现象, 是由于不合理的人为活动参与喀斯特自然过程, 造成植被退化、水土资源流失, 导致岩石大面积裸露, 呈现类似荒漠景观的土地退化现象, 是水土流失的顶级表现^[1]。

石漠化敏感性是指在自然状况下发生石漠化可能性的大小。石漠化敏感性评价是为了识别容易形成石漠化的区域, 评价石漠化对人类活动的敏感程度, 并根据区域石漠化的形成机制, 分析其区域规律, 明确可能发生的石漠化类型、范围和可能程度, 从而为政府制定水土保持政策和宏观决策提供科学依据, 为实现区域经济和社会的可持续发展服务。

昆明市地处滇中, 是云南省喀斯特地貌发育的典型地区之一, 针对昆明市进行石漠化敏感性评价, 可以为昆明市生态环境建设与保护、宏观规划和管理等提供依据。

1 研究区概况

昆明市地处云南省中部, 介于东经 102°10' ~ 103°41', 北纬 24°26' ~ 26°33', 南北长 2375km, 东西宽 152km, 总面积 21014.64km²。北临金沙江, 与四川省隔江相望, 南部与玉溪市、红河哈尼族彝族自治州相连, 西部与曲靖市接壤, 是云南省政治、经济、文化、科技和交通的中心。

由于地处云南高原中部, 高原是昆明市辖区的基本地貌形态, 三面环山, 南濒滇池——云贵高原第一大湖。总体地形北部高, 由北向南呈阶梯状逐渐降低, 中部隆起, 东西两侧较低, 以湖盆喀斯特高原地貌形态为主, 红色山原地貌次之。最高海拔 4247.70m, 最低海拔 746m, 大部分地区海拔在 1500 ~ 2800m。昆明属于低纬度高原山地季风气候, 受印度洋西南暖湿气流的影响, 日照长、霜期短, 年平均气温 15℃左右。气候温和, 夏无酷暑, 冬无严寒, 四季如春, 气候宜人, 年降水量 1100mm, 具有典型的温带气候的特点。

截止到 2010 年, 全市人口总数 643.20 万人, 2010 年全年实现地区生产总值 (GDP) 2120.37 亿元, 比上年增长 14.0%。其中, 第一产业实现增加值 120.30 亿元, 增长 4.8%; 第二产业实现增加值 960.86 亿元, 增长 16.7%; 第三产业实现增加值 1039.21 亿元, 增长 12.6%。三次产业结构为 5.7:45.3:49.0。人均生产总值达到 33550 元。

2 研究方法

2.1 评价指标和分级

石漠化敏感性主要根据地形、地貌、植被盖度和降水量等因素来确定, 在参照国家环保总局对石漠化敏感性评价的编制规范和相关研究^[2-4]的基础上, 结合昆明市实际情况, 选取植被覆盖率、裸岩率、坡度和降雨量 4 个因子作为昆明市石漠化敏感性评级指标, 各因子石漠化敏感性等级划分如表

收稿日期: 2012-03-26

作者简介: 吴风志 (1988-), 男, 云南洱源人, 硕士研究生, 主要从事资源环境地理信息系统研究。

1 所示。

表 1 评价指标体系

评价指标	不敏感	轻度敏感	中度敏感	重度敏感	极度敏感
植被覆盖率/%	≥70	50~70	30~50	20~30	<20
裸岩率/%	≤5	5~15	15~30	30~50	>50
坡度/°	≤5	5~15	15~30	30~45	>45
降雨量/mm	≤400	400~800	800~1500	1500~2000	>2000
分级赋值	1	3	5	7	9
分级标准/SS	1.0~2.0	2.1~4.0	4.1~6.0	6.1~8.0	>8.0

按照表 1 的分级标准，在地理信息技术的支持下，按以下公式计算石漠化敏感性综合评价等级：

$$SS_j = \sqrt{\prod_{i=1}^4 C_i}$$

式中， SS_j 为 j 空间单元石漠化敏感性指数；

C_i 为 i 因子敏感性等级值。

2.2 技术路线

研究以 TM 影像为数据源，通过波段运算，获取归一化植被指数 (NDVI) 和裸土指数 (BI)，在此基础上借助像元二分模型，计算植被覆盖率 (F_v) 和裸土率 (F_s)，通过植被覆盖率 (F_v)、裸土率 (F_s) 和裸岩率 (F_r) 三者间的线性关系计算裸岩率 (F_r)。坡度图利用 DEM 数据提取，年降雨量图通过查阅相关文献资料后对行政区赋值并转换为栅格图获取，最后利用地理信息技术，将植被覆盖率图、裸岩率图、坡度图和年降雨量图进行叠加，得到昆明市石漠化敏感性评价图。具体技术路线如图 1 所示。

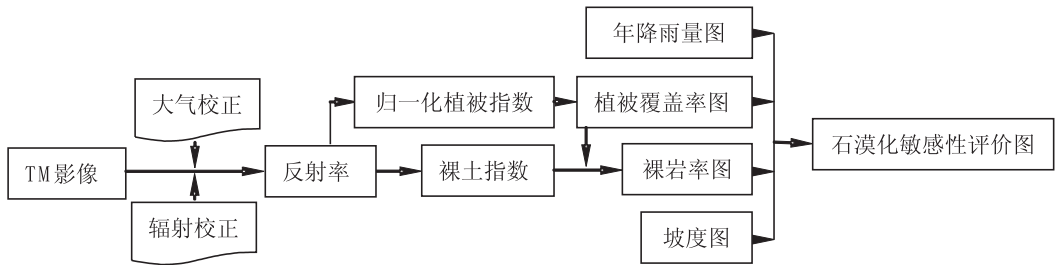


图 1 技术路线图

2.2.1 植被覆盖率计算

传统测量植被覆盖率的方法是地面测量，主要方法有目测法、采样法及仪器法等。由于受到时间、天气及其区域条件等的限制，传统地面测量方法较适合于获取点上的植被覆盖率数据^[5]。对于大范围植被覆盖率数据的测算，使用较多的是利用遥感方法测量，目前较常见的植被覆盖率遥感测量方法有经验模型法、植被指数法、像元分解模型法、FCD 模型法、决策树分类法及其神经网络法等^[6]。本研究中植被覆盖率的测算采用基于 NDVI (归一化植被指数) 的像元二分模型^[7]，计算公式如下：

$$F_v = (NDVI - NDVI_{soil}) / (NDVI_{veg} - NDVI_{soil})$$

式中， $NDVI_{soil}$ 为完全是裸土或无植被覆盖区域 NDVI 值， $NDVI_{veg}$ 则代表完全植被所覆盖的像元的 NDVI 值，即纯植被像元的 NDVI 值。

2.2.2 裸土率计算

裸土率的计算主要利用裸土指数 BI ^[8]， BI 指数的计算使用 FCD 模型中裸土指数的计算方法计算，裸土率 F_s 的计算参考利用 NDVI 估算植被覆盖率的方法来实现，其估算公式如下：

$$F_s = (BI - BI_{veg}) / (BI_{soil} - BI_{veg})$$

式中， BI_{veg} 为完全被植被覆盖的 BI 值， BI_{soil} 为完全是裸土的 BI 值。

2.2.3 裸岩率计算

在喀斯特地区，除某些特殊区域外（如居民点、水域、道路等），其它区域的土地覆被构成均可分成 3 大类：植被、土壤和岩石。因此，基于多光谱遥感影像的裸岩率计算方法认为，在单位面积的区域，若植被覆盖率达到 F_v ，裸土率占到 F_s ，那么裸岩率 F_r 则占到了 $(1 - F_v - F_s)$ ^[9]，即裸岩率公式为：

$$F_r = (1 - F_v - F_s)$$

2.2.4 坡度计算

数字高程模型 (Digital Elevation Model, 简称 DEM) 是区域地面高程的数学表示，是地理信息系统中赖以进行地形分析的核心数据系统^[10]。当前用于地学研究所使用的各种地形因子数据，如坡度、坡向、平面曲率、剖面曲率以及汇水面积等几乎都以数字高程模型作为源数据。本研究所使用坡度数据派生于 25m 分辨率数字高程模型数据。

3 昆明市石漠化敏感性评价

3.1 数据来源

研究所使用源数据主要有：四景 30m 分辨率 Landsat TM 遥感影像（其中两景为 2007 年 3 月底拍摄，其余为 2008 年 4 月初拍摄），数据来源于中国科学院对地观测与数字地球科学中心；昆明市 1:50 万基础地理数据，昆明市 1:25 万土地利用数据（2009 年），数据来源于云南省国土资源厅；昆明市 25m 分辨率 DEM 数据，数据来源于 ASTER GDEM 数据下载平台；昆明市 2008 年各县（区）年降雨量数据，数据来源于 2009 年云南省统计年鉴。

3.2 数据处理

研究所使用的 TM 影像数据已经过几何校正。为计算 NDVI，需要进行大气校正和辐射校正，来源于 ASTER GDEM 数据下载平台的数字高程模型数据，需要经过空间插值和替换对无值区、零值区和噪声区进行处理。对经过处理的遥感影像和数字高程模型数据进行裁剪，获取研究区遥感影像数据和数字高程模型数据。

3.3 植被覆盖率和裸岩率计算

分别选取昆明市遥感影像蓝光波段、近红外波段计算 NDVI，绿光波段、红光波段和近红外波段计算 BI，计算公式为：

$$NDVI = (TM_4 - TM_3) / (TM_4 + TM_3)$$

$$BI = (TM_4 + TM_2 - TM_3) / (TM_4 + TM_2 + TM_3)$$

式中， TM_2 、 TM_3 、 TM_4 分别对应于绿光波段、红光波段和近红外波段。

按照技术路线，使用基于 NDVI 的混合像元二分模型方法计算昆明市植被覆盖率。按照计算公式，计算植被覆盖率，确定完全非植被覆盖的像元 NDVI 值和完全植被所覆盖的像元的 NDVI 值是关键，即 $NDVI_{soil}$ 和 $NDVI_{veg}$ 。参照孙久虎等^[7]利用像元二分模型估算北运河地区的植被覆盖度，以图像中的最小 NDVI 值作为 $NDVI_{soil}$ ，而最大 NDVI 值作为 $NDVI_{veg}$ 。

由于图像中不可避免地存在噪声影响，一般而言，NDVI 的极值并不是 NDVI 的真实最大值与最小值，因此，本研究对其取值时，并不是直接取区域中 NDVI 的极值作为最大值与最小值，而是选取给定置信度区间内频率为 5% 的 NDVI 值和频率为 95% 的 NDVI 值作为 NDVI 的最大值与最小值。

裸土率参照植被覆盖率的计算方法计算，利用植被覆盖率、裸土率和裸岩率三者间的线性关系，

通过波段运算，计算出裸岩率。

3.4 坡度图和降雨量图获取

坡度图由裁切的昆明市数字地面高程模型提取获得。降雨量图，通过查阅资料，将降雨量值赋值于各行政区域（以县为单位），之后以降雨量值为属性值，将行政区划图转换为栅格图并进行重采样获得降雨量图。

3.5 昆明市石漠化敏感性评价

对植被覆盖率图、裸岩率图、坡度图和降雨量图进行分级重分类，转换为统一分辨率（30m）的栅格图，进行累积求四次方根，所得结果即为昆明市石漠化敏感性评价图，对评价图按表 1 分级标准进行分级重分类，对各敏感等级像元个数进行统计，并计算面积。昆明市石漠化敏感性各敏感等级所占面积及比例如表 2 所示。

表 2 昆明市石漠化敏感性各敏感等级所占面积及比例统计表

敏感类型	面积/km ²	面积比例/%
不敏感	7581.525	36.04
轻度敏感	5564.966	26.45
中度敏感	2810.421	13.36
高度敏感	5080.299	24.15

分级、统计结果显示，昆明市石漠化敏感性分为不敏感、轻度敏感、中度敏感和高度敏感四个等级。轻度敏感是指区域自身植被覆盖率高，地形平坦，土质条件较好，在自然和人为干扰情况下不易发生石漠化、水土流失等生态环境问题，轻度敏感所占面积为 7581.50km²，面积比例为 36.04%，在整个区域范围内均有分布；轻度敏感是指区域自然条件好，抗干扰能力较强，但已出现不明显的石漠化等生态问题，轻度敏感区域在全区均匀分布，所占面积 5564.97km²，面积比例 26.45%；中度敏感是指区域范围内已有较为明显的石漠化现象，生态抗干扰能力较弱，中度敏感区域主要分布于金沙江流域、昆明市中部偏西的富民县以及东南部的宜良县、石林县等区域，所占面积 2810.42km²，面积比例 13.36%；高度敏感是指生态环境抗干扰能力较差，已出现或比较容易出现石漠化现象，主要分布于金沙江流域和东南部地区，这些区域为典型的喀斯特地貌，地表破碎、坡度较大，水土流失较为严重，所占面积 5080.30km²，面积比例达到 24.15%。

总体而言，昆明市石漠化敏感性不敏感区域所占面积较少，轻度敏感以上区域面积占有较大比例。在区域开发与保护过程中，对各类型敏感区域

都应予以重视,重点加强高度敏感、中度区域生态整治与环境建设,同时不能忽视对不敏感、轻度敏感区域的保护,要做好相关防治工作,以防止敏感性的升级过度。

4 结语

以地理信息系统技术、遥感技术和全球空间定位技术等为代表的地理信息技术的迅速发展,为研究地球表面各种空间信息和动态变化提供了良好的技术手段。

石漠化作为中国西南地区一个指示生态环境的重要因子,对其进行敏感性评价可以为区域生态环境整治与保护提供科学的参考依据。以不同的石漠化敏感区划作为依据,可以确定相关生态环境整治、建设和保护的重点区域,对区域的开发利用过程中避免石漠化生态环境问题的出现有指导性的意义。

昆明市作为云南省喀斯特地貌发育的典型地区之一,石漠化敏感性总体偏高,在区域开发过程中,要根据敏感性区划,采取相关整治、保护措施,防止石漠化生态环境问题的出现和进一步恶化。

参考文献:

- [1] 王世杰. 喀斯特石漠化概念演绎及其科学内涵的探讨 [J]. 中国岩溶, 2002, 21 (2): 101-105.
- [2] Qiu ~ Hao Huan, Yun ~ Long Cai. Spatial pattern of Karst rock desertification in the Middle of Guizhou Province, Southwestern China [J]. Environmental Geology, 2007, (52): 1325-1330.
- [3] 肖荣波, 欧阳志云. 中国西南地区石漠化敏感性评价及其空间分析 [J]. 生态学杂志, 2005, 24 (5): 551-554.
- [4] 胡顺光, 张增祥. 遥感石漠化信息的提取 [J]. 地球信息科学学报, 2010, 12 (6): 870-879.
- [5] 邢著荣, 冯幼贵. 基于遥感的植被覆盖度估算方法述评 [J]. 遥感技术与应用, 2009, 24 (6): 849-853.
- [6] 程红芳, 章文波, 陈锋. 植被覆盖度遥感估算方法研究进展 [J]. 国土资源遥感, 2008, (1): 13-18.
- [7] 孙久虎, 刘晓萌. 北运河地区植被覆盖的遥感估算及变化分析 [J]. 水土保持研究, 2006, 13 (26): 97-99.
- [8] 江洪, 汪晓钦. 一种以 FCD 模型从 SPOT 影像提取植被覆盖度的方法 [J]. 地球信息科学, 2005, 7 (4): 113-116.
- [9] 张盼盼, 胡远满. 一种基于多光谱遥感影像的喀斯特地区裸岩率的计算方法初探 [J]. 遥感技术与应用, 2010, 25 (4): 510-514.
- [10] 陈楠, 汤国安. 不同空间分辨率 DEM 提取坡度不确定性研究 [J]. 水土保持研究, 2006, 13 (3): 153-156.

An Evaluation on Desertification Sensitivity of Kunming Municipality

WU Feng-zhi, WANG Jin-liang, ZHANG Jun-li, CHEN Hui-rong, GAO Yan

(College of Tourism & Geographical Sciences, Yunnan Normal University, Kunming Yunnan 650500 China)

Abstract: Based on the data taken from the TM images, the desertification sensitivity of Kunming Municipality has been evaluated against such indicators as vegetation cover, bare rock ratio, slope and rainfall. The results show that except the area of 7581.53 km², the rest of the municipal area is susceptible to desertification to different degrees, with the mildly sensitive area of 5564.97 km², the moderately sensitive area of 2810.42 km² and the highly sensitive area of 5080.30 km². Spatially said, most of the sensitive area is distributed in the Jinsha River Watershed and the east-south of Kunming Municipality, where the karst landform is quite developed with steep slope and serious soil erosion. In general, the desertification sensitivity of Kunming Municipality is relatively high, the particular attention should be paid to the conservation during the regional development to avoid the further degrading ecological situation.

Key words: desertification; remote sensing technology; TM image; binary model; FCD model; Kunming municipality

县域尺度下生态补偿机制构建初探

——以桐庐县为例

曹睿¹, 张慧君²

(1. 杭州市环境保护科学研究院, 浙江 杭州 310014; 2. 浙江省环境工程有限公司, 浙江 杭州 310012)

摘要: 为了保护水源区生态环境和推进区域经济社会的可持续发展, 需要建立和完善生态补偿制度。在评价桐庐县现有生态补偿现状的基础上, 整合优化财政补助结构, 提出了建立生态补偿专项资金, 各乡镇的生态补偿资金分配与地区对县域生态环境贡献率、交界断面水质考核和资金使用绩效挂钩的生态补偿制度。

关键词: 生态补偿; 专项资金; 分配指标; 桐庐县

中图分类号: X3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1673-9655 (2012) 05-0014-03

人口和经济的快速增长导致自然环境日益恶化, 全球近 2/3 的生态系统质量不断下降, 环境污染和生态破坏成为当今人类面临的重大问题。造成环境污染和生态破坏的原因之一, 是环境保护具有外部经济性和公共物品特性, 存在社会成本和个人成本、社会效益和个人效益的不对称, 容易导致供应不足或过度开发, 单纯依靠市场机制难以保障其有效供应。生态补偿将环境的外部性和非市场价值转化为真实的经济激励^[1], 是调整经济发展与环境保护相关主体之间利益关系的一种制度安排^[2]。生态补偿机制作为一种新型的资源环境管理模式, 是有效解决生态环境保护资金供求矛盾的重要手段^[3], 日益受到国内外政府和社会各界的关注。如何提高资金使用效益是完善生态补偿机制的重要问题, 生态补偿的目的是在资金约束条件下获取最大的环境效益^[4]。

桐庐县位于浙江省西北部, 地处钱塘江上游, 境内水系发达, 主要河流有富春江、分水江、壶源溪及其较大支流 31 条。作为生态环境敏感区, 资源环境承载能力弱, 承担着重要的生态服务功能: 一方面承担着较重生态建设和环境保护的任务, 另一方面产业政策和经济发展受到了限制, 产业和项目准入门槛高, 丧失了部分发展经济的机会, 造成区域间经济发展的相对不平衡。因此, 如何充分调动地方生态环境保护工作积极性, 梳理整合原有的

生态补偿措施, 创新性地提出一个更为科学、更具操作性的生态补偿机制已经迫在眉睫。这对于实现生态补偿项目的环境目标、提高生态补偿效益, 以及对桐庐县乃至杭州市的全面协调可持续发展具有重要意义。

1 生态补偿现状评价

桐庐县生态补偿的方式主要是以财政补贴、项目带动的补偿形式, 即以政府投资或政府主导的财政转移支付体系为主, 生态补偿资金主要来源于生态县建设专项资金、工业企业技术改造财政资助、农村改厕经费、扶贫帮困、造田改地、水利建设、农村饮用水改造等专项资金, 至 2009 年末已累计投入补助资金达 2028 万元, 主要用于流域环境综合整治项目、区域环境综合整治项目、环境污染综合整治项目、环境综合整治工程、集镇生活污水处理工程、生活垃圾无害化处理工程及配套管网建设。随环境保护工作任务和要求的变化, 在实际过程中出现了一些问题: ①对生态补偿机制缺乏正确认识, 将建立生态补偿机制的要求仅认为是欠发达地区单方面的需求, 将生态补偿简单地等同于政府的财政补助; ②尚未建立一套生态补偿的考核制度, 以及生态补偿的效益评价机制, 对目前生态补偿资金的使用情况和存在问题缺乏深入认识; ③财政补助资金种类繁多, 资金的生态补偿指向尚不清晰, 需要进一步梳理明确和完善; ④重要生态功能区所在区域的生态补偿力度与该地区所承担的生态环境保护 and 建设任务不相协调, 未能充分体现“谁保护, 谁受益”原则。

收稿日期: 2012-03-21

基金项目: 桐庐县环境保护局专项课题研究项目。

作者简介: 曹睿 (1982-), 男, 硕士研究生, 杭州市环境保护科学研究院工作, 主要从事生态环境规划和政策研究。

2 生态补偿机制的建立

2.1 生态补偿的对象

桐庐县各乡镇（街道）、库管委的禁止准入

区、限制准入区、重点准入区和优化准入区和生态公益林等，基本情况如表1所示。

表1 桐庐县各乡镇（街道）基本情况^[5-6]

乡镇名称	行政区域面积/km ²	2009年财政收入/万元	生态环境功能区面积/km ² 及占行政面积比例/%				生态公益林面积/亩及占行政面积比例/%		
			禁止准入区面积(比例)	限制准入区面积(比例)	重点准入区面积(比例)	优化准入区面积(比例)	省级以上面积(比例)	市级面积(比例)	县级面积(比例)
桐君街道	63.73	43180	6.76 (10.61)	51.83 (81.33)	0	5.14 (8.07)	16084 (16.83)	0	10949 (11.45)
城南街道	97.11		5.73 (5.9)	58.64 (60.28)	21.04 (21.67)	11.8 (12.15)	19997 (13.73)	1777 (1.22)	2940 (2.02)
旧县街道	33.50	2896	5.1 (15.22)	27.04 (80.72)	0	1.36 (4.06)	6442 (12.82)	0	4782 (9.52)
富春江镇	198.93	18816	13.28 (6.68)	175.25 (88.1)	7.2 (3.62)	3.2 (1.61)	151898 (50.91)	4461 (1.49)	23823 (7.98)
横村镇	117.64	13208	12.94 (11)	92.95 (79.01)	11.75 (9.99)	0	26528 (15.03)	1425 (0.81)	7370 (4.18)
凤川镇	151.93	3873	4.5 (2.96)	137.14 (90.27)	8.62 (5.67)	1.67 (1.1)	96353 (42.28)	1548 (0.68)	46924 (20.59)
分水镇	299.37	11556	1.96 (0.75)	242.4 (92.55)	14.55 (5.56)	3 (1.15)	88101 (22.43)	29116 (7.41)	0
瑶琳镇	216.62	5033	22.83 (10.54)	185.33 (85.56)	8.46 (3.9)	0	74963 (23.07)	36798 (11.32)	0
百江镇	235.03	990	0	233.1 (99.18)	1.93 (0.82)	0	77316 (21.93)	83102 (23.57)	0
江南镇	78.20	13197	2.8 (3.58)	56.28 (71.97)	14.66 (18.75)	4.46 (5.7)	27756 (23.86)	20294 (17.3)	406 (0.35)
莪山畲族乡	28.73	1202	0	24.97 (86.91)	0	3.76 (13.09)	12101 (28.08)	0	5309 (12.32)
钟山乡	107.79	5349	0	104.03 (96.51)	0	3.76 (3.19)	21009 (12.99)	0	5871 (3.63)
新合乡	74.21	459	0	74.21 (100)	0	0	44656 (40.12)	0	7356 (6.61)
合村乡	122.24	579	4.71 (3.85)	117.53 (96.15)	0	0	38149 (20.81)	16917 (9.23)	0
库管委	37.46	-	0	37.46 (100)	0	0	12472 (22.2)	11022 (19.62)	0
合计	1825	120338	80.61	1618.06	88.21	38.15	713825	206460	115730

2.2 生态补偿专项资金的筹集

在保持现在资金管理不变的前提下，将原先隐含并分散在现行的财政体制分成和各种专项资金中体现生态补偿作用的各种财政转移支付，即将浙江省生态环保财力转移支付资金、杭州市生态补偿专项资金、生态县建设、环保补助、生态公益林补助、生态矿山修复、城建补助、清洁桐庐专项资金、农村生活污水治理补助、农村危旧房改造补助、农村改厕经费、财政支农资金、扶贫帮困、造田改地、水利建设、农村改水等专项资金纳入生态补偿资金之中，县财政在原有生态补偿政策方面已安排资金的基础上，再新增2000万元作为生态补偿专项资金，并视财力可能，逐步进行规模充实和调整，以工程或项目形式，予以补助，实行专款专用，形成聚合效应。

2.3 生态补偿专项资金的分配

生态补偿专项资金按照合理分配、优化结构、公开透明和对经济欠发达乡镇（街道）适当照顾的原则，按照各乡镇（街道）、库管委在综合考量生态功能区划、生态公益林、交接断面水质考核、

生态建设与环境保护目标责任制及生态补偿资金使用绩效考核和环境管理考核基础上分配生态补偿资金。

(1) 生态环境功能区指标。生态环境功能区规划中禁止准入区和限制准入区的面积比重，权重为25%，其中禁止准入区为15%，限制准入区为10%；

(2) 生态公益林指标。生态公益林面积，权重为25%，其中省级以上公益林为15%，市级公益林为7%，县级公益林为3%；

(3) 水环境质量指标。上年度乡镇（街道）交接断面考核结果，权重为25%。考核结果分为优秀、良好、合格、不合格四档，其中优秀、良好、合格、不合格每下降一个档次测算比例降低15%，具体分配比例测算根据每年具体考核结果进行分配。

(4) 生态环保考核指标。上年度各乡镇（街道）、库管委生态建设与环境保护目标责任制考核及生态补偿资金使用绩效考核结果，权重为20%。按考核分值占全县所有乡镇（街道）、库管委考核

分值之和的比例进行分配。

(5) 环境管理类指标。包括主要污染物减排完成情况、飞行监测达标率、环境信访处理满意率，权重为5%。

生态补偿专项资金分配份额计算方法，总份额计算公式为：

$$M = M1 + M2 + M3 + M4$$

其中， M 为分配某地的生态补偿专项资金总份额； $M1$ 、 $M2$ 、 $M3$ 、 $M4$ 为四项挂钩指标的单项份额。

2.4 生态补偿专项资金的兑现

为了更加清晰地体现对欠发达地区和重要生态功能区的倾斜扶持，综合考量各乡镇（街道）、库管委的生态环境功能区划分、财政收入、环保工作绩效等因素实行分档补助，设置不同的兑现补助系数。即莪山畲族乡、百江镇、合村乡、新合乡、库管委，设兑现补助系数为1.2；桐君街道、钟山乡、瑶琳镇、凤川镇、旧县街道，设兑现补助系数为1；城南街道、富春江镇、横村镇、江南镇、分水镇，设兑现补助系数为0.8~0.9。交接断面考核结果为不合格的，第一、二档兑现补助系数降低一档兑现补助；第三档兑现补助系数调整为0.6。

3 结语

当前形势下，开展符合当地实际的生态补偿政

策与机制研究意义十分重大，生态建设补偿机制的建立是一项复杂的系统工程，需要多个环节互相配合，需要解决多方面的问题^[7]。目前对生态建设补偿机制缺乏系统的分析和整体认识，本文尝试构建生态建设补偿机制的整体框架，以期为生态补偿研究和实施提供一定的指导。

参考文献：

- [1] Engel S, Pagiola S, Wunder S. Designing payments for environmental services in theory and practice: An overview of the issues [J]. *Ecological Economics*, 2008, 65 (4): 663-674.
- [2] Wfinscher T, Engel S. Spatial targeting of payments for environmental services: a tool for boosting conservation benefits [J]. *Ecological Economics*, 2008, 65 (4): 822-833.
- [3] Pagiola S. Payments for environmental services in Costa Rica [J]. *Ecological Economics*, 2008, 65 (4): 712-724.
- [4] Jennifer A - G, Alain de J, Elisabeth S. The role of deforestation risk and calibrated compensation in designing payments for environmental services [J]. *Environment and Development Economics*, 2008, 13 (7): 375-394.
- [5] 桐庐县人民政府. 桐庐县生态环境功能区规划 [R]. 2008.
- [6] 桐庐县统计局. 桐庐县统计年鉴 (2010) [M]. 2010.
- [7] 中国生态补偿机制与政策研究课题组. 中国生态补偿机制与政策研究 [M]. 北京: 科学出版社, 2007.

A Study on Building Payment For Ecological Services Mechanism at County Level: A Case of Tonglu County

CAO Rui¹, ZHANG Hui-jun²

(1. Hangzhou Academy of Environmental Sciences, Hangzhou Zhejiang 310014 China)

Abstract: In order to protect the eco-environment of water source area and promote the regional socio-economic sustainable development, the mechanism of payment for ecological services should be established. Based on the analysis of the current payment for the ecological services in Tonglu County, it is suggested to set up a special fund for such payment together with the integration and optimization of financial subsidy structure. The allocation of the fund among the different townships of the county need to be based on their positive environmental contribution for the whole county, the water quality assessment of the interface cross section and the fund use evaluation.

Key words: payment for ecological services; special fund; allocation index; Tonglu County

云南农村环境问题及其保护初探

杨文栋

(云南省辐射环境监督站, 云南 昆明 650032)

摘要: 针对云南农村环境现状展开了调查研究, 对农村环境存在的主要问题和产生原因进行了分析, 提出了相应的整治措施和对策。

关键词: 农村; 环境保护; 新农村建设

中图分类号: X3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1673-9655 (2012) 05-0017-05

改善农村环境, 加强农村环境保护, 是落实科学发展观, 构建社会主义和谐社会的必然要求, 是促进新农村经济社会可持续发展, 建设社会主义新农村的重大任务, 是建设资源节约型、环境友好型社会的重要内容, 是全面实现小康社会宏伟目标的必然选择。

云南省约 4 千万人口, 近 80% 生活在农村, 由于历史和思想认识诸多原因, 在推进社会主义现代化建设的进程中, 农村经济社会发展明显滞后于城市, 出现了城乡经济社会发展的不平衡。统筹城乡经济社会和谐发展是一项长期而艰巨的系统工程, 改善农村环境已成为新农村建设中的重要内容。2007 年, 云南省委省政府出台了《贯彻落实中共中央国务院关于推进社会主义新农村建设的若干意见的实施意见》, 把改善和保护农村环境提到了事关“三农”工作大局、事关全省经济社会可持续发展的战略高度。现就当前云南省农村环境存在的问题进行分析。

1 农村中的环境现状

1.1 乡镇企业污染依然严重

调查发现, 全省乡镇工业“三废”排放量达到了工业企业排放量的 1/3, 一些主要污染物排放量已接近或超过 1/2^[1]; 小造纸、小电镀、小漂染对农村水域环境的污染严重; 土法炼锌、土法炼焦、土法炼硫和小炼铁等小冶炼, 以及小水泥等对农村大气环境的污染严重; 小煤矿、小锌矿、小铋矿等小型矿山的无序开采对农村耕地土质的污染和植被的破坏都产生了严重的影响。乡镇工业“三废”已成为农村生态环境恶化的主要元凶。

1.2 农村生活垃圾的污染

在农村, 缺乏生活污水和垃圾的收集和处理设

施, 生活污水任意排放, 生活垃圾随意堆放或倾倒现象十分普遍; 随着社会的发展和进步, 城乡差距虽在逐渐缩小, 可城市生活垃圾向农村的转移却在扩大, 这些污染物基本未经处理就直接进入了农村, 进一步加剧了农村生态环境的恶化。

云南省每天产生近 3 万 t 的生活垃圾^[2], 其利用率或处置率极低, 在广阔的荒山、偏坡、河道, 以及农村地区的房前屋后随处可见, 不仅占去大量的可耕地, 还污染环境、传播疾病, 给农村地区的生产、生活带来了较大的威胁。

1.3 农作物秸秆的污染

农作物秸秆种类主要有玉米、水稻、小麦、蚕豆、油菜、洋芋、烤烟、甘蔗和其它杂粮等。在云南, 玉米栽培面积达 108.60 万 hm², 产量达 614 万 t, 位居各类农作物之首; 水稻栽培面积 86.60 万 hm², 产量 605.70 万 t。这些秸秆大部分被用作饲料、肥料和燃烧, 其在农作物秸秆总资源量中的占比分别达源量的 33.97%、33.59% 和 17.13%。另有 500 万多 t 农作物秸秆堆弃在农村环境中, 造成大片可耕地的污染^[3]。

1.4 畜禽业对环境的污染

畜牧业的快速发展, 取得了良好社会和经济效益。但小规模落后饲养方式, 点多、面广, 未能对所排放的废物、废液及恶臭等进行集中处置和有效治理, 对当地环境造成了严重危害和破坏。据统计, 全省每年畜禽粪尿产生总量为 9279.40 万 t, 猪粪尿占粪尿总量的 60.20%, 牛粪尿占 33.00%, 羊粪尿占 2.80%, 马粪尿占 2.50%, 家禽粪尿占 1.50%^[4]。而畜禽的粪便大部分堆放在房前屋后或道路旁边, 雨天可阻塞沟渠或渗入地下水, 致使地下水受到严重污染; 晴天经阳光暴晒, 粪便发酵形成恶臭, 空气污浊, 严重影响人居环境和水环

境。严重威胁当地经济持续发展和群众饮用水安全的养殖业污染已成为亟待解决的迫切问题。畜禽养殖业对水环境的污染,表现为污水中含有大量的污染物质,其生化指标极高,致使水体发黑、变臭,高浓度氮、磷则是造成水体富营养化的重要原因;对土壤的污染表现在未经处理的畜禽粪便及畜禽场污水过量施用于农田导致土壤孔隙堵塞,造成土壤透气、透水性能下降及板结,严重影响土壤的质量;对大气环境的污染主要是饲养场产生的恶臭气体中含有大量的氨、硫化物、甲烷等有毒、有害成分,严重影响周围的空气质量,直接危害饲养人员及周围居民身体健康,也影响畜禽的正常生长;对人体健康的影响主要是畜禽粪便中的污染物中有大量的病原微生物、寄生虫卵以及孳生的蚊蝇,增加病原菌和寄生虫的大量繁殖,造成人、畜传染病的蔓延,尤其是人畜共患病时,会发生疫情,给畜禽业带来灾难性危害。

1.5 农药、化肥的污染有所增加

全省农药年平均施用总量从20世纪80年代的1.33万t增长到90年代的3.20万t,年平均递增0.19万t;农药单位面积施用量从20世纪80年代的3.25kg/hm²增加到90年代的3.79kg/hm²,年平均递增0.54kg/hm²。农药施用量最多的是杀虫剂,达860t,其次是杀菌剂;单位面积农药施用量除除草剂呈减少趋势外,其余均为增加趋势,尤以杀鼠剂增加最多,年平均递增达0.45kg/hm²。

1999年,云南农田化肥施用量(折纯)达到108万t。其中氮肥63万t,占58%;磷肥18万t,占17%;钾肥90t,占8%;复合肥18万t,占17%^[3]。目前,云南农田化肥施用量已达197.73kg/hm²^[4]。

在城镇郊区,经济较发达,有机肥缺乏,人们为追求高产而滥用农药和化肥的现象普遍存在。昆明郊区14.52万hm²农田,化肥(折纯)施用量19万t,平均1.30万t/hm²^[5]。由于长期大量施用农药和化肥,导致农作物中农药残留量普遍超标,耕地土壤肥力下降,水环境污染加剧,呈现出“过量施—污染环境—土壤结构恶化—加大用量”的恶性怪圈,同时增加了生产成本,降低了生产效益,影响了农业生产的可持续发展。

1.6 农村燃料使用破坏生态环境

长期以来,云南省农村能源消耗主要分为生活和生产用能两部分,农村生活能源一般以薪柴、干草、枯枝落叶等为主,少量地区用煤。云南省农村

生产用能与生活用能的比例是27:73,能源以煤(43%)和薪柴(41%)为主,其次是秸秆(1%)和电力(4%)^[6]。可见,全省广大农村对薪柴和秸秆等生物能源依靠的比重较大,这对云南省的生态环境是一个巨大的潜在压力。

1.7 石漠化的加剧

石漠化是石质土地的荒漠化,是指在亚热带湿润区岩溶极其发育的自然环境背景下受人为因素的干扰和破坏,造成土壤严重侵蚀,基岩大面积裸露,地表呈现类似荒漠化现象的土地退化,是岩溶地区生态恶化的顶级形态。石漠化是云南生态环境退化的典型特征。云南岩溶面积11.09万km²,占全省国土面积的28.14%;石漠化面积3.48万km²,占18.56%;岩溶面积分布最广的县是蒙自县和罗平县,分布特征为东部由北向南逐渐增多,程度加重,且多集中连片;西部自南向北逐渐增多,多为星状分布^[7]。65个岩溶县森林覆盖率低于全省平均水平,缺水明显;滇东、滇东北大部分地区是石漠化敏感地带,人多地少,开发程度大,基岩裸露,呈现出“山穷、水枯、林衰、土瘦”的景象。石漠化的形成有地质原因,也有人为因素,主要是石漠化地区碳酸盐岩层岩溶强烈,成土缓慢,土体浅薄且不连续,岩土之间粘着力差,若无植被保护,土壤容易侵蚀搬运形成岩体裸露;由于人口的急剧增加,耕地大量开发,林地明显缩小,表土外露扩大,造成水土流失;在石灰岩地区大量开采天然石材也会促使石漠化的发展。

1.8 水土流失严重

云南山多地少,耕地瘠薄,土壤保持对维护生态安全极为重要;云南是大江大河上游地带,上游区的生态保护与下游黄金经济带的生态安全密切相关。云南是全国水土流失的重点省份,水土流失面积达14.13万km²,占全省国土面积的36.88%,水土流失导致的生态环境问题制约着社会经济的发展。水土流失产生的主要原因之一是在大中型工程建设中,缺乏水土保持意识,以破坏生态、牺牲环境为代价,盲目追求低成本的快速扩张。如大(理)保(山)高速公路建设,导致水土流失量10.90万t(1600km),其中约68km的沿河路段,水土流失量1.80万t,占总流失量的16.18%;陡坡开垦,毁林开荒,是水土流失的另一主因,全省>25°的坡耕地有80多万hm²,有7万hm²轮耕地,1992~1996年,全省林业用地年均减少174万hm²,扣除其它地类转化为林业用地后年均实际

减少 10.10 万 hm^2 ^[8]，生态平衡遭到破坏，生态功能受到削弱。

1.9 农膜残留物对农作物的污染

农膜利用是农村提高农业产量的一种辅助技术手段，但农膜用后回收率极低，大量残留在土壤中。据调查，1997 年农用塑料薄膜使用量达 4.85 万 t，其中地膜覆盖面积为 9.71 万 hm^2 ，使用量 3.89 万 t。土壤农膜残留量约 $60\text{kg}/\text{hm}^2$ ，地膜残留率达 20%。实验证明，当土壤中残留农膜量达到 $27\sim 45\text{kg}/\text{hm}^2$ ，小麦和蔬菜产量将分别减产 7% 和 10%，大量的残膜不仅会改变土壤物理性质，阻碍作物生长，其随风飘扬对自然环境和景观的影响也日显突出^[9]。

2 电磁辐射污染现状和特点

2.1 电磁辐射污染现状

电磁辐射污染被称作继大气污染、水污染和噪声污染之后，威胁人类健康的第四大污染。电磁辐射污染是指当电磁辐射场强超过国家标准，对人们生产、生活产生的负面效应，这部分超过标准的附加电磁场便构成电磁辐射污染。

随着人民生活水平的提高以及社会发展进步，人类进入信息社会，伴有电磁辐射的设备日益增多，因此，农村地区的电磁环境状况不容乐观，主要表现在以下几个方面：

(1) 随着无线通信技术的发展，手机等无线通信方式广泛使用，大量的移动通信基站进入农村，使得农村地区的电磁辐射水平有所升高，一方面加强了农村与外界的信息交流和沟通；另一方面基站多采用大范围覆盖的方式，基站发射功率相对较高；部分基站建设选址不当，造成局部区域电磁辐射污染明显。

(2) 高压输变电系统的发展解决了社会经济对电力的需求，大量高压输变电设施与人们的生活环境却越来越接近，高压输变电在运行过程中不可避免地产生了一定强度的电磁辐射。其辐射污染可能对人体健康及有用电信号的接收产生影响。

(3) 许多原来地处远郊、偏僻的广播电视发射台站不断地被扩张的城镇和农村包围，这些发射台站发射功率都相对较高。在城镇和农村发展规划中，缺乏对电磁辐射污染的考虑，给发射台站周边居民生活环境带来较大隐患。随着广电发射系统的不断增加，在方便了文化、信息交流等各项事业发展的同时，由于规划、选址、选型不当，对农村环境造成的影响较大。

(4) 随着农村生活水平的不断提高，各种伴有电磁辐射的家用电器设施大量进入家庭。如：电吹风、电磁炉、微波炉、电视、电脑、无线电话、冰箱、洗衣机、收音机等。由于这些家电的使用和摆放不当，导致生活环境电磁辐射累综合场强的升高，对居民生活造成一定的影响。

2.2 电磁辐射污染特点

(1) 电磁辐射污染是一种能量流污染；

(2) 电磁辐射污染看不见、摸不着、听不到，是人们无法直接感知的；

(3) 电磁辐射危害难以判断，特别是对于非热效应还存在争议；

(4) 电磁辐射兼有用资源和污染要素双重性，作为资源来说应用越来越广，因而环境中的污染水平也越来越高；

(5) 电磁辐射频率宽、覆盖广、场强大。

3 农村环境状况改善的方法与途径

3.1 加大乡镇企业污染监管力度

在重视小城镇建设中合理规划乡镇企业用地，发展污染小、经济社会效益好的企业。严格执行建设项目环境影响评价和“三同时”制度，严禁严重污染企业向农村转移，控制新的污染源。淘汰严重污染环境的落后生产工艺，实行乡镇工业污染源集中管控，实施乡镇企业污染源达标排放工程，有效治理污染源，提高农村环境质量。

3.2 对农药、化肥污染采取有效措施

结合生态农业和生态示范区建设，化肥污染防治和替代主要是通过控制化肥的施用量，积极推广有机肥、生物菌肥、测土配方施肥以及平衡施肥等途径，削减化肥对环境的影响。防治农药污染，主要是控制剧毒、高残留农药的使用，积极推广高效、低毒、低残留农药以及生物农药和进行生物防治，规范开展农残监测工作，确保食品安全和农药残留不超标。从而获取良好的社会、经济和生态效益。

3.3 防治畜禽养殖业污染扩大

建议编制云南畜禽养殖业污染防治及综合利用规划，对畜禽养殖业污染防治工作进行指导；对畜禽养殖业污染进行必要的防治和监管，推广畜禽粪便无害化处理生产有机肥；对生活饮用水源保护区、人口集中及其它环境敏感区内所有养殖企业全部搬迁或关闭；对位于环境敏感区以外的畜禽养殖场，严格按照《畜禽养殖污染防治管理办法》进行治理和管理。

3.4 多渠道增加对农村环境保护的投入

加大对农村环境综合治理资金投入力度,落实好农村环境保护的资金渠道,充分运用经济手段保护农村生态环境。对农村开展生态农业、环保治理、资源综合利用以及技术开发等项目实施税收、金融优惠政策。按照“谁治理,谁投入,谁经营,谁受益”的原则,探索建立有利于多主体参与、多方面投入、多形式经营的利益分配机制,吸引多方资金投入农村面源污染防治,变单项建设保护为综合建设和保护,发挥专项资金的综合效益,全面保护农村生态环境。

3.5 转变观念,解决农村突出环境问题

环境保护要转变观念,树立为新农村建设服务的思想。首先是解决环保工作重城市轻农村的思想,农村是云南省人口分布最多的地区,又是生态环境资源最丰富的地区,解决好农村环境问题,有利于社会经济的发展;其次是从环境容量上充分认识农村产业发展的潜力,针对不同生态功能区,划定重点开发区,限制开发区和禁止开发区,引导企业发展污染少,有利于利用当地自然资源和人力资源的产业,发展农村经济,增加农民收入;三是认真分析农村存在的环境问题,扎实解决一些实际问题,云南农村地域差异大,存在的生态环境问题各不相同,帮助乡镇分析环境优势和劣势,扬长避短,把人为因素造成的环境问题降到最小,新建一些既能美化绿化环境,又能增加经济效益的经济林园,重点解决有碍村容村貌的环境问题。把村级环境问题和乡镇级环境问题乃至县域环境问题结合起来,纳入规划范围,集中资金和力量加以解决,认真开展县域生态环境规划,确定区域经济、环境和社会发展目标。

3.6 保护好饮用水源地,使农民喝上干净的水

农村饮用水大多取自水库、龙潭、河流,一些地区饮水未经处理就直接饮用,对人体健康造成严重影响。据调查,部分水源地水质粪大肠菌群、氮、磷、悬浮物超标,而产生这些要素的主要原因是水源地区域大量耕作中施用化肥、农药,以及在水源地放牧和畜禽养殖场,甚至建有污染的企业。大量的污水和畜禽粪便汇入水源,造成饮用水环境质量下降,环保部门应做好农村水源地保护区的建设工作,严禁在水源保护地建设有污染的企业和畜禽养殖业,严格审批有关水源地建设项目,做好建设项目的环评,确保农村饮用水安全。

3.7 开展循环经济加快社会主义新农村建设步伐
发展循环经济建设资源节约型、环境友好型社会,大力推行经济增长方式从粗放型向集约型转变是认真落实科学发展观,实现可持续发展的重要内容。省委省政府对发展循环经济高度重视,提出了大力推进循环经济工作的要求,要抓住这一机遇,把循环经济工作与社会主义新农村建设结合起来,认真开展新农村建设工作,开展以调整产业结构,优化资源利用,通过农业产业化、旅游产业化、废物资源化、村镇生态化建设,促进增长方式和消费方式的转变,实现经济发展与生态保护并重,资源节约与合理开发并举,创建经济增长、资源节约、生态良好、农民增收的新农村。

3.8 创建生态示范系列,积极推进新农村建设

保护和改善生态环境,不仅是保护和发展生产力,更是人类文明进步的重要标志,关系人民群众长远的根本的利益。但随着农村经济的快速发展和人口快速增加,农村环境以“脏、乱、差”为代表的环境问题日益突出,农村地区环境状况日益恶化,农村环境质量明显下降,直接威胁着广大农民群众的生存环境与身体健康。开展生态村、生态乡镇、生态县等创建活动是农村环境保护参与建设社会主义新农村的最佳切入点,是解决农村环境“脏、乱、差”问题的有效途径;是实现经济发展与环境保护“双赢”的重大措施和重要载体。

3.9 电磁辐射污染防治

(1) 加强电磁辐射环境影响评价工作,严格电磁辐射设施选址和建设的环保要求,控制和降低农村电磁辐射污染。规范电磁辐射设施建设和布局,对不符合要求的电磁辐射设施进行拆除、搬迁或整改,防止产生电磁辐射污染。

(2) 加强电磁辐射环境保护宣传教育工作,提高居民对电磁辐射的防护认识。

(3) 注意家用电器的设置与使用,不要把家用电器摆放得过于集中,以免家人暴露于高辐射场之中,特别是注意远离正在工作中的一些易产生电磁波的家用电器。

4 结论

农村环境问题只有通过发展循环经济,建设资源节约型、环境友好型社会,大力推行经济增长方式从粗放型向集约型转变,把循环经济工作与社会主义新农村建设结合起来,扎实开展新农村建设来解决;创建生态村、生态乡镇、生态县等系列活动

是解决当前农村环境污染问题的重要途径,是农村环境保护参与建设社会主义新农村的最佳切入点,是解决农村环境“脏、乱、差”问题的有效途径。应继续在广大乡镇和农村,大力开展创建“生态示范系列”活动;调整生产结构,发挥资源优势,发展生态经济,增加农民收入;加强对居民供排水、污水处理、生活垃圾处置等设施的建设和管理,严格保护饮用水及其水源地,搞好村容镇貌和环境卫生,改善农民的人居环境;科学使用农药和化肥,减少农业面源污染,推进农村电磁辐射污染防治工作的开展,将环境保护工作纳入新农村建设规划,并为建设“生产发展、生活富裕、乡风文明、村容整洁、管理民主”的社会主义新农村服务。

参考文献:

- [1] 云南省环境保护局. 1999年云南省环境状况公报 [R]. 2000.
- [2] 云南省人民政府研究室, 云南省环境保护局, 云南省生态经济学会. 云南生态经济发展概览 [R]. 2007.
- [3] 云南省土壤肥料测试中心, 云南省土壤肥料工作站. 云南省有机肥料 [M]. 昆明: 云南科技出版社, 1999.
- [4] 云南省环境保护局. 2006年度统计报表 [R]. 2006.
- [5] 昆明市环境保护局. 昆明市生态环境现状调查报告 [R]. 2000.
- [6] 云南省农村能源工作站. 云南农村能源发展对策调研报告 [R]. 2000.
- [7] 云南省国土资源厅. 云南省石漠化现状调查 [R]. 2000.
- [8] 云南省水利厅. 云南省水土流失及防治公告 [R]. 1999.
- [9] 本书编写组. 云南省生态环境现状调查研究 [M]. 昆明: 云南科技出版社, 2004.

A Study on Rural Environment Problems and Protection in Yunnan Province

YANG Wen - dong

(Yunnan Provincial Radioactive Environment Supervision Station, Kunming Yunnan 650032 China)

Abstract: Based on the investigation of the rural environmental situation in Yunnan, the major issues related to the rural environment and their causes have been analyzed in this article. The treatment and countermeasures are also proposed.

Key words: rural; environmental protection; rural development with a new look

辽河保护区治理与保护能力建设研究

宋歌

(辽宁省实验中学, 辽宁 沈阳 110841)

摘要: 辽河保护区治理与保护能力的建设, 通过界碑、围栏、标示牌、宣传牌等设施建设, 重点区域的水质、生态监测站点建设, 保护区综合管理平台建设, 应急保障体系建设, 形成保护区完善的综合监控网络体系, 全面提高保护区基础设施与监控能力。同时, 应使全民参与对“母亲河”的保护。

关键词: 治理; 保护能力建设; 基础设施建设; 综合监控网络体系; 辽河保护区

中图分类号: X32 **文献标识码:** A **文章编号:** 1673-9655 (2012) 05-0022-02

辽河位于中国东北地区南部, 是中国东北地区南部的最大河流, 是中国七大河流之一, 是中华民族和中华文明的发源地之一, 被称为辽宁人民的“母亲河”。

辽河地理位置为东经 117°00' ~ 125°30', 北纬 40°30' ~ 45°10'。发源于河北平泉县, 流经河北、内蒙古、吉林和辽宁 4 个省区, 在辽宁盘山县注入渤海。全长 1430km, 流域面积 22.9 万 km²。

曾经山清水秀的辽河, 一度发黑发臭, 水土流失严重, 生态环境严重恶化, 于 1996 年被国务院确定为国家重点治理的“三河三湖”之一。2010 年 5 月, 辽宁省政府划定了辽河保护区, 成立了辽河保护区管理局, 对辽河保护区实行统一管理, 启动了《辽河保护区“十二五”治理与保护能力建设专项规划》项目, 以加强辽河保护区的污染防治、资源保护和生态建设。

1 辽河保护区的现状存在问题

1.1 综合监测能力现状及存在问题

辽河干流有水文站 8 处、水质监测站(断面、自动站) 13 处, 建在主要支流汇入口。现状存在的主要问题:

- (1) 监测水平落后, 水质监测站以人工站为主, 缺乏自动监测和数据传输设施;
- (2) 生态监测水平十分落后, 基本处于空白状态, 不利于保护区摸清生态资源家底;
- (3) 动态观测和应急响应能力落后。

1.2 管理平台建设现状

目前, 环保部门建有水质管理平台系统, 其主

要功能是数据管理。但监测站点的自动监测水平落后, 没有实现监测站点与数据中心的直接传输。

1.3 围栏、界碑、标示牌、宣传牌现状

随着辽河保护区的划界和建立, 区内将建设大量的人工湿地和生态示范区, 急需管理水平的提高和规范化。在湿地和生态示范区周边建设围栏和标示牌, 可以方便管理, 提升保护区的知名度, 提升民众的保护意识。

2 建设目标

辽河保护区治理与保护能力的建设目标, 是通过围栏、界碑、标示牌、宣传牌等设施建设, 重点区域的水质、生态监测站点建设, 保护区综合管理平台建设, 应急响应体系建设, 完善监测体系和数据综合分析能力, 提升监察应急能力, 实现保护区管理的信息化, 全面提高保护区基础设施与监控能力。

3 规划期限

近期(2011~2012年); 远期(2013~2015年)。

4 具体措施

4.1 综合监测能力建设

4.1.1 水质监测系统建设

规划在辽河保护区内建设水质污染自动监测系统, 由中心站、干流子站、支流汇入口子站和数据传输系统组成, 随时对区域的水质污染状况进行连续自动监测, 形成一个连续自动监测系统。

规划近期建设 1 处水质自动监测中心站, 1 处干流水质自动监测子站, 9 处支流汇入口水质自动监测子站和数据传输系统。

中心站是保护区综合管理平台, 是各子站的网络指挥中心。中心站的主要功能是: 数据通信、实时数据库、报警、安全管理、数据打印。中心站选

收稿日期: 2012-03-13

作者简介: 宋歌, 女, 汉族, 辽宁沈阳人, 辽宁省实验中学学生。研究方向: 辽河保护区治理与保护能力建设。

址在辽河保护区管理局机关。

子站内装有用于测定各种污染物指标的分析仪器及通信设备。子站完成自动监测系统的信息采集,并通过通信设备将各类信息传送给中心站,使管理人员及时了解水质状况,发布水质公报,为控制水质和治理水环境提供科学依据。新建1处辽河干流水质自动监测子站,位于石佛寺;新建9处水质自动监测子站,位于重要支流汇入辽河口处。

规划远期完善中心站功能,建设完善数据分析管理、动态演示等功能,并在其余22处支流汇入口建设常规水质监测断面。

4.1.2 巡护及生态监测站建设

选择保护区内重要的生态结点、重点湿地,野生动物、鸟类、水生生物栖息地,建设巡护及生态监测站,增加必要的观测设施,采用人工监测、自动站观测相结合的方法,具备巡护、湿地监测、珍稀野生动植物监测、鸟类和鱼类观测功能,形成保护区日常巡护管理与生态综合监测网络。

4.1.3 低空航测系统建设

远期规划建设2套低空航测系统,选址在石佛寺水库周边,其服务功能可覆盖整个辽河保护区。用于保护区日常巡检、生态环境遥感监测、突发环境灾害与污染事件持续跟踪监测及救援疏散等。

4.2 综合数据库建设

地理空间信息描述地表自然形态和人文现象,是管理部门决策时必用的重要基础信息。以地理信息系统为中心,进行辽河保护区信息化建设,能够将多种数据资源集成,建立保护区生态环境、水环境、河流湿地、生物多样性等辽河保护区地理信息系统数据库,直观地反映保护区的状态,为保护区管理提供必要信息。

4.3 围栏、界碑、界桩、标示牌、宣传牌建设

4.3.1 围栏建设

在重点生态封育区安装围栏,避免牲畜进入和人为破坏,保障河滨带植被得到有效恢复。

4.3.2 界碑、界桩、标示牌、宣传牌建设

界碑、界桩建设:为明确保护区边界,规划近期在保护区区界与进出保护区的主要道路相交处树立界碑或界桩;自然地表明显、人为活动较少的地段每1000m设置1个,自然地不明显、人为活动较多地段每300~500m设置1个,转向点处必需设置。界桩的设立用以标注辽河保护区边界;界

碑的设立用以标注辽河保护区在省、市、县、乡四级行政区域之间的分界。

标示牌、宣传牌建设:为介绍和宣传保护区管理规定,规划近期在保护区湿地、生态示范区周边的河流交叉点、主要交通路口处树立永久性标示牌。在保护区的一般出入口处、保护区内居民点和人为活动频繁处设立宣传牌,注以宣传标语,宣传相关法律、法规,以提升保护区的知名度与民众的保护意识。

4.4 应急保障能力建设

4.4.1 防洪应急保障

辽河流域降水集中在6~9月,水量变化大,含沙量高。历史上常发生洪涝灾害。为应对汛情等突发事件,保护区应进行通信与信息保障、应急支援与装备保障、物资保障、供电保障、医疗保障,以及水毁工程修复能力的建设。努力保证防汛抗旱通信通畅;储备的抢险机械、物资和救生器材,能满足抢险急需;临时用电、医疗防疫及时到位;对水毁工程力争在下次洪水到来之前尽快修复。

4.4.2 污染事故应急监控

各个水质监测站监测到的实时变化的水质监测数据,河流污染产生的实时数据自动进入自动监测系统的数据库,在已有数据库中保存并进行日平均计算、水质污染级别的计算和主要污染物的确定,通过对污染情况进行分析,及时发出预警信息。

5 全民参与对“母亲河”的保护

辽河是辽宁人民的“母亲河”,在做好辽河保护区治理与保护能力建设的同时,更重要的是全民参与对“母亲河”的保护。利用广播、电视、报刊和网络等新闻媒体,大力宣传根治辽河、彻底恢复辽河生态的重大意义和环境保护方针政策、法律法规;开展多种形式的科普活动和公益性宣传,加强对全社会尤其是青少年的环境保护教育,组建志愿者队伍,积极开展保护“母亲河”活动,不断增强公民的环境保护意识和法制观念,自觉维护保护区生态安全。

参考文献:

- [1] 蒋辉. 环境工程技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- [2] 刘超臣. 环境学基础 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- [3] 黎华寿. 生态保护导论 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2009.
- [4] 章家恩. 生态规划学 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2009.

(下转第25页)

浅析加强基层环保能力建设

王 嵩

(沈阳市环境保护局, 辽宁 沈阳 110011)

摘 要: 围绕环境监察队伍执法能力和环境应急能力等关键问题, 结合基层环境监察工作的经验, 提出了加强环保能力建设的对策。

关键词: 基层; 环保; 能力建设

中图分类号: X32 **文献标识码:** A **文章编号:** 1673-9655 (2012) 05-0024-02

1 加强基层环保能力的关键问题

(1) 要抓环境监察队伍执法能力建设, 打造过硬的执法队伍

环境监察队伍是环境保护现场监督管理的专门执法队伍^[1], 担负着现场监督、环境执法的重要任务。环境监察队伍的能力素质如何, 队伍是否过硬, 将直接关系到环境保护方针政策的贯彻, 环境保护的法律、法规的执行等。因此, 必须大力抓好环境监察队伍的能力建设, 逐步培养监察人员的现场调查、分析能力, 执法处置问题能力, 日常监督管理能力, 重大案件查处能力, 着力打造一支高效、精干、过硬的环境监察执法队伍^[2]。

(2) 要抓环境应急能力建设, 打造快速应急响应的队伍

周生贤部长在 2008 全国环境执法工作会议上指出, 要建成统一领导、分级管理、功能全面、反映灵敏、运转高效的突发环境事件应急机制。按照这一机制要求, 加强基层环保能力建设, 必须抓环境应急能力建设, 着力打造一支能快速应急响应的队伍。加强环境应急建设, 要认真制定并完善环境应急预案, 加强针对性环境应急演练, 要突出环境应急演练的前瞻性、科学性和可行性, 全面提升环境应急处理能力^[3]。

(3) 要抓遂行环境保护的装备保障能力建设, 构建环境装备保障配套体系

环境保护工作需要相应装备保障做支撑。如车辆、仪器设备等。目前, 在一些基层环保单位遂行环境保护的车辆、监测器材等还不能满足新形势下遂行环境保护工作的迫切需要。因此, 必须抓遂行

环境保护的装备保障能力的建设。要构建环境保护工作的装备保障机制, 形成完备的环境装备保障配套体系, 扎实抓好执法装备配套建设, 以适应新形势下对环境保护工作的要求。

2 加强基层环保能力建设的对策

(1) 抓创新, 在健全完善机制上下功夫

江泽民同志曾指出: “创新是一个民族进步的灵魂, 是一个国家兴旺发达不竭的动力。” 加强基层环保能力建设也需要创新, 创新的当务之急是在健全完善机制上寻求突破。一是要完善培训机制, 在建强队伍上下功夫, 使人员素质等到整体提升。要发挥院校培养主渠道作用, 充分借助和利用培训基地, 发挥院校师资、设施、专业对口优势, 积极采取走出去、请进来联合办班等形式, 有计划、有步骤地对人员进行培训深造。与此同时, 要立足岗位培养, 本着缺什么、补什么的原则, 采取短期培训、岗位自学等形式, 培养环境保护方面的人才。二是要完善激励机制。有些从事环保工作的人员满足于对环境保护的一知半解, 缺少开拓创新精神, 满足于维持现状等。这些问题, 既有环保人员个人的原因, 也有激励机制不健全的问题。因此应广泛开展业务竞赛、评优争先以及最佳执法卫士评选等活动。三是要完善交流机制。实践证明, 环境保护工作人员在一个单位、一个部门、一个岗位工作的时间过长, 容易产生惰性, 不利于个人综合素质的提升。适时交流轮换能使环保工作人员获得从事不同性质工作所需要的知识, 增加阅历, 开拓视野, 激发工作进取心。

(2) 抓经常, 在持之以恒上下功夫

加强基层环保能力建设需有恒久性, 贵在经常抓, 不能懈怠。唯有盯住能力建设不放松, 才能促进环保工作不断上台阶。比如, 加强环境应急工

收稿日期: 2012-02-21

作者简介: 王嵩, 女, 汉族, 沈阳市环境保护局工程师, 目前从事环境监察执法工作。

作,提升环境应急响应能力并非是靠喊出来的,也不是有环境应急预案就能解决问题。而是只有在加强环境应急演练上求实效,才能不断地增强应对环境突发事件的能力^[4]。

(3) 抓投入,在保障遂行上下功夫

思想是行动的先导。因此,首先要在思想上认识上投入,要充分认识到加强基层环保能力建设的必要性、紧迫性,这样才能给加强基层环保能力提供强有力的保障^[5]。第二是领导的精力要投入,如各级领导要把有限的精力放在抓遂行环境保护的工作上,这样抓加强基层环保能力建设才不是一句空话。三是经费上要投入,虽然环保经费与现实的环境保护的现实需求有差距,但在加强基层环保能力上必须突出保障工作,求巧妇要为少米之炊。要积极想办法,盘活现有的环境保护保障经费。要积极挖潜,做到精打细算,着力把有限的经费用在刀

刃上,抓保障。这样,用保障支撑,加强基层环保能力的建设才能实现有所作为^[6]。

参考文献:

[1] 韩立钊,任家国. 狠抓监察标准化建设 打造高素质的执法队伍——对环境监察标准化建设的思考 [J]. 山东环境, 2003, (6).

[2] 蔡守秋. 国外加强环境法实施和执法能力建设的努力 [C]. 武汉大学环境法研究所基地会议论文, 2002.

[3] 殷玉婷. 环境保护部召开 2008 年全国环境执法工作会议 [J]. 环境教育, 2008, (4): 51-52.

[4] 周吉平. 程仑加强应急管理体系建设认真履行社会责任 [J]. 北京石油管理干部学院学报, 2010, (1): 4-8.

[5] 李侠,曹红霞,袁忠. 加强基层环境执法能力建设——对当前基层环境执法工作若干问题的分析 [J]. 环境科学与管理, 2007, (7): 16-17.

[6] 李炳彦. 西部开发环境保护工作的几点思考 [J]. 环境保护, 2000, (5): 37-39.

An Analysis of Local Capacity Building for Environmental Protection

WANG Song

(Shenyang Municipal Environmental Protection Bureau, Shenyang Liaoning 110011 China)

Abstract: With regards to the key issues of the capacity building in the environmental law enforcement and emergency response, some countermeasures are proposed in this article based on the working experience in the local environmental supervision unit.

Key words: local; environmental protection; capacity building

(上接第 23 页)

A Research on Liao River Protected Area Management and Capacity Building

SONG Ge

(Liaoning Provincial Shiyuan High School, Liaoning Shenyang 110841 China)

Abstract: The management and capacity building of Liao River Protected Area could be reinforced by demarcation, setting up fences, signs and billboards; and construction of water quality and ecological monitoring sites in the key areas; and establishment of the protected area comprehensive management platform and warning system. Thus a sound monitoring and supervision network is formed, and the infrastructure facilities are improved. Meanwhile, the public need to be engaged in the conservation of the “mother river”.

Key words: management; conservation capacity building; infrastructures construction; comprehensive monitoring and supervision network system; Liao River Protected Area

我国河流湖泊砷污染研究进展

金雪莲¹, 任婧¹, 夏峰²

(1. 云南农业大学资源与环境学院, 云南 昆明 650201;

2. 云南省环境科学研究院, 云南 昆明 650034)

摘要:对我国14个省27处河流湖泊砷污染现状进行了归纳,认为我国河流湖泊砷污染严重,大部分水系中砷含量超过世界淡水砷背景值,最高达到1.9mg/L;水体表层底泥中砷含量范围为4.0~980.6mg/kg,44.5%的水体底泥属于中度及以上砷污染水平,矿业活动是导致砷污染的重要原因之一。在分析河流和湖泊中砷存在形态的基础上,简要探讨了砷的迁移转化过程及影响因素,我国水系表层沉积物中的砷以残渣态为主。比较了6种水体除砷方法,认为土壤法处理云南砷污染地表水更符合廉价、高效的原位修复技术要求。认为未来应加强对沉积物中砷形态的研究,并对河流和湖泊等地表水中砷的迁移转化做出系统的解释。

关键词:砷污染;表层沉积物;迁移转化;除砷;土壤法

中图分类号:X52 **文献标识码:**A **文章编号:**1673-9655(2012)05-0026-06

近年来,我国各大江河、湖库普遍受到不同程度的重金属污染,鄱阳湖、太湖、巢湖、洪泽湖、阳宗海、滇池、湘江、沱江流域、黄浦江、环太湖主要河流、大沙河等地表水受Pb、Cd、Hg、As、Cr污染较重,Pb、Cd、Hg等出现流域性污染,砷污染成为普遍现象。砷在地壳中含量不高,甚至小于一些稀有元素,具有低剂量高毒性、难降解性、形态多变性等特征;可沿食物链进入人体,对肠胃、心血管、神经系统等部位产生毒害,增加癌症发生率,现已被国际癌症研究机构和美国环保署人类有害物质信息库列为第一类致癌物。由于河流和湖泊是人类用水的重要来源,其环境质量的好坏直接影响着人们的生产生活,因此对河流、湖泊砷污染进行系统性研究,开展满足实际需要的砷污染控制措施与治理技术已非常迫切。

1 河流湖泊砷污染现状及污染源分析

1.1 河流湖泊砷污染现状

砷污染区域涉及河套平原、贵州、湖南、广西、云南等地,污染较重的河流湖泊有阳宗海、大屯海、河池、邕江分洪道、都柳江、大沙河、岳阳新墙河等,主要表现为上腹水体和底泥砷含量超出

相关标准。

1.1.1 上腹水体砷污染现状

世界淡水中溶解态砷的平均背景浓度为 1.0×10^{-4} mg/L^[12],我国大部分淡水体系中砷含量都超过此值。湘江是我国河流污染最严重的河流之一,历年监测数据分析发现支流郴江梁家湾断面历年平均值为0.50mg/L^[7];黄浦江上游水体砷平均值为 2.7×10^{-4} mg/L,浓度范围为0.61~ 5.3×10^{-3} mg/L^[13];2006年9月湖南岳阳新墙河水体中含砷量为0.78mg/L,导致8万人饮水困难;2008年云南阳宗海水体中总砷量为0.16mg/L,其中As(III)的平均含量为0.084mg/L,水质从Ⅱ类下降至劣Ⅴ类^[5];2009年1月邕江分洪道东西两省界断面水体砷浓度分别为1.9mg/L和0.51mg/L,初步估算受污水体达1000万m³^[15];2009年6月大屯海水质监测表明砷含量为0.96mg/L,超过国家饮用水标准96倍。

1.1.2 底泥砷污染现状

我国部分水体表层底泥中砷含量范围为4.0~980.6mg/kg(见表1)^[9,11,16~39],明显低于加纳、韩国受污水体底泥中砷含量,但高于阿根廷、法国、德国、意大利、日本、南非等国家水体底泥砷含量^[40,41]。

采用单因子评价法对我国14个省27处水系表层沉积物砷含量进行评价:以《土壤环境质量标准》三级标准为参考,受中度砷污染的河流、湖

收稿日期:2012-04-17

基金项目:国家科技重大专项(2010ZX07212-007)。

作者简介:金雪莲(1985-),女,湖南常德人,硕士生在读,研究方向为水体重金属污染修复。

通讯作者:夏峰(1964-),男,正高工,研究方向为环境生态、重金属污染修复。

泊比例为 7.4%，重度砷污染的比例为 11.1%；以我国水系沉积物砷的平均值为参考标准，情况不容

乐观，其中受中度污染的比例为 7.4%，重度污染的比例为 37.1%。

表 1 我国部分水体底泥砷含量范围

河流/湖泊名称	砷含量范围 /mg·kg ⁻¹	平均含量 /mg·kg ⁻¹	按照全国沉积物背景值标准		按照土壤三级质量标准	
			P1	污染等级	P2	污染等级
温榆河	6.6~2.6	4.3	0.47	未污染	0.11	未污染
温州温瑞塘河	2.9~6.1	5.1	0.56	未污染	0.13	未污染
山东桑沟湾	4.4~9.1	6.1	0.67	未污染	0.15	未污染
呼伦湖	4.3~31.6	10.4	1.14	轻度	0.26	未污染
太湖	3.9~40.5	10.5	1.15	轻度	0.26	未污染
杭州市城区河道	3.2~39.2	10.7	1.18	轻度	0.27	未污染
茅尾海	6.1~18.8	10.9	1.20	轻度	0.27	未污染
乌梁素海	6.1~18.6	11.5	1.26	轻度	0.29	未污染
松花江	4.6~18.3	12.2	1.34	轻度	0.30	未污染
南四湖	8.3~17.8	12.2	1.34	轻度	0.31	未污染
深圳市河流	2.6~41.1	14.0	1.54	轻度	0.35	未污染
上塘河	9.8~19.8	14.3	1.57	轻度	0.36	未污染
淮河(安徽段)	8.9~21.8	14.7	1.61	轻度	0.37	未污染
徐州市主要河流	2.2~29.3	14.7	1.61	轻度	0.37	未污染
武汉市中小河流	11.2~29.9	16.6	1.82	轻度	0.41	未污染
长江	6.4~34.6	19.8	2.18	中度	0.50	未污染
珠江(广州段)	34.6~7.6	25.0	2.75	中度	0.63	未污染
阳宗海	54.9~193.3	31.4	3.45	重度	0.79	未污染
滇池	7.0~162.4	31.9	3.50	重度	0.80	未污染
红枫湖	22.5~49.9	34.9	3.84	重度	0.87	未污染
大沙河	9.4~285.0	56.9	6.25	重度	1.42	轻度
黄浦江	18.7~168.7	73.9	8.12	重度	1.85	轻度
湘江(衡阳段)	12.2~408.9	89.7	9.86	重度	2.24	中度
马鞍山市东北郊区河流	17.9~335.0	94.3	10.36	重度	2.36	中度
铜陵矿区河流	14.0~1100.0	268.8	29.54	重度	6.72	重度
株洲市清水塘工业河道	6.6~4095.8	737.4	81.04	重度	18.44	重度
滇东南三岔河	203.4~1191.8	980.6	107.76	重度	24.51	重度

1.2 河流湖泊砷污染源分析

地表水中砷的输入主要有三个途径：矿物中砷的自然释放、工业“三废”的排放、土壤中砷的淋溶。自然砷广泛分布在土壤和岩石的矿物中，在自然环境的各种外力作用下，砷发生迁移、转化或再固定，在此过程中砷被释放，如岩石中砷的释放导致地下水砷异常。另外，农业污灌及大量施用农药化肥会导致砷在土壤中积累，随之污染地下水和地表水，因而农业砷污染也不容忽视。

我国砷污染主要发生在砷储量相对丰富和含砷矿产资源采、选、冶活动比较密集的广西、湖南、云南、贵州等西南及其周边地区^[42]。矿产资源的开发不一定会导致严重的砷污染问题，但随着矿产

资源开发和利用强度加大，同时企业缺乏对砷回收动力，导致大量含砷物质直接或间接地进入了大气、水体和土壤，使砷污染问题越来越突出。据统计，人为向大气、水体和土壤中排放的砷总量分别达到 28070t/a、28405t/a 和 125010t/a^[43]。从表 1 也可以看出，受人类活动干扰大的地表水底泥砷含量高于受人类活动干扰较小的地区。

2 河流湖泊中砷的存在形态及迁移转化

2.1 河流湖泊中砷的存在形态

砷的危害与其在环境中的形态密切相关，所以环境中砷的形态研究逐渐被重视。自然界中砷以 -3、0、+3、+5 四种价态存在，其中 +3、+5 是常见价态，As³⁻ 只在 Eh 极低的环境下以气态

H_3As 和 $(CH)_3As$ 形式出现，金属砷在自然界中十分稀少。

水体中的砷有溶解态和悬浮态两种形态，进入水体的溶解态砷被水中的颗粒物吸附悬浮于水体，最终会通过沉淀作用转移到沉积相中。沉积物中的砷通常与铁/铝/锰的（氢）氧化物、硫化物、磷酸盐和碳酸盐矿物、粘土矿物以及有机物结合成不同形态。由于不同研究者对砷的形态理解不同而对砷在土壤或沉积物的形态分类不同，Cui 等^[44]提出八类划分法，Wenzel 等^[45]提出六类分法，目前采用较多的是 Tessier 划分法^[46]，即可交换态砷、碳酸盐结合态砷、铁/锰氧化物结合态砷、有机物结合态砷和残渣态砷。我国水体沉积物中的砷以残渣态为主，运河和西湖表层底泥中残渣态砷含量 > 50%^[47]；黔西南滥木厂铊矿化区河流沉积物砷分布情况是：残余态（含量 > 95%）>> 可还原态 > 可氧化态 > 酸可提取态^[48]；成都经济区主要河流底泥中残渣态砷 >> 氧化态/有机结合态/碳酸盐态砷 > 交换态砷^[49]。

2.2 砷在河流湖泊中的迁移转化及影响因素

河流和湖泊由水相、沉积物、生物相构成，三者不可分割。砷在三相中的迁移转化是一个动态过程，涉及到了物理、化学、生物变化以及人为的干扰活动；以生物作用、吸附-解吸、氧化-还原三

个作用为主，其影响因素众多，主要有 EH-pH 条件、胶体或颗粒性质、生物等（见图 1）。

EH-pH 不仅影响砷的价态，还影响胶体或颗粒对砷的吸附能力，是砷迁移转化的重要影响因素。美国莫诺湖湖水随着深度和厌氧程度的增加 As(III) 的含量逐渐增加，As(V) 的含量逐渐减少^[50]；阳宗海湖水中（氧化环境） $As^{3+}:As^{5+} = 2:3$ ，泉水中情况却恰好相反，深层水中 As^{3+} 在总 As 中所占的比例高于表层水^[5]。铁氢氧化物颗粒在低 pH 值水环境中能吸附更多的 As^{5+} ；铝氢氧化物颗粒在 pH 为 4~7 范围内较容易吸附 As^{5+} ，pH > 7 时快速释放 As^{5+} ，而对 As^{3+} 的吸附能力在 pH 为 4~9 范围内基本保持稳定^[51,52]。

物质的粒径也影响砷的迁移，刁江底泥中砷主要存在于 63~170 μm 的颗粒中，而河漫滩沉积物中砷主要存在于 < 63 μm 粒级中^[53]。动植物通过吸收、吞食等作用将砷主要以有机砷的形式转移到体内，可以说砷在生物体内的迁移转化是一个自然降解的过程，但含砷量高的生物进入人类食物链对人类健康存在着一定威胁；微生物不仅可以通过新陈代谢改变砷存在的环境条件，还能通过分解有机质产生较易络合金属离子的物质^[54]。环境中磷酸根等阴离子^[57]、季节及水流紊动等外界条件也会影响到砷的迁移转化。

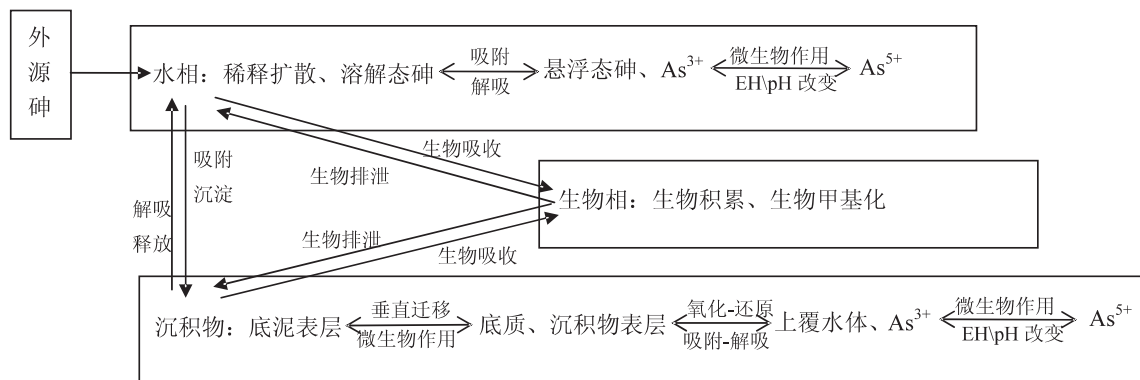


图1 河流、湖泊中砷的迁移转化

表2 六种水体除砷方法比较

方法	适用范围	优点	缺点
混凝沉淀法	高砷污染水体	简便易行、造价低廉	效率较低、易造成二次污染
吸附沉淀法	低砷的大型水体	经济高效、吸附剂种类多	吸附剂再生回收难
生物法	工业砷废水	二次污染小、经济高效	技术要求高、周期长
电场法	小型砷污水处理	工艺简单、成本低	易造成二次污染、安全性能低
离子交换法	低砷污染水体	回收利用率高	再生成本高、操作费用高
膜分离法	分散性饮用水体	易实现自动化控制、无二次污染	成本高

3 河流湖泊砷污染控制措施

砷不能像有机物一样被降解,只能采取一些措施把高毒性砷转化为低毒性砷,游离态砷转化为低水溶性甚至是不溶于水的矿化物质,使其对人类和环境的影响降到最小。通常认为有机砷化合物毒性小于无机砷化合物,五价砷化合物毒性小于三价砷化合物。目前,世界上主要有六种常用的水体除砷方法(见表2),其中吸附沉淀法是运用较广泛的一种方法。

此外,粘土和粘土矿物具有优越的表面性能和电化学性质,在环境保护和污染物的净化处理中得到了广泛应用。如:KOH活化的高岭土-菱铁矿^[58]、TiCl₄-蒙脱土制成的脱砷离子筛等都取得较好的实验效果^[59]。相关研究表明^[60],铁对砷的吸附能力强于铝强于钙;不同土壤类型对砷的吸附能力依次为:红壤>砖红壤>黄棕壤>黑钙土>碱土>黄土。红壤中含有大量的铁(氢)氧化物,磷含量低,具有较高的粘粒含量、比表面积大等优点,也可以作为砷吸附剂。红壤中主要铁(氢)氧化物包括针铁矿、赤铁矿、纤铁矿、磁赤铁矿等矿物,其中针铁矿和赤铁矿最常见,两者对砷的吸附容量分别为13mg/g、20mg/g^[61]。

云贵高原红壤资源丰富,本课题组在云南地区筛选到具有较强固砷能力的土壤,同时发现土壤固砷能力与土粒细度、水土比例、水体砷浓度及作用时间有一定的关系。模拟实验结果表明:土壤吸附水体砷速度快,投土约2h达到吸附平衡,水体砷含量从0.103 mg/L降到了0.043mg/L,底泥的增厚量为8mm(以5m水深计算)。

4 展望

随着社会的发展,环境问题日益突出,砷污染已成为一个全球性的环境问题。砷一旦进入水体,分布于水体各组分中,不仅对水生生态系统的各组分产生影响,还影响着其他生态系统,危害人类健康。关于砷的生物地球化学循环和污染控制措施已有了深入的研究,但河流湖泊等地表水砷污染需要更深入、系统地研究。

(1) 砷在环境中的移动性、毒性、生物有效性很大程度上取决于其存在形态,所以在河流和湖泊中砷总量研究的基础上,可深入研究砷形态的分布特征、分析方法及与生物有效性的关系,尤其应该加强对沉积物中砷形态的研究,沉积物是砷的最终归宿,也是河流和湖泊的主要内污染砷源;

(2) 水体砷迁移转化机制的现有研究成果主

要源于地下水砷的研究,但是河流和湖泊与地下水在水利条件、生物作用、污染来源等方面有着很大的差异,因此对河流和湖泊等地表水中砷的迁移转化做出系统的解释,能为河流和湖泊的砷污染控制措施提供理论基础;

(3) 河流、湖泊砷污染控制措施在技术策略上常采取原位治理或修复,现有的6种方法各自存在缺陷,相比较而言,吸附-沉淀法技术成熟、药剂种类繁多,具有用于河流、湖泊等地表水的砷污染处理的潜力^[62],但很多吸附材料由于吸附活性低(如活性炭、生物吸附剂等)、价格高(如金属氧化物、纳米材料等)等因素限制而没有批量应用的商业价值,吸附反应器在大型水体原位治理技术上可行性差^[62]。因此,寻求廉价、高效、安全的水体原位除砷技术是当务之急;

(4) 我国云贵高原红壤资源丰富,红壤除砷技术实验效果好,相对较安全,在云南地区选择自然材料红壤作为砷吸附剂符合廉价、高效的要求,土壤法除砷技术处理大型地表水砷污染具有重要的应用研究价值和实际意义,但是土壤法除砷机理有待深入研究。

参考文献:

- [1] 李鸣,刘琪璟. 鄱阳湖水体和底泥重金属污染特征与评价[J]. 南昌大学学报(理科版), 2010, 34(5): 486-494.
- [2] 向勇,缪启龙,丰江帆. 太湖底泥中重金属污染及潜在生态危害评价[J]. 南京气象学院学报, 2006, 29(5): 700-705.
- [3] 石志芳,姜霞,杨苏文,等. 巢湖表层沉积物中重金属污染的时空变化特征及潜在生态风险评价[J]. 农业环境科学学报, 2010, 29(5): 948-954.
- [4] 余辉,张文斌,余建平. 洪泽湖表层沉积物重金属分布特征及其风险评价[J]. 环境科学, 2011, 32(2): 437-444.
- [5] 齐剑英,许振成,李祥平,等. 阳宗海水体中砷的形态分布特征及来源研究[J]. 安徽农业科学, 2010, 38(20): 10789-10792.
- [6] 焦伟,卢少勇,李光德,等. 滇池内湖滨带重金属污染及其生态风险评价[J]. 农业环境科学学报, 2010, 29(4): 740-745.
- [7] 刘耀驰,高栗,李志光,等. 湘江重金属污染现状、污染原因分析与对策探讨[J]. 环境保护科学, 2010, 36(4): 26-29.
- [8] 王李鸿,角媛梅,明庆忠,等. 云南省珠江流域水体重金属污染评价[J]. 环境科学研究, 2009, 22(5): 595-600.
- [9] 丁振华,贾洪武,刘彩娥,等. 黄浦江沉积物重金属的污染及评价[J]. 环境科学与技术, 2006, 29(2): 64-66.
- [10] 焦伟,卢少勇,金相灿,等. 环太湖主要进出河流重金属污染及其生态风险评价[J]. 应用与环境生物学报, 2010, 16(4): 577-580.
- [11] 陈静,多克辛,徐广华,等. 大沙河砷污染应急监测与分析[J]. 中国环境监测, 2009, 25(5): 52-56.
- [12] Mutschallat J. Arsenic in the geosphere - a review [J]. Science

- of the total environment, 2000, (249): 297-312.
- [13] 张翠, 陈振楼, 毕春娟, 等. 黄浦江上游饮用水源地水及沉积物中汞、砷的分布特征 [J]. 环境科学学报, 2008, 28 (7): 1455-1462.
- [14] 何华先, 程朝辉, 姚海珊, 等. 一起水源水砷污染事件的调查与处理 [J]. 中国热带医学, 2007, 7 (11): 2158-2159.
- [15] 刘传松. 活性氧化铝吸附法在河道砷污染应急处置中的应用 [J]. 环境监控与预警, 2011, 3 (2): 13-15.
- [16] 张玉玺, 孙继朝, 向小平, 等. 云南阳宗海湖底沉积物重金属分布与来源 [J]. 环境科学与技术, 2010, 33 (12): 171-175.
- [17] 陈云增, 杨浩, 张振克, 等. 滇池沉积物金属污染及环境质量评价 [J]. 湖泊科学, 2008, 20 (4): 492-499.
- [18] 汪立河, 卢嘉, 张启辉, 等. 河流底泥砷污染状况及分布特征研究 [J]. 中国环境监测, 2010, 26 (1): 67-71.
- [19] 余世清, 许文锋, 王泉源. 上塘河底泥重金属污染状况及评价 [J]. 环境科学导刊, 2010, 29 (5): 82-85.
- [20] 杨丽原, 沈吉, 张祖陆, 等. 南四湖表层底泥重金属和营养元素的多元分析 [J]. 中国环境科学, 2003, 23 (2): 206-209.
- [21] 马志玮. 水体沉积物中砷形态分析及其生物有效性研究 [D]. 上海: 同济大学, 2008.
- [22] 张鑫, 周涛发, 袁峰, 等. 铜陵矿区水系沉积物中重金属污染及潜在生态危害评价 [J]. 环境化学, 2005, 24 (1): 106-107.
- [23] 张凤英, 阎百兴, 潘月鹏, 等. 松花江沉积物重金属时空变化与来源分析 [J]. 云南农业大学学报, 2010, 25 (5): 670-674.
- [24] 王鸣宇, 秦延文, 张雷, 等. 湘江衡阳段表层沉积物重金属污染评价研究 [J]. 环境科学与技术, 2011, 34 (6G): 271-275.
- [25] 田林锋, 胡继伟, 秦樊鑫, 等. 红枫湖沉积物重金属元素地球化学特征及风险评价 [J]. 环境化学, 2011, 30 (9): 1590-1598.
- [26] 戴纪翠, 高晓薇, 倪晋仁, 等. 深圳河流沉积物中重金属累积特征及污染评价 [J]. 环境科学与技术, 2010, 33 (4): 170-175.
- [27] 张晓晶, 李畅游, 张生, 等. 呼伦湖沉积物重金属分布特征及生态风险评价 [J]. 农业环境科学学报, 2010, 29 (1): 157-162.
- [28] 李莲芳, 曾希柏, 李国学, 等. 北京市温榆河沉积物的重金属污染风险评价 [J]. 环境科学学报, 2007, 27 (2): 289-297.
- [29] 牛红义, 吴群华, 陈新庚. 珠江 (广州河段) 表层沉积物中重金属的生态风险研究 [J]. 水生生物学报, 2008, 32 (6): 802-809.
- [30] 朱兰保, 盛蒂, 周开胜, 等. 淮河安徽段沉积物中重金属污染及其潜在生态风险评价 [J]. 环境与健康杂志, 2007, 24 (10): 784-786.
- [31] 余世清, 许文锋, 王泉源. 杭州城区河道底泥重金属污染及潜在生态风险评价 [J]. 四川环境, 2011, 30 (4): 36-43.
- [32] 王亮, 潘琇, 刘恩玲, 等. 温州市温瑞塘河表层沉积物重金属污染及生态风险评价 [J]. 安徽农业科学, 2011, 39 (21): 12776-12777, 12820.
- [33] 王晓, 韩宝平, 冯启言, 等. 徐州市地表水体底泥重金属污染特征研究 [J]. 中国环境监测, 2004, 20 (6): 45-48.
- [34] 刘俊廷, 潘红捷, 赵锁志, 等. 内蒙古乌梁素海底泥重金属元素污染评价 [J]. 地质与资源, 2010, 19 (4): 325-329.
- [35] 窦佩琼, 侯方东, 包晓风, 等. 株洲市清水塘工业区地表水底泥重金属污染评价 [J]. 四川环境, 2008, 27 (4): 74-78.
- [36] 唐阵武, 岳勇, 程家丽. 武汉市中小河流沉积物重金属污染特征及其生态风险 [J]. 水土保持学报, 2009, 23 (1): 132-136.
- [37] 杨歌, 周跃, 贝荣塔, 等. 滇东南矿区河流底泥重金属污染潜在生态风险评价 [J]. 环境科学导刊, 2007, 26 (1): 80-82.
- [38] 蒋增杰, 方建光, 张继红, 等. 桑沟湾沉积物重金属含量分布及潜在生态危害评价 [J]. 农业环境科学学报, 2008, 27 (1): 301-305.
- [39] 雷富, 张荣灿, 许铭本. 茅尾海表层沉积物重金属污染及潜在生态危害 [J]. 广西科学院学报, 2010, 26 (1): 59-61.
- [40] Serfor-armah Y., Nyarko B. J. B., Adotey D. K., et al. Levels of arsenic and antimony in water and sediment from Prestea, a gold mining town in Ghana and its environs [J]. Water Air And Soil Pollution, 2006, 175 (1/4): 181-192.
- [41] Arain M. B., Kazi T. G., Baig J. A., et al. Determination of arsenic levels in lake water, sediment, and food stuff from selected area of Sindh, Pakistan; Estimation of daily dietary intake [J]. Food Chem Toxicol, 2009, 47 (1): 242-248.
- [42] 肖细元, 陈同斌, 廖晓勇, 等. 中国主要含砷矿产资源的区域分布与砷污染问题 [J]. 地理研究, 2008, 27 (1): 201-212.
- [43] 王萍, 王世亮, 刘少卿, 等. 砷的发生、形态、污染源及地球化学循环 [J]. 环境科学与技术, 2010, 33 (7): 90-97.
- [44] Cui C. G., Liu Z. H. Chemical speciation and distribution of arsenic in water, suspended and sediment of Xiangjiang River, China [J]. Science of the Total Environment, 1988, (177): 69-82.
- [45] Wenzel W. W., Kirchbaumer N., Prohaska T., et al. Arsenic fractionation in soils using an improved sequential extraction procedure [J]. Analytica Chimica Acta, 2001, 436 (2): 309-323.
- [46] Tessier A., Campbell P. G., Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals [J]. Analytical Chemistry, 1979, 51 (7): 844-850.
- [47] 金赞芳, 陈英旭, 柯强. 运河和西湖底泥砷的吸附及形态分析 [J]. 浙江大学学报, 2001, 27 (6): 652-656.
- [48] 彭景权, 肖唐付, 何立斌, 等. 黔西南滥木厂钨矿化区河流沉积物重金属形态特征及其生态环境效应 [J]. 环保科技, 2010, 16 (3): 30-34.
- [49] 佟洪金, 任春坪, 钱骏, 等. 成渝经济区主要河流沉积物重金属赋存形态及生态风险评估 [J]. 四川环境, 2011, 30 (4): 50-55.
- [50] Oremland R. S., Stolz J. F. The Ecology of Arsenic [J]. Science, 2003, (300): 939-944.
- [51] Pierce M. L., Moore C. B. A desorption of arsenite and arsenate on morphous iron hydroxide [J]. Water Research, 1982,

- (16): 1247 - 1253.
- [52] Gupta S. K. , Chen K. Y. . Arsenic removal by adsorption [J]. Journal of Water Pollution Control Federation, 1978, (50): 493 - 506.
- [53] 蹇丽, 黄泽春, 刘永轩, 等. 采矿业污染河流底泥及河漫滩沉积物的粒径组成与砷形态分布特征 [J]. 环境科学学报, 2010, 30 (9): 1862 - 1870.
- [54] Oremland R. S. , Hoelt S. E. , Santini J. M. , et al. Anaerobic oxidation of arsenite in Mono lake water and by a facultative, arseniteoxidizing chemoautotroph, strain MLHE - 1 [J]. Applied and Environment Microbiology, 2002, (68): 4795 - 4802.
- [55] Valenzuela C. , Campos V. , Yanez J. , et al. Isolation of arseniteoxidizing bacteria from arsenic - enriched sediments from Camarones River, Northern Chile [J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2009, 82 (5): 593 - 596.
- [56] Fan H. , Su C. , Wang Y. , et al. Sedimentary arsenite - oxidizing and arsenate - reducing bacteria associated with high arsenic groundwater from Shanyin, Northwestern China [J]. Journal of Applied Microbiology, 2005, 105 (2): 529 - 539.
- [57] 罗婷, 景传勇. 地下水砷污染形成机制研究进展 [J]. 环境化学, 2011, 30 (1): 77 - 83.
- [58] 刘欣, 冯流, 陈明, 等. 高岭土/菱铁矿杂化材料制备及除砷性能研究 [J]. 中国地质, 2010, 37 (3): 789 - 796.
- [59] 李元. 脱砷离子筛在处理大水体系砷污染的应用 [D]. 天津: 天津大学化工学院, 2010.
- [60] 胡留杰. 砷在土壤中的形态转化及植物有效性研究 [D]. 北京: 中国农业科学院, 2008.
- [61] 豆小敏, 于新, 赵蓓, 等. 5种铁氧化物去除 As (V) 性能的比较研究 [J]. 环境工程学报, 2010, 4 (9): 1989 - 1994.
- [62] 马琳, 涂书新. 水体除砷材料的筛选及其化学成分特征研究 [J]. 水处理技术, 2011, 37 (1): 68 - 72.
- [63] Zheng Y. M. , Zou S. W. , Nanayakkara N. G. K. , et al. Adsorptive removal of arsenic from aqueous solution by a PVDF/zirconia blend flat sheet membrane [J]. Journal of Membrane Science, 2011: 1 - 11.
- [64] Martinson C. A. , Reddy K. J. . Adsorption of arsenic (III) and arsenic (V) by cupric oxide nanoparticles [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2009, 336 (2): 406 - 411.
- [65] 孙媛媛, 曾希柏, 白玲玉. Mg / Al 双金属氧化物对 As (V) 吸附性能的研究 [J]. 环境科学学报, 2011, 31 (7): 1377 - 1385.
- [66] Haque M. N. , Morrison G. M. , Perrusqfa G. , et al. Characteristics of arsenic adsorption to sorghum biomass [J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 145 (1/2): 30 - 35.
- [67] Li Y. , Zhang F. S. , Xiu F. R. . Arsenic (V) removal from aqueous system using adsorbent developed from a high iron - containing fly ash [J]. Science of the Total Environment, 2009, 407 (21): 5780 - 5786.

The Research Progress on the Arsenic Pollution of the Rivers and Lakes in China

JIN Xue - lian¹, REN Jing¹, XIA Feng²

(1. College of Resources and Environment, Yunnan Agricultural University, Kunming Yunnan 650000 China)

Abstract: Based on the review of the current arsenic pollution of the 27 rivers and lakes in the 14 provinces of China, it is considered that they are seriously polluted by arsenic. The content of arsenic in most water systems exceeds the arsenic background value of the world fresh water, with the maximum value up to 1.9 mg/L. The arsenic content in the upper sediment layer ranges from 4.0 ~ 980.6 mg/kg. 44.5% of the sediment is moderately polluted or even worse. Mining is one of the major causes for such pollution. After the morphological analysis of the arsenic in the upper sediment layer in waters, the migration and transformation of the arsenic and their impacts are discussed. The arsenic in the upper sediment layer in these waters exists mainly as residue. The comparison of the six arsenic removal methods in waters tells us the soil method is a cheap and efficient in - situ treatment. It is suggested to strengthen the morphological research of the arsenic in the sediment and to provide a systematic explanation about its migration and transformation in the surface waters like rivers and lakes.

Key words: arsenic pollution; upper sediment layer; migration and transformation; arsenic removal; soil method

应用水培蔬菜净化滇池富营养水体分析研究

李发荣, 余冬

(昆明市环境监测中心, 云南昆明 650228)

摘要:通过对福保乡水培蔬菜示范区的进出口水体中营养物质氮、磷、COD、氨氮等指标的监测数据分析, 研究水培蔬菜净化滇池富营养化水体的作用、效果、水环境的改善以及由此带来的经济和景观价值。

关键词: 水培蔬菜; 营养水体; 水体净化; 滇池

中图分类号: X524 **文献标识码:** A **文章编号:** 1673-9655 (2012) 05-0032-03

滇池水污染与太湖、巢湖一样, 在“九五”期间就被国家列为“三湖三河”治理的重点。20世纪90年代以来随着滇池严重营养化, 到目前为止滇池水体仍然为劣V类。虽然省市政府采取了多项治理措施, 但氮磷营养浓度还是居高不下。2011年以来, 在滇池和草海种植水葫芦净化水体中的氮磷营养物质, 虽然取得了一定的效果, 但水葫芦的根、叶极易脱落进入湖体, 会使湖泊沼泽化, 且水葫芦的遮蔽效应容易引起水体溶解氧下降。

水培蔬菜无土栽培^[1]是当今世界上最为先进的技术, 由于无土栽培比有土栽培具有许多优点, 近年呈直线上升。水培蔬菜^[2], 是指大部分根系生长在营养液液层中, 只通过营养液为其提供水分、养分、氧气的有别于传统土壤栽培形式下进行栽培的蔬菜。水培蔬菜生长周期短, 富含多种人体所必需的维生素和矿物质。水培叶菜比土培叶菜质量好^[3]、清洁、鲜美。水培蔬菜在滇池草海种植, 蔬菜生长过程中可以大量吸收水体中的氮磷营养物^[4], 既净化了水体, 改善了滇池生态环境, 又能得到可供人们食用的蔬菜, 又不会造成二次污染。本文通过对福保乡水培蔬菜示范区的进出口水体中营养物质氮、磷、COD、氨氮等指标的监测数据分析, 研究水培蔬菜净化对滇池水的作用、效果、水环境的改善以及由此带来的经济和景观价值。

1 方法与实验材料

福保水培蔬菜基地水培面积: 600亩, 平均水深: 80cm, 水的来源: 充分利用城市生活污水作为蔬菜生长的营养源。种植蔬菜占水面面积: 200亩, 生长周期平均2个月左右, 每年收6次。主要

品种有: 白菜、生菜、青菜、水芹菜、油麦菜、红珊瑚、薄荷、水晶菜、鸡窝菜、意大利生菜、芥兰、空心菜、茼蒿、香菜、紫珊瑚、金钱草、鱼腥草、车前草、西兰花、莴笋、罗纹菜等30余种。为了评价水培蔬菜净化滇池水质的效果, 分别在1#、2#水培蔬菜种植区的进、出口设置监测点位, 监测指标为总氮、氨氮、总磷、化学需氧量、溶解氧及pH值。监测方法为水和废水监测分析方法中的对应方法。

2 结果与讨论

2.1 氮的去除效果

经对1#、2#原水和1#、2#出水的总氮、氨氮浓度测定分析(表1、表2), 1#、2#原水浓度均为劣V类水质。分别经过1#、2#水培蔬菜种植区后, 高浓度的氮被蔬菜生长吸收, 水体含氮量不断下降, 出水口的总氮浓度平均为1.027~1.35mg/L, 氨氮浓度平均为0.303~0.45mg/L, 分别达到地表水IV类水和II类水, 总氮净化效率为87.52%~91.87%。氨氮净化效率为95.02%~97.62%。与总氮相比, 氨氮被蔬菜利用率更高。

表1 水培蔬菜净化总氮监测结果统计表

指标 N	原水 1#	出水 1#	原水 2#	出水 2#
均值	10.85	1.35	12.6	1.027
范围	9.54~12.8	1.28~1.47	10.9~15.6	0.95~1.1
平均效率/%	\	-87.52	\	-91.87
水质类别	劣V类	IV类	劣V类	IV类

表2 水培蔬菜净化氨氮监测结果统计表

指标 NH	原水 1#	出水 1#	原水 2#	出水 2#
均值	9.08	0.45	12.43	0.303
范围	8.787~9.412	0.399~0.524	10.59~15.42	0.277~0.335
平均效率/%	\	-95.02	\	-97.62
水质类别	劣V类	IV类	劣V类	IV类

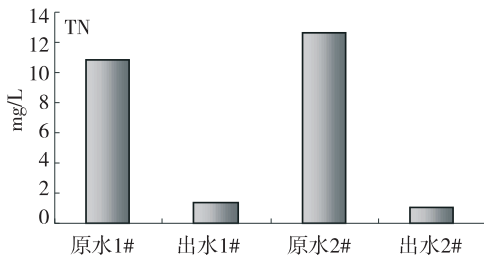


图1 水培蔬菜净化总氮效果条图

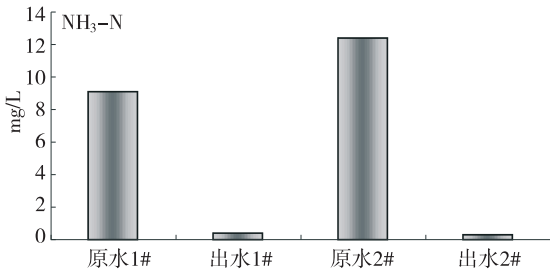


图2 水培蔬菜净化氨氮效果条图

2.2 磷的去除效果

经对1#、2#原水和1#、2#出水的总磷浓度测值分析(表3),1#、2#原水浓度均为劣V类水质。分别经过1#、2#水培蔬菜种植区后,磷被蔬菜生长吸收,水体含磷量不断下降,从出水口的总磷浓度平均为0.077~0.107mg/L,分别达到地表水Ⅲ类水和Ⅳ类水,总磷净化效率为89.48%~89.48%。

表3 水培蔬菜净化总磷监测结果统计表

指标 TP	原水 1#	出水 1#	原水 2#	出水 2#
均值	0.729	0.077	0.903	0.107
范围	0.722~0.736	0.067~0.085	0.695~1.312	0.095~0.116
平均效率/%	\	-89.48	\	-89.48
水质类别	劣V类	Ⅲ类	劣V类	Ⅳ类

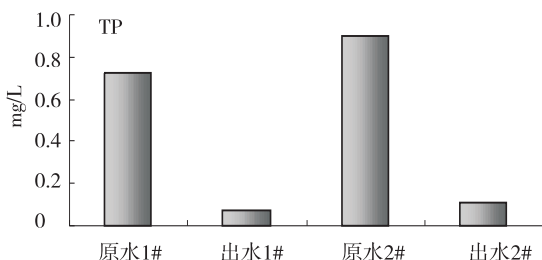


图3 水培蔬菜净化总磷效果条图

2.3 化学需氧量去除效果

经对1#、2#原水和1#、2#出水的COD浓度测值分析(表4),1#、2#原水浓度均为劣V类水质。分别经过1#、2#水培蔬菜种植区后,水体COD浓度不断下降,出水口的COD浓度平均为19~21mg/L,分别达到地表水Ⅲ类水和Ⅳ类水,净化

效率为63.37%~79.73%。水培蔬菜净化COD,主要是水培蔬菜的根系以及水中的颗粒物的比表面积的吸附效应将COD吸附降解而使COD被净化吸收。

表4 水培蔬菜净化COD监测结果统计表

指标 COD	原水 1#	出水 1#	原水 2#	出水 2#
均值	57	21	74	19
范围	56~58	18~24	53~112	15~23
平均效率/%	\	-63.37	\	-79.73
水质类别	劣V类	Ⅲ类	劣V类	Ⅳ类

2.4 水体溶氧变化分析

经对1#、2#原水和1#、2#出水的溶解氧浓度测值分析(表5),水体经过1#、2#水培蔬菜种植区后,水体缺氧状况逐步得到改善,但其测值还较低,需要提升水体中的氧含量,使水中有有机物加快净化。

表5 水培蔬菜基地溶解氧进出口监测结果统计表

指标 DO	原水 1#	出水 1#	原水 2#	出水 2#
均值	1.34	3.31	2.11	4.58
范围	0.86~2.23	2.63~4.16	1.89~2.34	4.17~4.86

2.5 水体酸碱度变化分析

经对1#、2#原水和1#、2#出水的pH测值数据分析,水体经过1#、2#水培蔬菜种植区后,水培蔬菜种植区pH值7.56~7.98,在地表水标准限值6~9的范围之内,出水pH值较原水pH值略呈碱性。

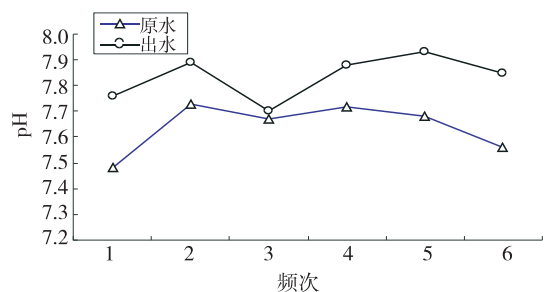


图4 水培蔬菜净进出口pH值分布图

2.6 水培蔬菜净化负荷分析

福保水培蔬菜基地有水面600亩,其中2011年种植水培蔬菜180亩,每年采收5~6茬,轮作面积900~1080亩。经对原水和1#、2#出水的总磷、氮、氨氮浓度监测以及进出水口水量的监测(表6),净化效率平均为89.48%、89.7%和96.31%,出口水量每天2557m³,经测算每年该水培蔬菜湿地可净化总磷689kg、总氮9845kg、氨氮9672kg,净化效果明显。

表6 水培蔬菜湿地氮、磷净化负荷监测统计表

指标	TP	TN	NH ₃ -N	水量/m ⁻³ ·d
原水平均值/mg·L ⁻¹	0.82	11.76	10.761	2604
出水平均值/mg·L ⁻¹	0.09	1.19	0.378	2557
平均效率/%	89.48	89.7	96.31	/
净化负荷/kg ⁻¹ ·d	1.867	26.97	26.50	/

3 经济与景观效果分析

经测算福保水培蔬菜基地 2011 年共轮作种植水培蔬菜 1080 亩，约采收蔬菜 10.8 ~ 16 万 t，获得可观的经济收入。由于水培蔬菜的人工造景，每年吸引更多游客，增大了旅游经济收入。实现了环境效益、经济效益和社会效益的协调发展。

经对 2010 年草海水体氮磷等营养盐^[5]的监测，草海水体中的氮浓度约为 11.1mg/L，氨氮平均为 6.3mg/L，总磷平均为 0.6mg/L。这样浓度的水体十分适合水培蔬菜的种植。监测建议该技术可在滇池草海推广水培蔬菜种植，既可以净化草海水体，又能获取可观的经济价值。

4 结语

(1) 经监测分析，水培蔬菜对水体中的氮、磷

具有明显的净化效果，能将水体从劣 V 类净化到 III ~ IV 类水，净化效率达 89% ~ 97%，经过净化的水可以排入滇池。

(2) 水体 COD 分别经过 1#、2#水培蔬菜种植区后，浓度不断下降，出水口 COD 浓度平均为 19 ~ 21mg/L，分别达到地表水 III 类水和 IV 类水，净化效率为 63.37% ~ 79.73%。

(3) 经调查，福保水培蔬菜种植不但可以治理污染水体，还可获取大量可食用的生态蔬菜，得到可观的经济收入和打造新的旅游增长点。

(4) 监测建议该技术可在滇池草海推广水培蔬菜种植，既可以净化草海水体，又能获取可观的经济价值。

参考文献:

- [1] 蒋卫杰. 我国有机生态型无土栽培技术研究 [J]. 生态农业研究, 2000, 8 (3): 17-21.
- [2] 吕锡武. 水培蔬菜法对富营养化水体中氮磷的去除特性研究 [J]. 江苏环境科技, 2004, 17 (2): 1-3.
- [3] 黄婧. 浮床水培蔬菜的生物学特征及水质净化效果 [J]. 环境科学与管理, 2008, 33 (12): 92-94.
- [4] 姜翠玲. 非点源污染物在沟渠湿地中的累积和植物吸收净化 [J]. 应用生态学报, 2005, 16 (7): 1351-1354.

A Research on Purification of the Eutrophicated Water by Hydroponic Vegetables in Dianchi Lake

LI Fa-rong, YU Dong

(Kunming Municipal Environmental Monitoring Center, Kunming Yunnan 650228 China)

Abstract: Based on the analysis of the monitoring data of the nitrogen, phosphorus, COD and ammonia nitrogen of the inlet and outlet water in Fubao Township Hydroponic Vegetable Cultivation Demonstration Area, the research of using hydroponic vegetable to improve the water environment of the eutrophicated water in Dianchi Lake is undertaken to see its effect and results, as well as the potential economic and landscape value.

Key words: hydroponic vegetables; nutrient water; water purification; Dianchi Lake

滇池湖泊浮游植物变化趋势分析

黄俊

(昆明市环境监测中心, 云南昆明 650228)

摘要:就“十一五”期间滇池浮游植物结构、数量、季节性变化进行分析, 并与“十五”期间情况进行比较, 得出滇池浮游植物的变化趋势。

关键词:浮游植物; 种群结构; 季节变化; 变化趋势; 滇池

中图分类号: X52 **文献标识码:** A **文章编号:** 1673-9655 (2012) 05-0035-03

浮游植物是一类自养性的浮游生物, 具有叶绿素或其它色素, 能吸收光能和二氧化碳进行光合作用, 而自己制造有机物, 并释放氧气。浮游植物主要是藻类, 它们以单细胞、群体或丝状体的形式出现。浮游植物是水生食物网的基础, 作为初级生产者, 其种类组成和数量变化与水体的理化性质有着密切的关系, 敏感地反映了周围环境因素的变动, 可作为水质的指示生物^[1]。

水体富营养化问题由于具有缓慢、难以逆转等特点, 是当今世界最主要面临的难题。富营养化的水体由于生长着以蓝藻、绿藻为上风种类的大量水藻, 形成一层“绿色浮渣”, 使水质变得污浊, 透明度显著降低, 影响水体的溶解氧, 严重时可能使深层水体的溶解氧消耗殆尽而呈厌氧状态, 使得需氧生物难以生存, 并向水体释放有毒物质、散发出腥臭味^[2]。近年来由于人类活动的影响, 大量含氮含磷等植物性营养物质进入滇池, 从而引起藻类和浮游生物的迅速繁殖, 使水体溶解氧下降、透明度下降、水质不断恶化。浮游植物作为反映滇池蓝藻变化和“水华”预警的重要指标列入日常的监测。下面就“十一五”(2006年~2010年)期间滇池浮游植物结构、数量、季节性变化进行分析, 并与“十五”期间情况进行比较, 得出滇池浮游植物的变化趋势。

1 滇池浮游植物结构特点

根据2006~2010年的监测结果^[3], 草海浮游植物种类组成为6门29属, 其中: 蓝藻门7属, 隐藻门1属, 硅藻门4属, 裸藻门1属, 绿藻门15属, 甲藻门1属(见图1)。最常见的种类为微囊藻(*Microcystis* Kütz)、盘星藻(*Pediastrum* Mey.)和束丝藻(*Aphanizomenon* Morr.)。2006~2010年

5a中, 绿藻门所占比例最大, 处于绝对优势, 占所有种类的53%; 蓝藻门占24%; 硅藻门占14%; 甲藻门、隐藻门和裸藻门所占比例相同, 均为3%。

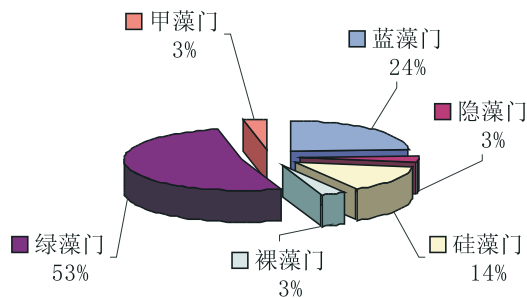


图1 滇池草海浮游植物种类比例图

2006~2010年滇池外海浮游植物种类组成为6门30属, 其中: 蓝藻门7属, 隐藻门1属, 硅藻门5属, 裸藻门1属, 绿藻门14属, 甲藻门2属(见图2)。最常见的种类为微囊藻(*Microcystis* Kütz)、束丝藻(*Aphanizomenon* Morr.)、直链硅藻(*Melosira* Ag.)和栅藻(*Scenedesmus* Mey.)。5a中, 同样绿藻门所占比例最大, 处于绝对优势, 占所有种类的47%; 蓝藻门占23%; 硅藻门占17%; 甲藻门占7%; 隐藻门和裸藻门所占比例相同, 均为3%。

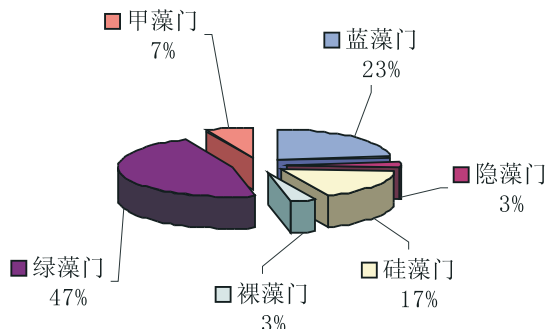


图2 滇池外海浮游植物种类比例图

2 滇池浮游植物优势种季节性分布

草海藻类优势种在春季是微囊藻 (*Microcystis Kütz*)、盘星藻 (*Pediastrum Mey.*) 和束丝藻 (*Aphanizomenon Morr.*)；夏季则是微囊藻 (*Microcystis Kütz*)；冬季也是微囊藻 (*Microcystis Kütz*)。草海藻类密度 5a 年均均为 9547 万个/L。

外海藻类优势种在春季主要是微囊藻 (*Microcystis Kütz*)、束丝藻 (*Aphanizomenon Morr.*)、直链硅藻 (*Melosira Ag.*) 和栅藻 (*Scenedesmus Mey.*)；夏季是微囊藻 (*Microcystis Kütz*)；冬季主要也是微囊藻 (*Microcystis Kütz*)。外海藻类密度 5a 年均均为 9233 万个/L。

滇池中的浮游植物从季节情况来看，藻类在夏季出现高峰，形成“水华”，在水面形成一层较厚绿色藻膜；秋季有所下降；冬季最低。微囊藻出现较多，而且数量也占较大优势，是滇池中浮游植物的相对稳定的组成种类。

3 滇池浮游植物数量浓度变化

从图 3、4、5 年际变化图中可看出整个滇池湖体藻类密度年平均值有上升趋势，2009 年达到最高。其中滇池草海藻类年均值范围为 4029 ~ 16351 万个/L，5a 中呈现波浪形的变化，2010 年与 2007 年藻类年均值相比大大下降。外海藻类年均值范围为 8008 ~ 12059 万个/L，5a 中无明显变化，总体趋于平稳。

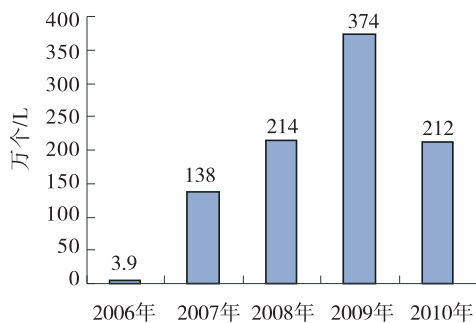


图3 滇池藻类数量浓度变化图

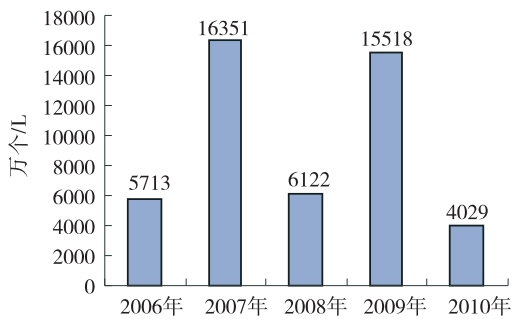


图4 滇池草海藻类数量浓度变化图

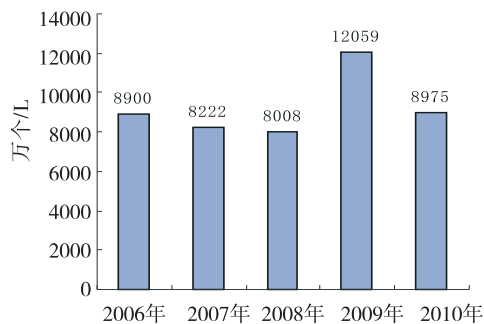


图5 滇池外海藻类数量浓度变化图

4 与“十五”期间比较分析

与前 5a 年 (2001 ~ 2005 年) 比较，滇池草海和外海的藻类数量分别增加了 2.34 倍、2.36 倍。滇池草海和外海藻类优势种变化已趋于一致，但优势种种多样性增加。

滇池草海、外海的浮游植物群落是一个蓝藻占绝对优势的蓝藻 - 绿藻型，也就是说蓝藻数量始终占优势，种类上又以绿藻和蓝藻占优势。藻类种类趋于小型化方向发展，小型藻类的种类及其数量越来越多。

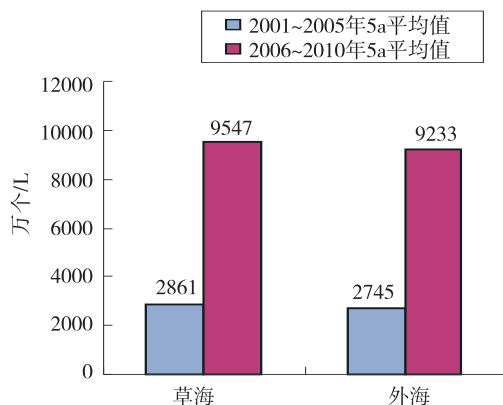


图6 滇池2001~2005年与2006~2010年5a藻类数量对比图

5 滇池生态环境变化原因分析

“十一五”期间，特别是 2008 年以来，在“滇池流域水污染防治规划”的指导下，不断完善治理思路，不断采取有力措施，加大治理投入。采取了一系列点源、内源、面源等治理措施，持续、有力地推进了滇池污染治理工作。昆明市以前所未有的重视程度和工作力度，加快滇池治理，进一步完善了治理思路，按照“治湖先治水、治水先治河、治河先治污、治污先治人、治人先治官”的方针，从全局性、系统性出发，不断深化和完善治理措施，围绕“环湖截污和交通、外流域引水及节水、入湖河道整治、农业农村面源治理、生态修复与建设、生态清淤”六大工程措施，铁腕治污、

科学治水、综合治理，尽管滇池水质目前改善不明显，但生态环境得到恢复，生态景观明显改善，使得滇池浮游植物优势种类呈多样化发展趋势，浮游动物个体由小型向大型化方向发展。

6 结语

(1) 滇池浮游植物优势种为微囊藻、盘星藻、束丝藻、直链硅藻、栅藻，数量上占绝对优势的是蓝藻门的微囊藻，是滇池中浮游植物的恒定组成种类，但种类上占优势的是绿藻门。滇池浮游植物群落是一个蓝藻占绝对优势的蓝藻-绿藻型，种类趋于小型化，小型藻类的种类及其数量越来越多。

(2) 滇池浮游植物呈季节性变化，在夏季出

现高峰，形成“水华”，秋季有所下降，冬季最低。

(3) 与“十五”比较，“十一五”期间滇池草海和外海的藻类数量分别增加了 2.34 倍、2.36 倍。滇池草海和外海藻类优势种变化已趋于一致，但优势种种类多样性增加。

参考文献：

- [1] 本书编委会. 水和废水监测分析方法（第四版）[M]. 中国环境科学出版社，2002.
- [2] 周立操. 水体富营养化的形成、危害和防治——水体富营养化的探讨 [J]. 现代经济信息，2009，(20)：226-227.

An Analysis of Phytoplankton Change Trend in Dianchi Lake

HUANG Jun

(Kunming Municipal Environmental Monitoring Center, Kunming Yunnan 650228 China)

Abstract: The change trend of the phytoplankton in Dianchi Lake is known after the analysis of the structure, population and seasonal change of the plants in the lake during the Eleventh Five - Year Plan period, and the comparison with the situation in the Tenth Five - Year Plan period.

Key words: phytoplankton; population structure; seasonal change; change trend; Dianchi Lake

滇池流域典型小流域农业种植情况调查

和兰娣, 毕金, 杨赵

(昆明市环境科学研究院, 云南 昆明 650032)

摘要: 采用资料收集、GPS定位、实地踏勘及走访式问卷调查方式, 对滇池流域典型小流域柴河流域、牧羊河流域、宝象河流域的农业种植基本情况进行调查, 调查结果显示小流域上游到下游, 农民人均耕地面积不断减少, 复种指数和大棚种植比例逐渐增加; 柴河流域的化肥施用强度上游高下游低, 宝象河和牧羊河流域的化肥施用强度上游低、下游高。

关键词: 农业面源污染; 种植; 调查; 滇池流域

中图分类号: X52 **文献标识码:** A **文章编号:** 1673-9655 (2012) 05-0038-04

滇池流域地处长江、红河、珠江三大水系分水岭地带, 总面积 2920km²。滇池流域是云南省人口与工业分布最密集、经济最发达的地区, 但因污染物的大量排入, 滇池已成为水体富营养化程度最严重的湖泊之一。近年来随着流域点源污染控制工程的实施, 滇池的生活和工业点源已得到有效控制, 然而滇池富营养化表征却没有明显改善, 说明非点源污染占有相当的污染负荷比。

随着经济发展, 昆明市滇池流域农业种植结构发生了较大的变化, 以蔬菜、花卉为主的经济作物生产已成为滇池流域农业种植的主要产业。但由于缺乏合理技术支持, 蔬菜生产的过量水肥投入现象非常普遍, 其中, 氮素投入过量现象是蔬菜集约化生产中的突出问题, 而氮素过量不仅导致蔬菜中硝酸盐富集, 同时还导致蔬菜病虫害加重, 间接引起农药使用量和残留量的增加。化肥与农药的大量使用一方面促进了农业增产, 另一方面也对生态环境带来了严重的负面影响。过量的氮肥施用, 氮、磷、钾比例失调, 加之不合理的使用方法, 使得氮肥利用率只有 30%~35%, 没有被利用的氮素进入大气和水环境中, 造成非点源污染。而且破坏了农田土壤结构, 加重了流域水体富营养化。特别在水源保护区, 农业面源污染对水体富营养污染影响表现最突出。

滇池流域面源污染引起了国家、省市领导的高度重视, 昆明市委、市政府先后出台了《昆明市“一湖两江”流域水环境治理“四全”工作行动计划》、《滇池湖滨“四退三环一护”生态建设工作指导意见》等文件, 使滇池流域农业布局及农业结构发生了较大的变化, 对滇池流域面源污染治理工作起了一定的作用, 但流域农业面源污染仍然是滇池面源污染的重点、难点, 而影响农业面源污染主要因子氮、磷流失的途径和因素很多, 主要有气候(降水)、地质、土壤、地形(坡度)、植被、耕作方式、种植结构、肥料品种、施肥方式、施肥量、畜禽养殖模式等。为了开展滇池流域农田面源污染削减关键技术研究及方案设计, 结合滇池流域农业发展规划及小流域农业种植特点, 课题组选择了柴河流域、宝象河流域、牧羊河流域作为调查点, 并采用资料收集、GPS定位、实地踏勘及走访式问卷调查等方式, 对滇池流域三个典型小流域的土地利用特点、地形地貌、农业种植模式、作物品种、农户施肥品种(量、方式)、农田灌溉、降雨、径流等情况进行了解, 其中柴河流域是滇池水专项第四课题农业面源污染控制示范点。

根据三个流域不同农业种植特点, 2010年初课题组筛选 22 个具有一定代表性的典型村庄的农业种植区域进行现场调研, 其中柴河流域 10 个、牧羊河流域 8 个、宝象河流域 4 个。

1 柴河流域农业种植现状

柴河位于昆明市晋宁县县城东南, 发源于新寨和干海, 出柴河水库经李官营、段七、小寨村等处, 与大河交汇后流入滇池。河流全长 32.1km, 河道平均坡降 6‰。流域呈矩形, 南北长 14km, 东西最大宽度为 10km, 区域汇水面积 150.1km²。柴河水库为昆明市主要集中式饮用水源地, 汇水面积 106 km²。总库容 1960 万 m³。流域内以山区为主, 属滇中高原构造, 侵蚀浅切割中山、低中山的丘陵

收稿日期: 2012-03-20

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项研究课题(2008ZX07102-004)资助。

作者简介: 和兰娣, 工程师, 昆明市环境科学研究。

地貌。2009年,柴河水库水质类别为Ⅲ类,而流入滇池的柴河水质类别为劣Ⅴ类。

随着昆明市加大面源污染治理力度,滇池“四退三环一护”保护政策的出台,以及城乡一体化发展和区域产业中心调整的要求,柴河流域是未来农业发展的重点区域,其上、中、下游均有大量的农田,而且农田一般都由水浇地和山地组成,是目前为止保留程度比较完整的农业区。

柴河流域上游及下游的灌溉水源较充足,上游灌溉水源为龙潭水,下游的灌溉水源为滇池,修建柴河水库后中断了中游灌溉水源,目前中游灌溉水源多数通过挖地下井灌溉及少量柴河水。上游属于水源保护区,禁止大棚设施农业发展,因此上游主要为非大棚农业,存有少量的水田,种植水稻和藕;水浇地主要种植的作物以豌豆、青花、小瓜等短期蔬菜为主,其中豌豆的种植面积最大;从中游的李官营村开始出现大棚设施,从李官营到观音山村,大棚种植的比例明显增加,作物品种从蔬菜-粮食向蔬菜-粮食-花卉发展,中游已经出现了大面积的花卉种植,蔬菜的品种和花卉品种也多样化;柴河下游几乎以大棚农业为主,作物以大棚蔬菜和花卉为主。流域内的人均耕地面积明显减少,复种指数增加到每年5~6茬,细菜一般每个月1茬,一般菜2~3个月1茬,土地利用明显增加。

流域从上游到下游,人均耕地面积逐渐减少,种植结构从非大棚农业向大棚农业发展,农田种植密度逐渐加大,种植结构从单纯的“蔬菜+粮食”向“蔬菜+粮食+花卉”发展,种植结构多元化;种植模式从以农户为单位种植到“农户+企业”的多元种植模式发展;灌溉水源由“水库+龙潭水”到“河水+井水”再到滇池水,灌溉方式从漫灌、浇灌到喷灌和滴灌方式发展;流域内上游到下游的种植户的专业化水平逐渐提高,集约化种植、平衡施肥种植、节水灌溉等现代农业技术逐渐被人们所接受;流域内农民的收入从单纯靠农业收入到“农业+打工+租地”多元化收入方式发展,人均收入逐渐增加;根据种植户提供资料,流域内种植作物中以豌豆、芹菜、青花等蔬菜的化肥农药施用量最高,而花卉的施用量相对较低;调查结果显示,柴河流域从上游到下游,农田的化肥施用强度逐渐减少。

流域内山地都是典型的雨养田,地块比较集中的农户都修建水窖,但是由于2010年云南干旱严重,水窖干涸时间较长,破坏现象严重。山地一般种植1~2茬,雨季前后开始种植玉米、小麦等粮食作物,因交通不便及灌溉困难等原因,流域内

种植户对山地的投入较少,化肥农药施用量较低,一般一垡施肥1~2次,山地的经济效益对农户的收入影响不大。

2 牧羊河流域农业种植现状

牧羊河流域位于昆明市北郊,属于松华坝水源保护区,是市级自然保护区。牧羊河是昆明市主要饮用水源地松华坝水库的最大一条入库河流,全长50km,控制径流面积373 km²,境内寺山和狮子山之间汇合后流入松华坝水库。水源区内年产量约1.6亿 m³,日供水44.7万 m³。牧羊河流域松华坝水库作为昆明市集中式饮用水水源区一级保护区,地表水环境质量按GB3838-2002《地表水环境质量标准》Ⅱ类标准进行控制,2009年,松华坝水源及牧羊河水质类别均超过Ⅲ类。

近年来,省市市政府高度重视饮用水源地农村面源污染防治工作,根据《关于松华坝水源保护区“农改林”和生态湿地建设工作的会议纪要》要求,牧羊河流域河岸两边的农田被政府征用或者租用,进行防护林带建设,剩余耕地为山地和部分离河较远的水利条件较差的水浇地,而且河道两岸200m范围内禁养。因此,牧羊河流域的农业结构破坏严重,除上游大哨村外,牧羊河流域的种植业已剩无几,流域内的农民变成无地的农民,收入主要靠租地及出外打工,从上游到下游山地面积增加,而且下游山地多数种植果树。上游主要以大哨乡为代表,大棚农业居多,企业租地或私人种植百合、小手球花等,农户主要靠租地及花卉种植为主要收入来源。中下游为无大棚农业,剩下的山地主要种植烤烟、白菜等作物,农户主要靠出外打工或政府租地为收入来源。

3 宝象河流域农业种植现状

宝象河是昆明盆地入滇池的第二大河流,宝象河主流长36km,径流面积316km²。起源于宝象河水库,流经大板桥、经开区、小板桥,经过官渡古镇后汇入滇池,是昆明的古六河之一。其中宝象河水库地处昆明东郊,是昆明市的集中式主要饮用水源地,库区径流面积79.31km²,库容2070万 m³。2009年水质监测数据显示,宝象河水库的水质类别超过Ⅲ类,而宝象河三个断面均不能达到Ⅲ类水体功能要求,其中大花桥断面水质现状为Ⅳ类,云大西路桥断面水质现状为Ⅴ类,宝丰村入湖口断面水质现状为劣Ⅴ类。从污染程度看,河流自上而下污染程度逐渐加重。

宝象河流域包含了典型的农业区和建成区。农业区主要分布在宝象河上游,从中游到下游的农田已几乎被规划为非农业区,目前在宝象河的坝口及

湖滨区还留有一部分农田，但已被或将全部征用。流域上游到下游，农业种植结构从全非大棚农业发展到全大棚农业，种植品种从蔬菜+粮食到精细蔬菜+花卉，农民的人均收入逐渐提高，收入方式多元化；流域内化肥施用强度从上游到下游逐渐增加。上游完全为非大棚农业，种植豌豆、小瓜、青花等，每年种植2~3茬，灌溉水源主要是山箐水，有少量的养殖业，秸秆利用率高，施肥方式为‘农家肥+化肥’（底肥）+化肥（追肥）。中游除大板桥镇以外，全为建成区，无农业种植，大板桥镇坝口村、阿地村等村庄种植豌豆、小瓜、青花等蔬菜，大面积种植葡萄，出现大量的苗圃基地，灌溉水源为宝象河水及井水。下游耕地已被规划为建成区或湖滨湿地，但目前还存有大量的大棚设施，主要种植薄荷、韭菜、小白菜等精细蔬菜，以及种植满天星等花卉，蔬菜大棚种植指数非常高，一般一年6~7茬，灌溉水源为滇池水，几乎不用农家肥，化肥施用强度极高。

4 三个流域的农业种植特点比较

柴河、牧羊河和宝象河三流域的调查显示：三个水源保护区农业种植主要以非大棚农业为主，由于水源问题，以前的水田已改为水浇地，且除下游外，流域其他区域都明显缺水，沟渠干涸，打井用地下水灌溉现象突出。田地主要种植蔬菜、

花卉等经济作物，而山地都是雨养田，种植单一，雨季前后种植包谷，集中连片的大棚农业主要分布在柴河流域中游和下游、牧羊河上游和宝象河流域下游。大棚结构目前以竹木结构居多，并向水泥结构和钢架结构过渡。

宝象河流域上游、牧羊河流域及柴河流域上中游都有养殖业，而且养殖较多区域的秸秆粪便利用率较高，农家肥的施用量也较多，宝象河流域的秸秆利用率最低；灌溉水源上游和下游都有龙潭水、水库及滇池水灌溉，中游灌溉水问题严重，地下水灌溉现象突出。化肥施用强度宝象河流域最高，宝象河流域上游及湖滨区的化肥使用强度分别为1808kg/hm²及7493kg/hm²；柴河流域次之，柴河流域上游、中游及下游化肥施用强度分别为2646kg/hm²、2144kg/hm²、1548kg/hm²；牧羊河最低，牧羊河上游、中游、下游化肥施用强度分别为831kg/hm²、1107kg/hm²、655kg/hm²。三个流域的化肥施用强度都超过了全国化肥施用强度平均值（400kg/hm²）和发达国家提出的化肥使用安全水平（225kg/hm²），三个流域的耕地地形以丘陵和山地为主，而且坡耕地的耕作方式多为顺坡耕作，且没有田埂，极易发生地表径流，加上农田化肥农药施用量等因素，三个流域的农田面源污染存在较大隐患。三个流域种植情况详见表1。

表1 三个流域农业种植情况

	柴河流域	牧羊河流域	宝象河流域
耕地类型	地势平缓，水浇地	地势平缓，山地	丘陵，山地
种植模式	传统	大棚	非大棚
作物品种	豌豆	花卉	豌豆
施肥情况	化肥为主、农家肥为辅	化肥为主、农家肥为辅	兼施化肥、农家肥
化肥施用强度/kg·hm ⁻²	2646	831	1808
复种指数	2	2	2
秸秆利用率/%	90	100	52.2
耕地类型	地势平缓，水浇地	丘陵，山地	-
种植模式	非大棚与大棚并存	非大棚	-
作物品种	豌豆、青蒜、青花	烤烟、白菜	-
施肥情况	化肥为主、农家肥为辅	兼施化肥、农家肥	-
化肥施用强度/kg·hm ⁻²	2144	1107	-
复种指数	2~3	2	-
秸秆利用率/%	81.3	100	-
耕地类型	水浇地	丘陵，山地	水浇地
种植模式	大棚	非大棚	大棚
作物品种	花卉、蔬菜	烤烟、白菜	花卉、蔬菜
施肥情况	化肥为主、农家肥为辅	兼施化肥、农家肥	主施化肥
化肥施用强度/kg·hm ⁻²	1548	655	7493
复种指数	5	2	2~3
秸秆利用率/%	100	100	-

5 调查结果讨论

(1) 以往对流域的水源控制区、过渡区及湖滨区的调查结果显示, 化肥施用强度均为上游低、下游高, 而此次调查的结果却相反, 因此需要对调查的数据进行进一步的确认, 在确认调查数据的准确性的前提下, 对其原因进行深入的分析, 这将对流域面源污染治理工作产生较大的影响。

(2) 农田区域是整个流域面源污染的重要源, 因此要加强对流域农田的面源污染的源强进行监测分析, 特别在示范区范围内要选择示范户进行至少一年的跟踪监测, 掌握面源污染的产生源及产生量之间的变化关系, 为面源污染削减技术的设计提供基础数据。

(3) 目前昆明市已在滇池流域开展了多项面

源污染控制技术示范, 但都未能长期运行或未见成效, 通过总结以往面源污染控制技术问题所在, 收集国内外, 特别是滇池流域已开展的面源污染控制技术相关资料, 可结合示范区域的种植特点从面源污染控制技术及管理体系建设等方面进行深入研究。

(4) 根据此次调查中存在的大哨村大面积种植百合, 柴河流域接近湖滨区区域种植玫瑰、康乃馨, 湖滨区种植精细蔬菜, 而且从上游到下游的大棚农业逐渐增加等特点, 从种植品种、种植模式、流域地形地貌、流域水源条件、流域温度、施肥习惯等几方面深入调查分析, 找出农业种植特点与地域之间必然联系, 为滇池流域农业面源污染控制提供理论基础。

A Survey on Agricultural Cultivation in the Typical River Basins of Dianchi Lake Catchment

HE Lan-di, BI Jin, YANG Zhao

(Kunming Institute of Environmental Science, Kunming Yunnan 650032 China)

Abstract: The sampling investigation has been conducted in the small typical river basins of Dianchi Lake catchment, namely Chai River Basin, Muyang River Basin and Baoxiang River Basin, on the basic situation of the agricultural cultivation. The methods applied in the survey include data collection, GPS positioning, field visit, interviews and questionnaire survey. The results show that from the upstream to the downstream of these small watersheds, the per capita arable land is declining, while the multiple cropping indexes and the proportion of greenhouse cultivation are increasing. In Chai River Basin, the intensity of fertilizer application in the upstream is higher than its downstream. It is just an opposite case for Baoxiang and Muyang River Basins.

Key words: agricultural non-point pollution; cultivation; survey; Dianchi Lake catchment

藻量对湖泊富营养化监测指标的影响探讨

杨小珊¹, 殷丽萍²

(1. 昆明市环境监测中心, 云南 昆明 650228; 2. 云南省环境监测中心站, 云南 昆明 650034)

摘要: 对滇池外海藻量较为集中的区域, 用塑料薄膜围一封闭的水体, 避免水量交换。在水面下分3层(0.5m、1.0m、1.5m)进行不同采样点和不同水深的水质监测, 得出藻类在水中的纵向分布规律。通过进行滤除藻前、后水样的分析, 发现藻类的存在会导致水样监测结果偏高。在此基础上对富营养化水体监测应注意的问题进行了分析与讨论。

关键词: 藻; 富营养化; 水质监测; 影响

中图分类号: X83 **文献标识码:** A **文章编号:** 1673-9655 (2012) 05-0042-04

水体的富营养化现象主要是由于氮磷等营养物质的含量超过一定的限值, 引起藻类异常增殖所致。在实际工作中, 叶绿素 a (Chla) 是反映藻类数量多少的综合指标, 因此常常作为评价水体富营养化状况的主导因子。滇池的富营养化过程非常复杂, 叶绿素 a 的变化常常与 TP、TN、COD_{Mn}、水温等污染指标存在着密切关联。藻也是水体中的一部分, 其特殊的生理特性也会影响水质监测结果, 从而影响水体富营养化的评价。在实际监测工作中, 怎样减轻藻类对水质监测的干扰, 本文就此问题做了实验, 提出在蓝藻爆发时采样及分析过程中应注意的事项。

1 实验部分

1.1 实施内容

在滇池外海藻量较为集中的区域, 用塑料薄膜围一封闭的水体, 避免水量交换。设置5个采样点并观测天气变化情况。5个采样点分3层(水下0.5m、1.0m、1.5m)连续5d进行采样监测。分析叶绿素 a (Chla)、TP、TN、COD_{Mn}、水温(现场测定)。将水样用0.45μm滤膜滤去悬浮物和藻, 分析可溶性 COD_{Mn}、可溶性 TP。

1.2 分析方法

按国家标准及《水和废水分析方法》进行。

2 结果与讨论

2.1 水下0.5m水质日变化

在对5个监测点, 水下0.5m深度的水质进行5d连续监测后, 将每天5个监测点位的结果进行平均值统计。发现水体中藻的分布不均匀, 水质出现波动。结果见表1。

表1 水下0.5m 5d连续监测5点位测定结果平均值

采样日期及天气	水温/°C	叶绿素 a/ mg·m ⁻³	COD _{Mn} / mg·L ⁻¹	TP/ mg·L ⁻¹	TN/ mg·L ⁻¹
11.9 晴	14.0	229.8	17.8	0.63	5.88
11.10 晴	14.0	220.7	17.4	1.53	7.50
11.11 晴	14.5	267.3	14.7	0.92	8.76
11.12 晴	14.0	219.5	13.9	0.76	6.67
11.13 阴(小雨)	13.0	112.9	10.9	0.66	6.02

表1说明尽管在很短时间里水体没有水量交换, 但水质仍有较大的波动。由此可以看出, 富营养化湖泊水质监测结果在一定范围内的波动, 不能说明水质确实发生了大的变化。

采用浓度的变化分布进行直观观察水体的波动情况, 详见图1~图4。

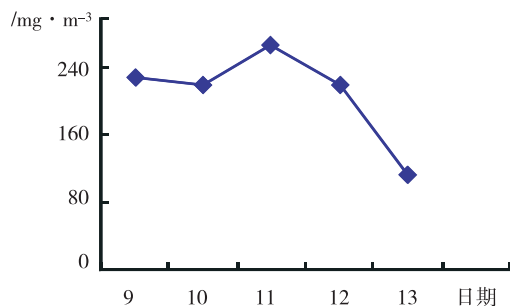


图1 叶绿素a均值浓度变化

图1~图4的浓度均值变化较为直观地反映了水质在5d内的波动情况。值得注意的是气候对监测结果影响十分明显。在采样的前4天天气晴朗, 水温为14.0~14.5°C; 最后一天天气阴转小雨, 水温降到了13.0°C, 风速加大, 相应的监测结果偏低。

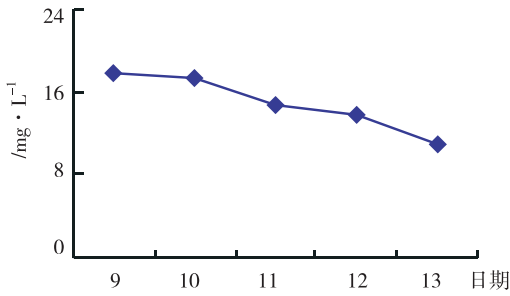


图2 COD_{Mn}均值浓度变化

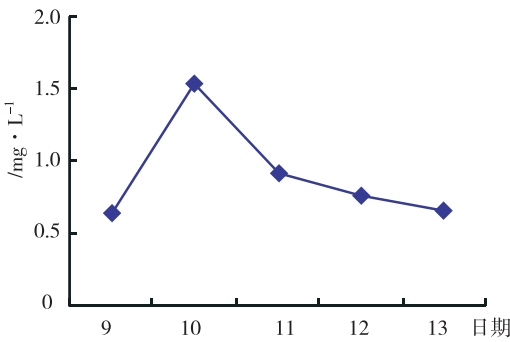


图3 TP均值浓度变化

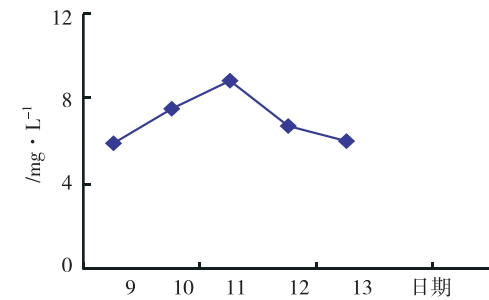


图4 TN均值浓度变化

2.2 藻在不同水深的分布

表2列出了同一个点位5d内不同深度的监测均值。

表2 污染物浓度在不同水深的同点位5d监测结果平均值

水深/m	叶绿素 a /mg · m ⁻³	COD _{Mn} /mg · L ⁻¹	TP /mg · L ⁻¹	TN /mg · L ⁻¹
0.5	198.8	17.2	0.83	7.21
1.0	156.9	11.8	0.62	5.34
1.5	143.3	11.7	0.54	5.11

图5表明,藻量在滇池水体中的分布随水面下深度的增加而递减,相邻两个采样深度的递减范围为9%~27%。水面下0.5~1.5m,不同深度、不同污染物浓度递减范围为41%~54%。由此可见,确定采样深度是保证监测质量的一个重要环节。

2.3 污染物浓度与藻量的关系

随机抽取1日水面下0.5m叶绿素a(Chla)、TP、TN、COD_{Mn}的5个监测点的监测瞬间时值列

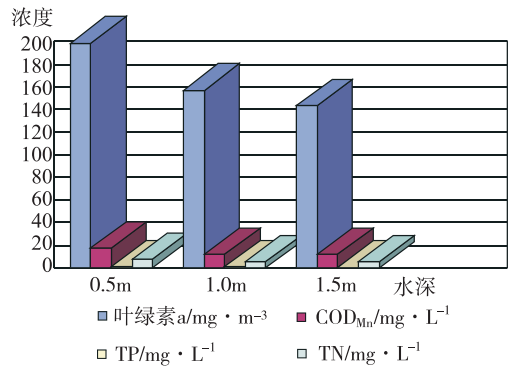


图5 污染物浓度随水深增加而递减

表作图,可以发现各污染物的浓度和叶绿素a之间有着良好的相关关系,见图6~图9。随着水体中叶绿素a的增加,污染物的浓度也相应增加,图中能直观看到曲线走向都很有规律。说明水体中的藻类对水质监测结果是有直接影响的。

表3 水下0.5m监测结果

点位编号	叶绿素 a /mg · m ⁻³	COD _{Mn} /mg · L ⁻¹	TP /mg · L ⁻¹	TN /mg · L ⁻¹
1	95.3	10.1	0.61	6.10
2	89.9	9.2	0.50	5.86
3	114.7	11.7	0.72	6.25
4	156.7	12.31	0.78	6.35
5	111.7	10.9	0.69	5.92

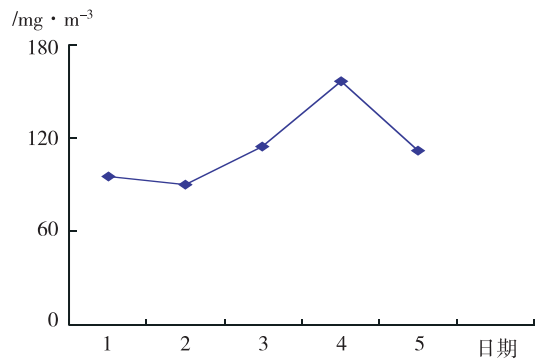


图6 叶绿素a 5点位瞬间时值

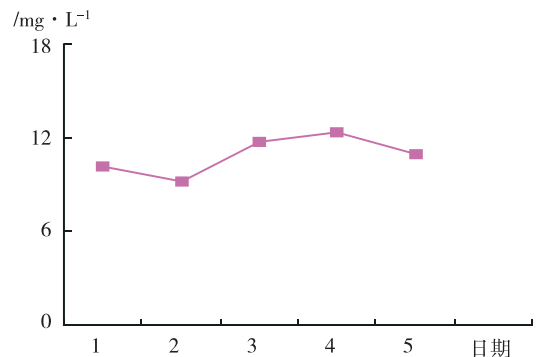


图7 COD_{Mn} 5点位瞬间时值

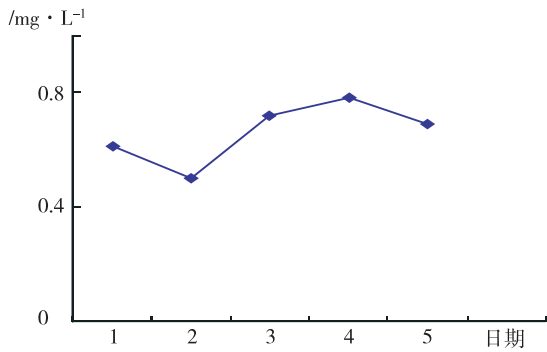


图8 TP 5点位瞬时值

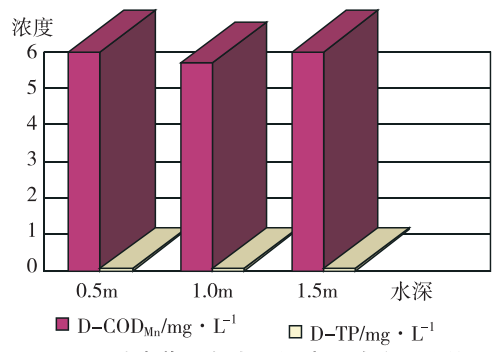


图10 过滤藻后各水深污染无浓度平均值

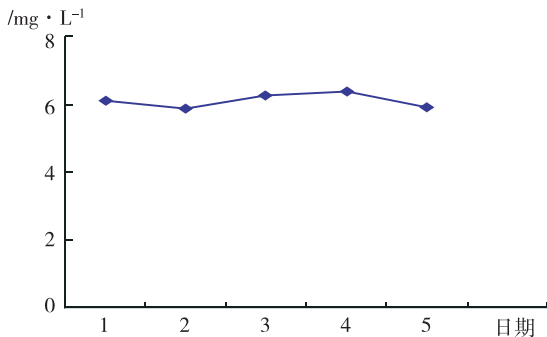


图9 TN 5点位瞬时值

2.4 去除藻和悬浮物监测结果对比

用0.45μ的滤膜过滤去除的虽然不仅是藻，其中也包含有藻以外的悬浮物，但在富营养水体中，因为藻的含量相对于其它悬浮物来说要大得多，因此将水体中的悬浮物看作是均匀的可忽略不计。这样一来，过滤后得到的水样可近似看作是去除了藻后的水样。

表4是同一点位在水面下不同深度5d连续采样，水样去除藻前和去除藻后COD_{Mn}、TP的平均值。图10是过滤藻后污染物在水面下不同水深的浓度。过滤后的水质在纵向分布均匀。因此可以半定量地描述藻对水营养指标监测影响是相当大的。

表4 5d同点各层水样过滤前后测定结果平均值

(mg/L)

水深/m	COD _{Mn}	D - COD _{Mn}	TP	D - TP
0.5	17.2	6.0	0.83	0.05
1.0	11.8	5.7	0.62	0.05
1.5	11.7	6.0	0.54	0.05

2.5 水下0.5m水质日内变化

按照标准，湖库正常采样是在水面下0.5m深处。我们用日常标准采样方法，在5个采样点的0.5m水深处分上午和下午两次采样监测，得到表5中的监测数据。监测结果证实即使在同一天内的

不同时段水质也有较大的变化。

表5 水下0.5m 5点位同日监测平均值

时段	叶绿素 a /mg · m ⁻³	COD _{Mn} /mg · L ⁻¹	TP /mg · L ⁻¹	TN /mg · L ⁻¹
上午	417.89	24.3	1.55	13.10
下午	332.83	16.3	1.38	10.20

3 结论

(1) 富营养化水体中存在大量藻类，由于藻在水体中的分布极不均匀，并且瞬息万变，会给水质监测造成很大干扰。减少藻量带来的影响是使实验室内质量控制有效的必要前提。

(2) 藻量在富营养化水体中的纵向分布，呈随水面下深度增加而减少的趋势，相邻两个采样深度的递减范围为9%~27%。水面下0.5m和1.5m之间，不同深度、不同污染物浓度递减范围为41%~54%。采样深度直接影响水质的监测结果。因此要获得准确的监测结果，必须严格控制采样深度。用专用采样器，在采样器下达到0.5m深度时再进行采样。

(3) 污染物浓度和藻量之间有着良好的相关关系。随着水体中藻量的增加，污染物的浓度也相应增加，证明水体中的藻类对水质监测结果有直接的影响。如果在采样时不注意采样点水质的均匀程度，就会造成监测结果的误差，使实验室内质量控制措施失去意义。

(4) 富营养化湖泊水质在一天内会随时段变化而变化，因此在实际采样时应该固定采样在湖中的行驶路线，以控制每次采样的时段相对固定，减少因时段差异大而带来的误差。

(5) 阳光和风速是藻在湖泊水体中迁移的主要因素，因此应将气候作为决定采样与否的一个重要条件，避免雨天采样，尽量使各次采样的外部环境条件具有可比性。

(6) 应将风速、风向作为必要的监测指标，和叶绿素a、TP、TN、COD_{Mn}、水温等一起判断水

质是否变化,这样才能保证监测结果可靠。

描述。

4 实验存在的问题

(1) 本实验有不足之处,因未找到分离藻和悬浮微粒的理想方法,所以藻对水质的干扰无法定量

(2) 实验中未作可溶总氮的分析,因此该实验有待于完善实验方法和方案后,再进一步得出准确的定量依据,用以指导日常监测。

A Discussion about the Impact of Algae Biomass on the Monitoring Index of Lake Eutrophication

YANG Xiao-shan¹, YIN Li-ping²

(1. Kunming Municipal Environmental Monitoring Center, Kunming Yunnan 650228 China)

Abstract: A closed water body is fenced with the plastic membrane in the algae concentrated area of the outer part of Dianchi Lake to prevent the water exchange. Different sampling and monitoring points are set up at the three water stratifications (0.5m, 1.0m and 1.5m) to find out the vertical distribution of the algae in the water. The water samples are analyzed before and after removing the algae by screen. We notice that the algae in the water would make the water monitoring results higher than the standards. Therefore some points of attention are identified for monitoring the eutrophicated water body.

Key words: algae; eutrophication; water quality monitoring; impact

《环境科学导刊》 征稿简则

《环境科学导刊》, 投稿及联系邮箱: ynhjxk@yies.org.cn; 电话(传真): 0871-4142389; 国内统一刊号: CN53-1205/X; 国际标准刊号: ISSN1673-9655。

《环境科学导刊》是云南省环境保护厅主管, 云南省环境科学研究院主办的学术类环境科技双月刊。刊物力求反映环境科学的研究成果、应用技术、新理论、新方法, 活跃学术气氛, 促进学术交流。《环境科学导刊》设置有科研专题研究、环境管理、水环境保护、生态环境保护、污染防治、污染治理技术、农业环境保护、环境与人体健康、环境监测、环境影响评价等栏目。欢迎广大作者惠赐文稿。为使杂志严谨、规范, 特对来稿作如下要求:

1. 文章论点明确, 数据准确、可靠, 文约字简, 以 8000 字以内为宜;
2. 来稿应附有 200 字以内的中英文摘要、关键词和英文题目;
3. 稿件需留足够行距以备修改用, 并附详细地址、邮编及联系电话或 e-mail 地址;
4. 文内标题序号、层次按国家统一标准用阿拉伯数字连续编号;
5. 严格按《中华人民共和国法定计量单位》标称, 表达量值时一律使用国际符号;
6. 附图及图内文字、字母、数字等均清晰、规范;
7. 参考文献标注齐全。

来稿文责自负, 本刊编辑可作必要删改, 一经选用即酌付稿酬, 并赠当期刊物两本。因人力有限, 来稿未录用恕不退还, 1 个月内未收到录用通知, 作者可另行处理。

《环境科学导刊》的数字版本已全文入编《中国期刊网》、《中国知网》、《万方数据——数字化期刊群》、《中国核心期刊(遴选)数据库》、《中国学术期刊综合评价数据库》、《中文科技期刊数据库(全文版)》、《教育阅读网》等。所有被本刊录用并发表的稿件文章, 将一律由本刊编辑部统一制作成数字版本在以上各数据库发布, 并参与光盘版汇编, 同时在我刊网站 [Http://hjkxdk.yies.org.cn](http://hjkxdk.yies.org.cn) 发布。若作者不同意稿件参与数字版发行, 请另投他刊。本刊所付稿酬包含刊物数字版发行的稿酬, 不再另付。

《环境科学导刊》编辑部

福州市饮用水源地农村污水处理技术探讨

李艳波¹, 林金画², 温 和²

(1. 福建农业职业技术学院, 福建 福州 350119; 2 福建伟邦市政环保设计研究院, 福建 福州 350000)

摘 要: 为研究适合农村生活污水处理的方法, 对农村生活污水的排放特征和处理技术进行了探索, 建立了适合福州饮用水源地农村污水处理的组合技术, 并建立了示范工程。

关键词: 饮用水源地; 农村污水; 水解酸化; 人工湿地; 福州

中图分类号: X52 **文献标识码:** A **文章编号:** 1673-9655 (2012) 05-0046-03

为了切实加强饮用水源地保护, 建设好城市备用水源, 福州市政府启动了农村饮用水源地环境综合整治工程。福州市地处我国东南地区, 饮用水源地多位于山林之中, 农户居住分布不均, 增加了农村污水的处理难度。因此, 寻求适合福州水源地的农村污水处理模式非常重要。本文从福州地区实际情况出发, 分析了国内外农村污水处理技术的应用现状, 提出了适合福州地区农村饮用水源地农村污水处理模式。

1 福州市饮用水源地的排放特点

1.1 污染源现状

福州市农村饮用水源地环境综合整治工程启动后, 各饮用水源地已严格划分了饮用水源保护区, 拆迁了各类工业污染源和养殖污染源。目前饮用水源地农村污水主要包括餐饮业污水、洗涤污水、居民生活粪便污水及农田耕地径流和山地林地地表径流等。

1.2 水质特征

相对于城镇生活污水, 农村生活污水具有分布散、污染物浓度相对较高、水量差异大等特点^[1]。监测表明福州市农村污水各项指标如下: COD < 200mg/L、BOD < 100mg/L、SS < 150mg/L、NH₃-N < 30mg/L、P < 3mg/L。

1.3 水量及排放特点

农村人均污水排放量少于城市居民, 经济越欠发达的地区, 人均污水排放量越少。另外, 由于农田和地表径流受气候影响较大, 农村污水的水量存在很大的季节性。目前福州市农村饮用水源地所在的村落基本没有污水收集及处理系统, 居民洗衣、

洗菜污水直接泼洒地面, 只有少数的住户生活污水先经过化粪池然后排入现有的雨水沟渠。

2 国内农村污水处理现状

目前我国农村每年产生生活污水约 90×10^8 t, 但处理量微乎其微。当前, 全国 661 个城市的污水处理率在 77% 左右, 县城的污水处理率约为 42%, 而到乡镇和村一级则非常低^[2]。我国农村现有的污水处理多采用单村处理模式, 只有部分相对集中的村落采用集中处理, 少数靠近城镇的村落污水管接入城市集中处理管网。目前国内治理农村污水主要采用的工艺有: 人工湿地处理技术, 厌氧滤池-人工湿地组合工艺^[3], 缺氧脱氮池+脉冲多层复合滤料生物滤池+潜流式人工湿地, 人工湿地-氧化塘组合工艺^[4]等。

3 建立适合福州饮用水源地的农村污水处理模式

3.1 污水收集系统

通过实地勘察, 采用截流式分片区收水体制, 通过重力流的方式使污水自流入各片区湿地系统。本着充分利用地形、尽量减少污水主干管穿河次数的原则合理布置管网走向, 主要采用树枝状管网布置, 管顶最小覆土厚度为 0.7m。根据各个片区的地形状况和排水系统, 一部分利用原有的沟渠进行休整, 另一部分进行新建。考虑当地地形变化比较大, 污水管在道路上的布置采用低边式布置, 每隔 20~40m 以及管道相接及转角处均设置检查井或截留井。

3.2 污水处理模式

根据农村排放污水的水量、水质特点, 以及各村庄的实际情况, 采用集中式与分散式相结合的人工湿地污水处理方法, 具体情况如下:

(1) 治理区域范围内村庄布局分散、人口规模较小、地形条件复杂、污水不易集中收集的连片村

收稿日期: 2012-03-25

基金项目: 福州市农村环境连片整治示范项目。

作者简介: 李艳波 (1978-), 女, 河南济源人, 讲师, 主要研究方向: 饮用水的保护及水污染控制技术。

庄,采用无动力的庭院式小型湿地、污水净化池和小型净化槽等分散处理技术。工艺流程见图1。

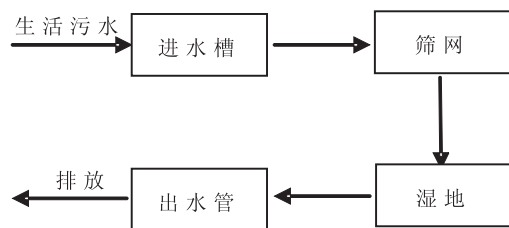


图1 小型花圃式人工湿地工艺流程图

(2) 村庄布局相对密集、人口规模较大、经济条件好、村镇企业或旅游业发达的连片村庄,主要采用水解酸化/人工湿地组合的工艺处理农村污水,工艺流程见图2。

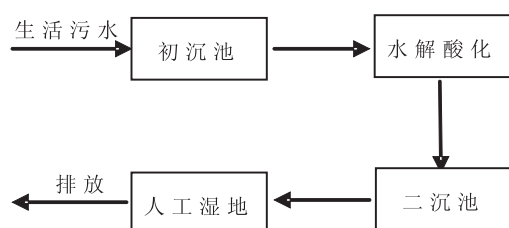


图2 水解酸化/人工湿地组合工艺流程图

距离市政污水管网较近、符合高程等接入要求的村庄污水采用城乡一体化处理技术模式,通过城市管网进入城市生活污水处理厂。

3.3 污水处理工艺特点

3.3.1 小型花圃式的垂直流人工湿地

采用垂直流人工湿地,底部放置填料,上部种植巨菌草。湿地植物和填料中的微生物可吸收污水中的有机物,降低水体COD。污水通过人工湿地处理系统后回用灌溉农田,水质可达到GB5084-2005《农田灌溉水质标准》。小型花圃式的垂直流人工湿地具有结构简单、投资小、易于维护和运行费用低等特点^[5]。

3.3.2 水解酸化/人工湿地组合

单独采用水解酸化处理技术,出水常会产生恶臭气味,而采用传统人工湿地处理技术由于有机负荷太高,单独应用时一般不能使污水达标。采用水解酸化-人工湿地组合处理技术,水解酸化过程可以大幅度降低污水中有机物含量,减少了人工湿地负荷,可使污水达到GB5084-2005《农田灌溉水质标准》。该组合工艺具有以下优点:

(1) 采用组合处理工艺由水解-酸化处理单元减小了人工湿地的压力,可以大大缩小人工湿地的占地面积;

(2) 水解-酸化处理单元前后均设置沉淀池,

可以有效去除污水大量的悬浮物质及水解酸化过程中产生的污泥,避免人工湿地由于长时间运行造成堵塞;

(3) 采用垂直式人工湿地或在人工湿地中设置部分区域为垂直流湿地可以避免臭味的产生;

(4) 利用污水处理过程,合理选配水生或半水生及湿生植物,建造生态景观,美化生活环境;

(5) 整个处理工艺无需动力,日常不需要维护,只要定期检查(一般3~6个月1次)。

4 工程实例

4.1 小型花圃式的垂直流人工湿地应用实例

某村居民居住比较分散,很难集中处理,采用“花圃式小型人工湿地”生活污水工艺。污水处理系统建于住户化粪池周边的空闲位置处,按照每户设计流量500L/d,采用设计负荷 $L=0.15\text{m}^3/\text{m}^2\cdot\text{d}$ 。人工湿地床有效面积为 4m^2 ,湿地的上部通过预留孔与化粪池相通。人工湿地填料粒径 $\phi 20\sim 40\text{mm}$,厚度0.5m,上部种植景观较好湿地植物,整个湿地床的高度为0.7m。该村共建成人工湿地100座,工程总投资15万元。该工程目前已正式运行,监测出水水质:COD $<50\text{mg/L}$ 、BOD $<10\text{mg/L}$ 、SS $<20\text{mg/L}$ 、 $\text{NH}_3-\text{N}<8\text{mg/L}$ 、P $<0.5\text{mg/L}$,工艺运行成本 <0.1 元/t。

4.2 水解酸化-人工湿地处理工艺应用实例

以某乡村污水处理工程为例,该村落村民居住较集中,采用水解酸化-人工湿地处理工艺,处理水量 $150\text{m}^3/\text{d}$,设计进水水质为:COD $<200\text{mg/L}$ 、BOD $<100\text{mg/L}$ 、SS $<150\text{mg/L}$ 、 $\text{NH}_3-\text{N}<30\text{mg/L}$ 、P $<3\text{mg/L}$ 。人工湿地直接利用村落附近的荒地和废旧的菇棚,工程总投资约33.16万元,其中污水的收集系统管网直接投资14.95万元,污水处理设施工程直接投资为18.21万元,该工程目前已正式投入运行,监测出水水质:COD $<50\text{mg/L}$ 、BOD $<10\text{mg/L}$ 、SS $<20\text{mg/L}$ 、 $\text{NH}_3-\text{N}<8\text{mg/L}$ 、P $<0.5\text{mg/L}$,工艺运行成本 <0.1 元/t。

5 结论与建议

(1) 福州市饮用水源地农村污水目前基本没有污水收集及处理系统,未经处理直接进入水体。其污水源具有面广、量大、分散、间歇排放的特点。

(2) 综合考虑工程投资、运行管理及当地实际情况,采用小型花圃式的垂直流人工湿地与“水解酸化/人工湿地”相结合的生活污水处理工艺,系统出水均可达到《农田灌溉水质标准》,可

直接回灌农田或山林,无新增污水排放口,是解决饮用水源地农村污水污染问题的有效措施。

(3)项目建成后需加强水处理系统的监督和管理工作,保证系统的正常运行。

参考文献:

[1] 杨林林,王成志,杨盛敏.北京地区农村污水处理系统研究[J].北京农业职业技术学院学报,2010,24(4):39-42.
[2] 胡占晶.农村污水综合治理分析[J].水利科技与经济,

2011,17(7):38-39.

[3] 沈泰峰.厌氧滤池+人工湿地污水处理工艺在农村污水治理的应用[J].江西建材,2011,(115):26-28.
[4] 陈德强,成水平,付贵萍,等.人工湿地-氧化塘工艺组合对氮和磷去除效果研究[J].四川环境,2004,23(6):4-6.
[5] 李艳波,温和,刘立华,等.垂直流人工湿地处理农村污水的探讨[J].中国环保产业,2010,(7):49-51.

A Discussion about Rural Wastewater Treatment at Drinking Water Sources in Fuzhou City

LI Yan-bo¹, LIN Jin-hua², WEN He²

(1. Fujian Vocational College of Agriculture, Fuzhou Fujian 350119 China)

Abstract: In order to find the proper technology for rural wastewater treatment, the integrated technology suitable for the rural wastewater treatment at the drinking water source in Fuzhou is established, based on the discharge characteristics of the rural domestic wastewater and the relative treatment technologies. A demonstration engineering is constructed.

Key words: drinking water source; rural wastewater; hydrolysis acidification; artificial wetland; Fuzhou

滇池流域农村分散污水处理现状调查

王丕祥, 和兰娣, 支国强, 杨育华

(昆明市环境科学研究院, 云南 昆明 650032)

摘要: 对滇池流域4个县区18个村已开展分散污水处理的村庄进行调查, 从技术、管理、运行现状等方面进行分析, 总结了昆明市农村分散污水处理现状和处理中存在的问题, 提出了建议。

关键词: 农村; 分散污水; 处理; 调查; 滇池流域

中图分类号: X52 **文献标识码:** A **文章编号:** 1673-9655 (2012) 05-0049-04

近年来, 随着农村经济迅猛发展、人口不断增长和生活方式的转变, 农村居民生产、生活排放的污水量逐年增加, 农村生活污水已成为滇池流域水污染的重要污染源之一。研究表明, 滇池流域农村生活污水年排放总量在850万t以上, 且其中的化学需氧量、总氮和总磷等污染物含量高^[1]。围绕昆明市“一湖三环两年闭合工程”和“主城、环湖及29条入湖河道截污三年达标工程”, 滇池环湖公路范围内散居居民污水收集率达到70%以上, 环湖公路外村庄污水收集处理率达到40%以上, 并且污水处理标准全部达到一级A标准的要求, 昆明市全面开展滇池流域农村水环境综合治理工作。

滇池流域各县区环保局上报的县区村庄污水处理情况资料显示, 目前滇池流域已完成建设的村庄分散污水处理工程共80个自然村, 但因运行管理主体不确定、运行费用高以及工程技术选择及规程规模不合理等因素, 运行效果较差。为了从管理、技术等层面对滇池流域已建设的农村村庄分散污水工程提出解决的问题和办法, 提高工程运行效果, 为今后实施农村村庄污水处理工程建设或改造提供借鉴, 昆明市管理部门、科研院所、各县区相关单位及已建工程设计单位组成调查组, 在认真分析各县区环保局上报资料的基础上, 综合考虑滇池流域不同类型的村庄及采用不同污水处理技术的村庄, 筛选确定18个调查点进行实地调查, 调查点覆盖了昆明市山区半山区农村、盆台地农村、坝区农村

(城郊农村、湖滨区农村), 包括14个坝区农村、3个盆台地农村和1个山地农村。调查方式采用资料收集、现场踏勘、听取相关人员现场讲解、现场提问等相结合的方法。调查内容包括滇池流域村庄污水处理的基本现状, 不同类型村庄的污水处理技术、处理规模、建设情况、运行情况以及技术经济指标等。

1 农村分散式污水的特点及其处理模式概况

农村生活污水主要为洗衣、洗菜、洗澡废水和冲厕污水, 主要以氮、磷等营养物质为主, 还有大量的细菌、病毒和寄生虫卵^[2]。农村生活污水因生活习惯、经济条件的不同, 水质水量也各不相同, 其特点为排放点分散、随机性强、水量波动性大、防治困难。由于农村生活污染源分散, 不易集中, 加上经济水平相对落后, 集中治理存在较大困难, 因此, 以村级为单位的农村污水治理工程已成为建设社会主义新农村的重要内容^[3]。分散处理模式是将农户产生的污水按照一定分区进行收集, 一般以居住集中的村庄作为一个分区进行污水单独处理。这种模式主要适合于村庄布局松散、人口规模较小、农村经济条件差、主要以产生生活污水为主的地区。目前, 国内常见的分散式污水处理技术主要有: 人工湿地污水处理技术、氧化塘污水处理技术、土地渗滤处理技术、一体化埋地式净化槽系统、厌氧沼气池等。

2 滇池流域分散污水处理现状

滇池流域总面积约2920km², 含180个村委会, 715个自然村, 43.6万人。其中一级保护区内农村区域共118个自然村, 人口8.3万人。根据相关县区环保局提供统计资料, 滇池流域已开展分散污水处理的村庄共80个自然村。在被调查的18个村庄中, 已建成分散污水处理工程的村庄共13个,

收稿日期: 2012-03-20

基金项目: 国家水污染控制与治理科技重大专项研究课题(2009ZX07102-004)。

作者简介: 王丕祥(1983-), 男, 工程师, 主要从事水污染治理及生态环境工程技术研究。

其中 9 个村庄污水处理工程已经投入运行, 4 个村的处理工程停运或即将被拆除; 其余 5 个村庄的污水处理工程正在建设或调试中。从正在运行的 8 个村庄生活污水处理工程来看, 尽管存在运行管理等方面的问题, 但对农村污水水质有一定的改善作用。

2.1 工程规模及执行标准

滇池流域农村分散污水处理工程的来水主要是村庄居民的生活污水, 此外还有一部分是农田灌溉排水和少量初期雨水。从设计排放标准看, 在运行情况较好的 8 个村庄污水处理工程中, 4 个村庄的

污水处理工程执行《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB18918-2002) 一级 A 标准, 4 个村庄的污水处理工程执行的是《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB18918-2002) 一级 B 标准。污水处理规模最大的为 800m³/d, 处理规模最小的仅为 40m³/d。城郊及湖滨区域的污水处理工程规模相对较大, 而山地区的污水处理工程规模较小; 投资成本方面, 其成本的高低与处理工艺、植物种类和数量、构筑物的结构形式选择有较大关系, 通常采用无动力消耗、无药剂(菌种)投加的处理工艺, 投资费用普遍较低。详见表 1。

表 1 运行较好的村庄分散污水处理工程现状

村庄名称	村庄类型	人口/人	处理规模/ m ³ ·d ⁻¹	处理工艺	投资费用 /万元	排放 标准	来水构成
宝丰社区	城郊	2976	200	短程沟酸化沉降 + 湿地处理系统 + 调控处理	50	一级 A	生活污水
四甲村	城郊	2866	350	人工生态湿地	150	一级 A	生活污水
麻蕨村	湖滨	390	40	湿地 + 氧化塘处理技术	82	一级 A	生活污水
乌龙村	湖滨	4300	800	水解 - 藻菌滤池 + 水解 - 光合细菌生物池 - 藻菌过滤	180	一级 A	生活污水, 农田排水
庄子村	盆台地	1334	105	厌氧 + 沟埂湿地生态处理	70	一级 B	生活污水, 少量初期雨水
化乐村	湖滨	1626	140	厌氧 + 湿地处理系统	70	一级 B	生活污水
月表村	山地	628	100	生态填料土地处理系统	90	一级 B	生活污水
芦柴湾村	湖滨	301	140	生态湿地系统	50	一级 B	生活污水, 少量农田排水

2.2 采用的处理工艺

调查显示, 滇池流域农村采用的生活污水处理技术(工艺)主要有以下几种:

(1) 厌氧水解 - 人工湿地系统。该系统一般由厌氧池、人工基质(多为碎石)和湿生植物组成, 是一种独特的“微生物 - 土壤 - 植物”生态系统。利用各种植物、动物、微生物和基质的共同作用, 逐级过滤和吸收污水中的污染物, 达到净化污水的目的。厌氧水解对有机物的去除效率比较高, 但对悬浮物、氨氮和磷的去除效果较差, 而人工湿地去除氨氮和磷的效果却非常好, 出水较清, 悬浮物则很容易达标。厌氧水解 - 人工湿地生活污水处理技术在处理生活污水方面恰好能取长补短, 将它们有机地结合起来处理效果非常好^[4]。同时, 由于该系统具有运行简单、运行成本较低等优点, 因此在滇池流域村庄生活污水治理工程中得到了较广泛的运用。

(2) 氧化塘 - 湿地系统。该系统是利用自然生态系统中物理、化学和生物的协同作用, 实现对污水的净化。湿地系统一般由植物、动物、微生物组成, 通过过滤、吸附、沉淀、离子交换、植物吸

收和微生物分解等, 实现对污水的高效净化处理^[5]。研究表明, 在进水污染物浓度较低条件下, 人工湿地对 BOD 的去除率可达 85% ~ 95%, 对 COD 的去除率可达 80% 以上, 对磷和氮的去除率分别可达到 90% 和 60%^[6]。目前, 采用该类型技术进行生活污水处理的村庄也比较多。

(3) 生态填料土地处理系统。生态填料土地处理系统是由土地处理系统发展而来的一种新的生态土地处理工艺技术。首先利用砖砌体及薄膜在地下围成一个防渗滤池, 在其中加入经强化后含大量土壤生物菌的通气性土壤作为生态填料, 表层为草坪, 其次通过布水系统将污水均匀投配到填料中, 在多种填料渗透作用下, 水与污染物分离, 水被渗透, 污染物通过物理化学吸附作用被截留在土壤中, 由土壤中的微生物降解, 其降解物再由草坪植物利用, 实现对污水的处理。该系统具有高效、节能、经济、操作简单、维护方便、运行稳定、无异味产生等优点。系统可稳定运行 10 ~ 15a^[7]。晋宁县月表村采用的就是此种污水处理技术。

(4) 水解 - 光合细菌生物池 - 藻菌过滤。该工艺的核心是向污水、底泥、湖水及蓝藻水华投放

特异性光合细菌 (EPSB), 将有机污染物碳及营养源氮、磷, 此外还有硫化氢, 通过降解、转化消耗, 使其成为浮游生物的构件, 继而为水生动物 (如鱼、虾等) 提供丰富的食饵料, 并通过食物链的传递过程, 达到净化水质的目的。研究表明^[8-9], 采用 EPSB 生物制剂进行污水处理具有使用投资省、运行费用低、不存在二次污染等特点。目前, 该工艺的运用在昆明尚处于起步阶段, 运用实例较少。

(5) 短程沟酸化沉降-湿地处理调控处理系统。该工艺为短程沟酸化沉降+土地处理系统+湿地处理系统+调控处理。主要流程为生活污水经除渣、沉降、酸化、过滤、氧化处理后再进行以土壤渗滤、植物强化吸收为主的深度处理, 脱磷、除氮、去除悬浮物, 有效降低 COD 浓度, 实现污水处理与资源化利用一体化。该处理技术具有工艺简单、运行管理方便、生态环境效益显著、投资少等优点, 特别适合于城市边缘地区居民小区生活污水、村镇生活污水及水质类似的养殖行业污水分散式收集处理。目前, 该工艺在官渡区城郊型村庄中有较好的运用。

(6) 慢速土地渗滤系统。该系统是将污水投配到种植粮食或经济作物的土壤表面, 使污水在土壤和植物系统的作用下得到净化。该工艺具有投资少、运行费用低、易维护管理等特点。适合土质通透性能高、农户分布散、人口少、经济较落后的农村污水处理^[3]。该工艺在晋宁县有少量运用。

(7) 蚤状蚤修复生态技术。蚤状蚤控制蓝藻修复水体生态技术, 是以食物链关系为基础, 主要通过土著水生浮游动物-蚤状蚤摄食水体中的有机碎屑, 直接吸收转化有机物, 同时, 通过蚤状蚤摄食水体中的浮游藻类和细菌, 间接地吸收转化营养物质; 提高水体透明度, 实现以沉水植被为基础的生态修复, 通过水生态系统的综合作用进一步净化水质。有研究表明, 蚤状蚤对浮游植物的群落数量和组成的影响程度与其自身的种群密度密切相关, 也与浮游植物群落结构有关^[10]。目前, 该技术结合河道整治工程, 在老盘龙江入湖口进行示范应用。

2.3 工程运行情况

调查结果表明, 滇池流域分散污水处理工程目前的管理模式为由建设单位代管或村庄自管, 普遍存在管理主体不明、无管理维护经费来源等问题, 大部分工程无法保证处理设施的正常运行或无法移交, 部分处理工程处于停运荒废状态。

3 存在问题分析

(1) 日常监管力量薄弱, 缺乏水质监测数据。据调查, 由于没有农村污水处理设施日常监测制度, 多数示范点都没有水质监测数据, 虽然从感官判断 (浊度、色度、嗅味、透明度等), 进出水水质差别明显, 说明有一定的去除效果, 但仍无法准确判定村庄污水处理工程的实际处理效果, 不能很好地为今后农村污水处理工程的推广提供有力依据。

(2) 缺乏农村基层环保专业人才, 管理不善。当前, 农村有关环保方面的工作通常都是由村干部负责。村干部日常管理事物繁杂, 随着农村环境保护工作任务的加大, 环保业务能力不能完全适应工作的需要。农村生活污水处理工程建成移交当地后, 多数无人管理或数月清理 1 次, 甚至不运行, 正常运行产生的淤泥堆积、处理设施堵塞等问题得不到及时解决。

(3) 运行负荷率较低。目前, 大部分村庄污水处理工程的运行负荷率普遍较低, 存在旱季无来水的问题, 其原因可能是部分污水处理工程建成后, 由于配套的生活污水收集系统基础设施建设不到位, 造成部分处理能力闲置, 影响了污水处理工程发挥其应有的效益。其次, 部分村庄污水处理工艺未按规范要求设计, 未全面考虑农村污染负荷, 导致建成后的处理工程无法适应处理水质水量的变化。

(4) 运行管理资金不足, 管理主体不明。农村自身经济基础较为薄弱, 在村庄污水处理工程建设和运营中只能依靠政府出资, 但长期存在的城乡二元结构导致政府对农村水环境治理投入较少, 无法保证处理设施的正常运行所需的资金来源。同时, 由于未建立村庄污水处理设施管理体系, 存在管理主体不明等问题, “有人建设无人管理”的现象时有发生。

4 对策和建议

(1) 建立监测制度, 评价处理设施具体处理效果。建议相关业主和部门尽快组织对处理设施的处理效果监测, 或完善在建工程的调试, 获取主要污染物的水质监测数据, 以利于评价具体处理效果。同时环保部门要按照《国家污水处理设施管理办法》以及其他环保法律、法规, 制定出适合滇池流域农村地区的日常监测监督办法, 以保证村庄污水处理工程日常监测工作的顺利进行。

(2) 制定农村环境保护法规, 加强农村环保专业人才建设。针对农村环境管理主体不明的情

况,建议尽快制定农村环境保护法律法规,以法律的手段明确相关机构的职能和管理制度;同时,要加强农村自身环保人才的建设,首先要设立农村环保工作岗位,即在乡镇一级普及设置专门的环保工作岗位,每个村配备环保宣传员。乡镇环保员由上级环保部门负责培训与管理,乡镇环保员定期对村环保宣传员进行培训;其次要加强村干部的环境教育培训,提高环境意识和对环境保护工作的重视。

(3)因地制宜,科学治污。农村收集系统不健全,处理系统进水水质水量不稳定,但要做到收集管网到户难度较大,建议农村污水处理工程要源头控制与末端治理同步进行,村庄污水治理与垃圾处理相结合,并在污水处理设施前端增设调节池调节水质水量,通过人为控制增加水力停留时间。完善部分村庄的设计条件考量,全面考虑农村污染负荷,优化处理工艺,以保证工艺和设施处理水质水量变化的污水的灵活性。

(4)健全管理体制,构建多元化融资体系。建议政府统筹考虑农村村庄污水处理系统运行管理费用及管理机制问题。村庄污水处理工程的建设和运营管理,可采取政府建设、企业经营、政府监管的运行管理模式,即由政府出资建设污水处理工程,面向社会公开招标;由专业化的环保公司负责运营,由环保部门负责对处理出水水质进行监测和监督;同时,要根据昆明市污水排放情况,制定合理的污水处理收费、补偿政策;针对运行费用不足

情况,建议各有关部门在争取政府设立村庄污水专项运行资金的同时,要想方设法,多方筹资,拓宽融资渠道,鼓励社会资本投资建设和管理运行农村污水处理设施,积极探索能否通过专业运营机构对农村污水处理设施的运营机制实行市场化管理。

参考文献:

- [1] 严婷婷,王红华,孙治旭,等.滇池流域农村生活污水产排污系数研究[J].环境科学导刊,2010,29(4):46-48.
- [2] 唐志坚,储俊,张磊,等.农村水环境的生态治理模式与技术探讨[J].污染防治与技术,2008,(21):37-40.
- [3] 彭举威,汪诚文,付宏祥,等.分散农村污水处理模式分析[J].环境与可持续发展,2010,(1):28-30.
- [4] 梁嘉晋,董申伟.分散式农村生活污水处理技术[J].广东化工,2009,36(7):168-169.
- [5] 王成端.低成本污水处理技术及工程实例[M].北京:化学工业出版社,2008.
- [6] 辛琨,肖笃宁.盘锦地区湿地生态系统服务功能价值估算[J].生态学报,2002,22(8):1845-1849.
- [7] 甄晓云,房锐,张东辉,等.生态填料土地处理系统在高速公路分散污水处理中的应用及关键技术研究[J].公路交通科技(应用技术版),2008,(1):173-175.
- [8] 林昆霞,王晓全,胡培铎.特异性功能光和细菌克制蓝藻水华-对光合细菌抑制蓝藻生长的探讨[J].环境科学导刊,2008,27(1):52-55.
- [9] 韩梅,陈锡时,张良,等.光合细菌研究概况及其应用进展[J].沈阳农业大学学报,2002,33(5):387-389.
- [10] 望甜,肖利娟,韩博平.大型枝角类蚤状溞对小型热带湖泊浮游植物群落影响的研究[J].生态科学,2007,26(2):103-106.

A Survey of Rural Dispersed Wastewater Treatment in Dianchi Lake Catchment

WANG Pi-xiang, HE Lan-di, ZHI Guo-qiang, YANG Yu-hua

(Kunming Institute of Environmental Science, Kunming Yunnan 650032 China)

Abstract: A survey is conducted in 18 villages of 4 counties in Dianchi Lake catchment on the treatment of the dispersed wastewater. After the analysis in its technology, management and operation, the problems with the dispersed wastewater treatment in the rural area are identified and suggestions are put forward in this article.

Key words: rural area; dispersed wastewater; treatment; survey; Dianchi Lake catchment

玉溪市中心城区大气污染分析及防治对策探讨

徐著荣

(红塔区环境监测站, 云南 玉溪 653100)

摘要: 利用玉溪市环境监测站 2006~2010 年监测结果, 用在执行标准和新颁布标准对中心城区环境空气质量现状及其变化趋势进行评价, 从气象、地形、工业结构和排放量等四个方面对环境空气污染的成因进行分析研究, 提出相关的建议。

关键词: 中心城区; 空气质量; 国家标准; 评价; 成因; 对策; 玉溪

中图分类号: X51 **文献标识码:** A **文章编号:** 1673-9655 (2012) 05-0053-04

1 玉溪市中心城区自然环境概况

玉溪市位于云南省中部, 市府所在地为红塔区。地处东经 $102^{\circ}17'32'' \sim 102^{\circ}41'37''$, 北纬 $24^{\circ}08'30'' \sim 24^{\circ}32'18''$ 。东与江川县相连, 东南与通海县毗邻, 西南与峨山县交界, 北与晋宁县接壤。中心城区处于红塔区坝子中央, 海拔 1630m, 境内四面环山。地形西北高, 东南低, 由北向南倾斜。红塔区气候属中亚热带半湿润冷冬高原季风气候, 冬无严寒, 夏无酷暑, 气候宜人。一般夏秋季受暖湿气流影响形成雨季, 冬春季受暖湿气流和冷气流影响形成干季。一年中干湿季节较为分明, 干季一般在 11 月至次年 4 月, 雨季 5 月至 10 月。2010 年平均气温 17.4°C , 极端最高温度 32.2°C , 相对湿度

66%, 全年日照时数 2370.5h, 日照率 54%, 降雨量 639.6mm。常年主导风向为西南风, 平均风速 1.6m/s 。

2 中心城区大气污染现状

2.1 中心城区空气质量等级

根据 2010 年玉溪市环境空气质量日报的统计, 市区全年监测 365d, 空气污染指数 API 评价为: 中心城区达 I 级 (优) 58d, 达 II 级 (良) 301d, 达 III 级 (轻度污染) 6d。首要污染物为可吸入颗粒物, 其次为二氧化硫。

采用综合污染指数法对玉溪市中心城区 2006~2010 年二氧化硫、二氧化氮、可吸入颗粒物 3 项指标进行年度评价^[1], 结果如表 1。

表 1 玉溪市城区环境空气污染物评价

年度	二氧化硫			二氧化氮			可吸入颗粒物 (PM_{10})			P	综合评价
	$/\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$	Fi/%	评价	$/\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$	Fi/%	评价	$/\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$	Fi/%	评价		
2006	0.041	32.3	二级	0.015	14.8	一级	0.067	52.9	二级	0.845	二级
2007	0.039	31.5	二级	0.016	16.1	一级	0.065	52.4	二级	0.826	二级
2008	0.039	29.4	二级	0.018	17.0	一级	0.071	53.6	二级	0.883	二级
2009	0.059	35.2	二级	0.019	14.1	一级	0.085	50.7	二级	1.118	二级
2010	0.059	34.8	二级	0.025	18.4	一级	0.079	46.7	二级	1.128	二级

注: P 为综合污染指数; Fi (%) 为污染分担率, $\text{Fi} = \text{Pi} / \sum \text{Pi} \times 100\%$ 。

监测数据统计计算表明玉溪市市区 5a 环境空气质量均为二级 (良), 空气质量较好, 但综合污染指数 (P) 总体呈上升趋势, 说明空气污染程度逐年加重。污染分担率 (Fi) 最高的是可吸入颗粒物, 其次是二氧化硫, 二氧化氮最次。可吸入颗粒物 (PM_{10}) 是玉溪市市区环境空气中的主要污染物。

干沉降量: 中心城区全年平均干沉降量为 $5.70\text{t}/$

$\text{km}^2 \cdot \text{mon}$, 干沉降总量为 $68.375.70\text{t}/\text{km}^2 \cdot \text{a}$ 。

2.2 新国家标准下的环境空气质量

最近环境保护部和国家质检总局联合发布了 GB 3095-2012《环境空气质量标准》, 新标准强调以保护人体健康为首要目标, 调整了环境空气功能区分类方案, 进一步扩大了人群保护范围。调整了污染物项目及限值, 增设了 $\text{PM}_{2.5}$ 平均浓度限值和臭氧 8h 平均浓度限值; 收紧了 PM_{10} 、 NO_2 污染物的浓度限值。目标是与发展中国家空气质量标准

普遍采用的世界卫生组织第一阶段目标值接轨。新标准分期实施,2013年,113个环境保护重点城市和国家环保模范城市;2015年,所有地级以上城市;2016年1月1日,全国实施新标准。

2.2.1 空气质量收紧项目的情况

照新标准新要求,玉溪市市区空气质量收紧项目的情况见图1、图2。由图可见,可吸入颗粒物浓度已超新二级标准;二氧化氮上升向新二级国标靠近。

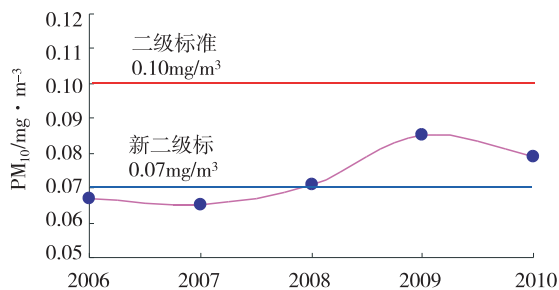


图1 PM₁₀达标情况

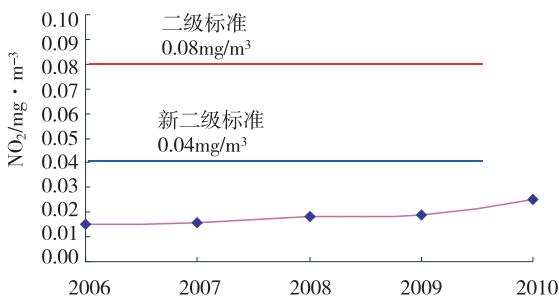


图2 NO₂达标情况

2.2.2 新增项目情况

(1) 细颗粒物 PM_{2.5}

PM_{2.5}是指大气中直径≤2.5μm的颗粒物,也称为可入肺颗粒物。与较粗的大气颗粒物相比,PM_{2.5}粒径小,富含大量的有毒、有害物质且在大气中的停留时间长、输送距离远,对人体健康和大气环境质量的影响很大。玉溪市中心城区PM_{2.5}目前的污染水平,采用PM_{2.5}/PM₁₀比值进行反推。关于PM_{2.5}/PM₁₀比值的研究报道很多^[2],参照表2采用PM_{2.5}/PM₁₀=0.66,得到玉溪市中心城区3个自动站点2010年PM_{2.5}年均值,市监测站57μg/m³、大营街51μg/m³、东风水库36μg/m³,全部超新二级国家标准。

(2) 臭氧(O₃)和一氧化碳(CO)

新国标增加一氧化碳和臭氧作为必报项目,是为了与国际上普遍的日报预报内容一致。臭氧为光化学烟雾污染的特征产物,产生根源为汽车尾气和工业废气。根据国际、国内研究情况,玉溪市市区地理位置(在60N(北纬)~60S(南纬))、地形(大气扩散条件较差的盆地)、气象(强日光、低风速和低湿度)以及汽车工业化快速发展等有利于产生光化学烟雾污染,从北京、上海、广州、重庆等城市所发生的光化学烟雾污染情况看,玉溪市市区未来有潜在的风险。一氧化碳污染鲜有报道。

表2 PM_{2.5}/PM₁₀比值

1995~1996年广州、武汉、兰州、重庆采样结果	2001年南京市黄鹂鸣、王格慧等采样研究	1982~1991年美国中东部8个地区 William J、Parkhurst 等研究
市区PM _{2.5} /PM ₁₀ 比值范围为0.52~0.66 郊区为0.59~0.75	PM _{2.5} =0.68 PM ₁₀ 相关系数R ² =0.949, n=25	PM _{2.5} =0.67 PM ₁₀ 相关系数R ² =0.84, n=861

3 玉溪市中心城区环境空气质量变化趋势

3.1 污染物年际变化

以空气质量污染物二氧化硫、二氧化氮、可吸入颗粒物和干沉降量为研究对象。采用 Spearman 秩相关系数法进行趋势定量分析^[1],污染物年际变化趋势结果见表3。

分析结果表明:玉溪市市区二氧化氮显著上升,干沉降量和可吸入颗粒物平稳偏上升,二氧化硫趋于稳定。

表3 玉溪市市区环境空气污染物年际变化趋势

年度	二氧化硫 /mg·m ⁻³	二氧化氮 /mg·m ⁻³	可吸入颗粒物 /mg·m ⁻³	干沉降/ t·km ⁻² ·mon ⁻¹
2006	0.041	0.015	0.067	4.29
2007	0.039	0.016	0.065	5.38
2008	0.039	0.018	0.071	5.34
2009	0.059	0.019	0.085	5.23
2010	0.059	0.025	0.079	5.73
rs	0.5	1	0.8	0.6
变化趋势	平稳	显著上升	平稳偏上升	平稳偏上升

3.2 污染物月季变化

中心城区 2010 年污染物月季变化见图 3、图 4。

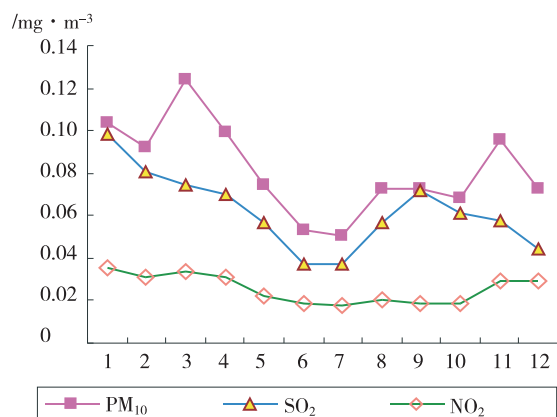


图3 污染物月季变化

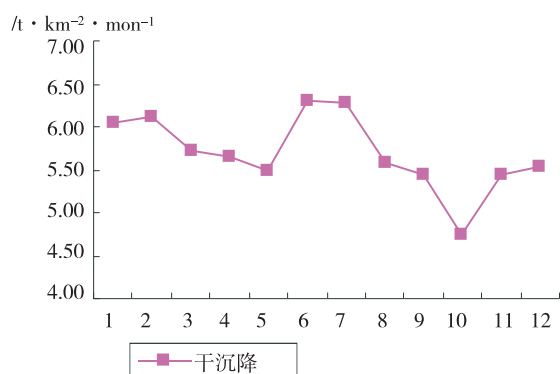


图4 干沉降月季变化

可吸入颗粒物 3 月份浓度最高，6 月、7 月最低，1 季度较其他季度高。二氧化硫 1 月浓度最高，6 月、7 月最低，1 季度较其他季度高。二氧化氮 1 月浓度较高，6 月、7 月较低，1 季度相对较高。干沉降量 7 月、8 月较高，1 季度较其他季度高。

4 大气污染状况分析

4.1 气象条件是形成污染的重要原因

影响空气质量的主要因素，一个是污染物的排放量，再一个就是气象条件。诸多研究表明，气象条件对污染物的扩散、稀释和累积有一定的作用，在污染源一定的条件下，污染物浓度的大小主要取决于气象条件。对于同样的排放，气象条件对空气质量影响最大。中心城区 2010 年各大气污染物浓度均是一季度较高，三季度降到最低点，四季度又回升。原因主要就是受气候因素影响，冬季和春季，气温低、风高物燥、扬尘大，逆温频率高且逆温层厚，空气呈稳定状，因此污染物浓度最高、污

染严重；在夏季和秋季，气压低、气温高，逆温频率低、层薄、风大，有利于污染物扩散，加上降水多，空气不断受到净化，污染物浓度低，污染小。降水对 PM₁₀ 的影响最直接，2010 年降雨量与颗粒物浓度的相关性见图 5。降雨量增大，PM₁₀ 降低，降雨量减少，PM₁₀ 浓度上升，降雨量与 PM₁₀ 浓度的相关性非常明显，影响非常大。

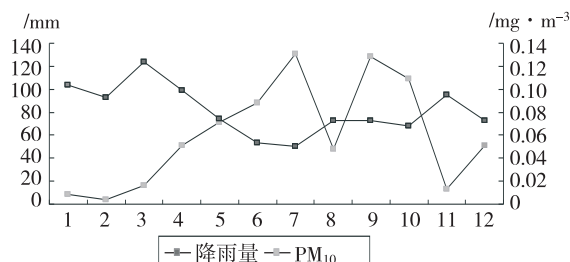


图5 降雨量与颗粒物浓度的相关性

4.2 地理环境和城市工业布局相矛盾

市区地形由北向南倾斜，海拔高差达 1112.1m；东北较高，西南较低，四面环山，中部为断层陷落盆地，形成中心城区、研和两个坝子。主导风向为西南风，迎面被坝区东北面的龙马山（海拔 2438.5m，坝区最高山）阻挡，致使空气流不畅，市区空气污染物难以很好扩散稀释。盆地、山谷地区，属易形成逆温层地形。夜间冷空气下沉，暖空气上升，易出现逆温，在逆温层覆盖下，烟尘难以扩散移出，易形成严重污染，所以市区早晚空气污染重。

早期城市发展中没有很好重视环保，缺乏科学规划。中心城区工业企业数量多，生产工艺落后。尤其是高污染高能耗的水泥厂、钢铁厂，多分布在坝子四周的山麓。每当晴空少云的夜晚，坝子四周山体下坡风向坝子中心汇集，将污染物夹带入坝子中心，是造成中心城区颗粒物浓度超标的地形因素。

中心城区上风向的研和镇和距玉溪市 24.7km 的峨山县均以工业发展为主，重污染企业较多。这将对中心城区空气质量构成很大的威胁，尤其是能长距离传送的细小颗粒物污染物如：PM₁₀、PM_{2.5} 等。

4.3 污染物排放是空气污染的根本原因

影响空气质量的主要原因就是污染物的排放量。污染物排放总量增加，空气质量就恶化。污染物排放总量下降，空气质量就好转。

随着玉溪市红塔区城市化工业化机动车化的快

速发展,至2010年末全区城镇人口达285194人,城市化率由2000年的37.54%增加到2010年的57.60%。全市机动车辆数,由2000年的162753辆,增加到2010年的542864辆,增长了233.55%。全区规模以上工业企业的综合能源消耗总量逐年递增,综合能源消耗总量由2006年的102.92万t(标准煤)升至2010年的376.34万t(标准煤)^[3]。虽然市、区各级政府及企业大力控制污染和治理污染,但污染物总量增加太多,污染仍呈增长态势,烟粉尘排放量由2006年的1841t升至2010年的2571t;全市氮氧化物排放量由2006年的17264.9t增加2010年的24089.6t;二氧化硫排放量略减,2006年11754.2t,2010年10056.0t^[4]。玉溪市市区环境空气的PM₁₀、NO₂等呈上升趋势,SO₂呈平稳状态。

4.4 工业结构不合理

至2010年红塔区占规模以上工业企业综合能耗比重最大的四个行业仍为黑色金属冶炼及压延行业、非金属矿物制品业、电力热力的生产和供应业、烟草制品业,四个主要耗能行业综合能耗占规模以上工业综合能耗比重分别是89.88%、4.30%、1.51%、1.43%^[5]。

工业结构不合理,高耗能的黑色金属冶炼与压延行业、非金属矿物制品业在规模以上工业中比重大、发展速度过快,导致能源消耗速度过快,污染控制难度加大。

5 污染防治对策和防治措施

5.1 调整产业结构,合理项目布局

玉溪市中心城区所处的地理位置及区域气候特点决定了其具有区域环境容量小、扩散能力弱的环境特征。为了保护中心城区环境空气质量,红塔区应通过调整产业结构,合理布局项目,避免在坝区里和城区的面山上以及上风向布置空气污染型工业项目。按照循环经济理念指导工业园区调整产业结构和工业布局,同时逐步关停搬迁坝区现有的环境空气污染型建设项目。

5.2 重视颗粒物污染源控制

(1) 依据2012年颁布实施的《玉溪市城市管理条例》规范各类市政建筑工地扬尘管理,实行封闭施工;城市执法部门要加大监管力度,坚决查处渣土运输车辆超载、抛洒问题。

(2) 加强污染企业的治理、监管及关停。2006~2010年,工业废气排放量相关系数为0.9^[1],呈显著增长趋势。在总环境容量不变的情况下,玉溪市应优先发展清洁、污染小的高新技术企业,同时加强污染企业的限期监管治理并提高其清洁生产审核验收等级。对高能耗、高污染的企业逐年关停。

(3) 开展颗粒物的防治和研究。近几年来,PM₁₀一直是红塔区的首要污染物。污染的来源量多、来源广。国家环保部和国家质检总局联合发布了《环境空气质量标准》(GB3095-2012),又收紧了PM₁₀的浓度值,同时增设了PM_{2.5}的检测项目。因此开展与颗粒物的污染防治相关的研究意义重大。

5.3 加强机动车排气监督管理

近年来,玉溪市机动车辆增长迅速,如今已成为人均拥有车辆数全国第二的城市。以NO₂为代表的石油型污染,已成为市区大气污染中的突出问题,并在迅速发展。

为此应积极加强机动车尾气排放监管、治理,借鉴发达城市机动车管理经验,尽快发布《玉溪市机动车排放污染防治管理办法》,把机动车尾气污染纳入环保管理。

5.4 采取生态防治措施

充分利用绿色植物对城市空气的净化能力,尽可能增加城市绿地、林地面积,因地制宜选择树种和草种。加强城市园林绿化道路、绿化住宅,增加城市绿化面积和硬质覆盖率,减少二次污染。同时,应做到内外结合,在城市周边培育生态防护林,阻挡周边地区污染物(如PM_{2.5}远距离传递污染物)向城区扩散。

参考文献:

- [1] 玉溪市环境保护局. 云南省玉溪市环境质量报告书[R]. 2006-2010.
- [2] 黄鹂鸣,王格慧,王荟,等. 南京市空气中颗粒物PM₁₀、PM_{2.5}污染水平[J]. 中国环境科学, 2002, 22(4).
- [3] 红塔区统计局. 红塔区2006年统计公报[EB/OL]. 红塔区统计信息网, 2010-7-1.
- [4] 玉溪市红塔区环境保护局. 玉溪市红塔区环境质量状况公报[R]. 2010.
- [5] 金兰春. 红塔区节能降耗情况浅析[DB/OL]. 红塔区统计信息网, 2011-6-16(12).

(下转第61页)

临沧市矿产业开发中存在的 环境问题及保护对策建议

杨丽娟

(临沧市环境科学研究所, 云南 临沧 677000)

摘要: 分析了临沧市矿产资源储量、开发现状及发展趋势, 找出了矿产业开发中存在的土地压力增加、地质灾害及生态环境破坏突出等环境问题, 提出临沧市矿产业开发环境保护对策建议。

关键词: 矿产业开发; 环境问题; 主要成因; 对策; 临沧市

中图分类号: X751 **文献标识码:** A **文章编号:** 1673-9655 (2012) 05-0057-05

临沧市位于东经 $98^{\circ}40' \sim 100^{\circ}32'$, 北纬 $23^{\circ}05' \sim 25^{\circ}03'$, 北回归线横穿辖区南部, 澜沧江、怒江流经辖区东、西两侧, 北至东北和保山市、大理州毗邻, 东部至南部和普洱市相连, 西至西南与缅甸接壤, 国境线长 290.79km。全市地势北高南低, 有国土面积 2.4 万 km^2 , 山区占 97.5%。全市辖 1 区 7 县, 总人口约 240 万人, 主要居住有彝、佤、傣、布朗、德昂、拉祜等 23 种少数民族, 少数民族人口约占全市总人口的 40%, 是一个多民族杂居的地方。

1 矿产业开发现状及发展趋势

横断山脉纵贯临沧市, 地形错综复杂, 高山峡谷相伴分布, 有独特的成矿地质条件, 地下矿藏种类较多。现已探明矿产 36 种, 占全国已发现矿产的 18.71%, 有大小矿产地 350 多处。国家所列 34 种重要矿种中, 临沧市有 20 种。在已发现矿种中, 探明资源储量列入《云南省矿产资源储量简表》的矿产有 15 种, 其中: 锺、高岭土保有储量分别占全省的 43.99%、42.74%, 居全省各地、州(市)第一位; 锑资源储量占全省 3.95%, 居全省第三。硅藻土资源储量按已获资料统计为全省第一, 铅、锌储量也相当丰富。

按照临沧市委、市政府提出的“以电带矿、以矿促电、矿电结合”的发展思路, 随着鼓励矿电结合项目建设的一系列政策相继出台, 以及临沧市招商引资力度的不断加大, 临沧市的矿产业发展取得了显著成效, 现已探明的 36 种矿产中, 有 29

种得到了开发利用。目前, 全市矿山企业已达 268 个, 其中: 中型矿山 4 个、小型矿山 97 个、小矿 167 个, 有金属选矿及冶炼企业 18 个, 采掘矿石量约 300 万 t, 矿产业总产值占全市总产值的 13.8%。

目前临沧市矿产业开发在为临沧经济做出重要贡献的同时, 也给临沧市的环境带来了负面影响。根据“临沧市国民经济和社会发展第十二个五年规划”, 矿产业作为重点培育的产业之一, 将进一步加快以矿为主的高载能产业的发展, 矿产业将成为新的经济增长点, 最终将把矿产业培育成临沧市重要产业。这样临沧市的矿产业将会得到迅猛发展。如果不注重其开发中的环境保护措施, 会进一步加剧矿产业开发对环境的影响, 导致环境恶化。

2 矿产业开发中存在的主要环境问题

据调查统计, 全市矿山环境影响严重区有 4 个, 总面积 464.4 km^2 , 主要分布在凤庆、云县、镇康及临翔区, 以建材类、能源类为主; 矿山环境影响较强区有 18 个, 总面积 3876 km^2 , 主要分布在自然保护区外围二级区域、城市外围一带, 以金属类、建材类矿山为主。临沧市矿产业开发中存在的环境问题主要表现在以下几个方面:

(1) 对土地压力增加。矿产开发中, 由于地表开挖、废渣堆放、地面塌陷、道路及厂房的修建将占用和污染大量的土地, 尤其是对耕地和农田的占用, 使临沧市作为农业大市(全市 97.5% 的地区处于山区, 人均耕地面积仅为 0.101 hm^2) 本来有限的耕地和农田资源进一步减少, 土地与人口的矛盾更加尖锐, 土地承载力对发展的制约将更加突出。截止 2007 年, 临沧市各类矿山占用土地 87.47 km^2 , 破坏土地 13.31 km^2 (不包括土地功能

收稿日期: 2012-03-23

作者简介: 杨丽娟(1966-), 女, 云南人, 本科毕业, 理学学士学位, 高级工程师。主要从事环境科研及环境影响评价工作。

下降及水土流失),在所有矿山开发中以建材、硅、煤炭、铅锌、铜矿开采对土地的破坏最为严重。

(2)对生态环境及景观影响突出。矿山的建设,特别是露天矿山的建设(全市目前有露天开采矿山160多个,占已开采矿山总数的60%以上,主要为非金属矿山),造成矿山森林、植被的砍伐和毁坏,裸露地增加,大片连续分布的植被遭受破坏而形成孤岛,一些甚至沦为荒山,植被片状化、破碎化严重,森林和草地防止水土流失、涵养水源的生态效益降低,陆生动植物生存环境和栖息地大量减少,许多物种的个体数量减少,生态系统的良性循环遭受破坏。加之,临沧市建筑用砂石料开采矿山点多,开采方式为露采,开采地点主要分布在城市、交通主干道周边,大面积地表植被的破坏、山体裸露、地形地貌改变、砂石料及废土石渣的堆放、车辆运输扬尘等,对城市及道路景观造成负面影响。如临沧城边的忙角采石场,就因露天开采,造成山体大面积裸露,且因地势陡峭、土层薄,植被恢复资金投入大、效果差,对临沧城市景观造成长期不良影响。

(3)水土流失及地质灾害严重。矿山开采中由于地表剥离开挖、地下采空、废石堆积、地下水疏干等人为活动的影响,造成地表植被减少、地形地貌发生变化、地面稳定被破坏,引起水土流失及地面塌陷、地面开裂、泥石流、滑坡、崩塌、矿井突水等地质灾害,开一个矿,毁一座山的现象普遍存在。据调查,临沧市水土流失严重的矿山主要为非金属矿山及一些局部地质环境复杂的矿山,如沧源金腊铅锌矿,在植被遭破坏的剥离区及剥离影响区、废石堆积区极易形成水土流失。地面塌陷分采空地面塌陷及矿山开采诱发的岩溶地面塌陷,全市地下采矿采空区面积达18.12km²,形成采空塌陷区11.32km²,地面塌陷及伴生的地裂缝32处,直接经济损失511.82万元,主要分布在临翔区的韭菜坝煤矿区、大寨煤矿区、勐托煤矿区及永德县的小山城煤矿区、小送归铅锌矿山及沧源县的莲花塘煤矿区、云县官房铜矿区等煤、铅、锌、铜和其他金属矿床采区。矿山泥石流危害在全市较为普遍,以露采矿区为甚,有较大矿山泥石流8处,直接经济损失893.06万元,主要分布在采场周围及废石堆、尾砂库下游的沟谷中,如沧源县金腊铅锌矿、镇康县小河边铁矿、沧源县华源金矿、耿马县德龙铅锌矿就因多次发生泥石流,致使67户276人受

到损失,冲毁农田34hm²,直接经济损失452万元。全市有矿山崩塌滑坡24处,其滑坡规模大,危害严重,造成直接经济损失670万元。如沧源县南腊铅锌选厂尾矿库库区岸坡2007年出现滑坡,其滑坡纵向长80~100m,横向宽110~130m,平面面积约10800km²,总体积约9万km³。

(4)选、冶企业环境污染问题突出。早期建设的铅、锌、铁矿选厂,大部分未按国家及环保有关要求建设相应的尾矿库,尾矿废水及生产废水未经任何处理直接排入附近河流及洼地,尾渣得不到妥善处置,乱堆乱放;部分选矿厂和冶炼厂虽然建设了尾矿库或堆渣场,但未设防渗漏措施,不能满足环保相关要求,有的库容不够,产生尾矿或废渣的渗漏水及淋溶水,另外也存在生产废水处理设施运转不正常导致超标排放等情况。据调查统计,2011年全市18个涉及重金属的矿山企业(均为选、冶企业)中,危险废物产生量为204.6万t,所排废水中污染物排放量为:铅1114.2kg、砷1610.7kg、汞3.3kg、镉92.8kg,严重影响了周围河流水体及土地的使用功能。对大气环境影响突出的企业主要为金属硅冶炼企业,虽这些企业已建有粉尘治理设施,但部分企业治理设施技术水平落后或运转不正常,不能实现污染物达标排放,如云县盘河硅厂就因粉尘处理设施落后,造成其厂界周围大气污染严重,被政府部门叫停进行整改。严重的污染问题,使企业形象受损,造成一系列环境纠纷,使当地群众深受其害。

(5)资源浪费现象突出。大部分矿产企业尤其是小型以下的矿产企业(临沧市小型以下矿产企业达98%以上),采富弃贫、采易弃难,甚至掠夺性开采,采矿损失率和贫化率高,选矿回收率、开采回收率及综合利用率低,耗电及水量高,废水循环利用率低或甚至不利用,造成资源严重浪费,进一步加重了环境的负担。

3 环境问题的主要成因

(1)对环境保护重要性及紧迫性认识不足。矿产业开发中普遍存在“重开发、重经济、重利益,轻环境保护;先污染破坏后治理”等观念,环保意识较为薄弱,对矿产业环境问题重视程度不够,导致矿产业环境保护投入较少,矿产业环境保护机制不健全,缺乏科学的决策和规划,环境保护与治理法制化体系有待进一步完善。

(2)监管能力薄弱。矿产业环境保护措施不实,效果不佳,长效机制尚未形成,环境保护与技

术缺乏规范、长期、可操作的办法及奖励措施,管理体制不健全,工作运行机制不完善,各部门之间缺乏有效的协调联动机制,不能对矿山环境保护形成完全有效的监督管理。加之,监管能力严重不足,人员经费紧张,技术方法不够先进,且因矿产企业大多处于农村,环境监管及监测工作也不尽全面,但凡有超标排放及环境破坏现象也很难被及时发现,对于环境污染及破坏事件的查处多数还停留在只有举报才有查处的局面;而广大农民因知识水平相对较低,法律观念淡薄,环保意识薄弱,对于周围环境污染及破坏只要在短期内不直接威胁到生命,再严重他们都能听之任之;绝大部分农民依法维权的意识不强,有的为了能在这些污染及破坏企业挣点钱,甚至成了这些企业的保护者,即使有一部分人想制止企业造成的污染及破坏也终因知识的缺乏,难以用法律武器维护自己的生存环境权益,因此案件举报数量很少。在这极少的举报案件中又因存在地方保护主义,查处力度不大,使地方政府对辖区环境质量负责的法定职责得不到履行。

(3) 矿产资源勘查程度较低、资源不清、储量不明,轻勘查、重开发,而大量社会资金投入开发领域,造成矿业开发过热,致使开发秩序混乱,越界开采、以探带挖现象普遍存在,一些地区还出现群发性无证勘查和开采、乱挖滥采等违法违规现象,水土保持和环保各项措施难以得到有效实施。在全市 136 个主要矿区中达勘探程度的矿产地仅 5 处,达详查程度的 12 处,其余均为普查或预查。

(4) 资源利用程度低。大量小矿产企业生产技术及设备落后,资源破坏和浪费严重,高岭土、硅藻土、锆煤、金矿产等优势矿种资源开发利用方式粗放,深加工不足,资源综合利用水平低,资源优势未能转化为经济优势。许多老矿山历史遗留问题突出,生态环境治理恢复工作滞后,废渣、废水污染严重,土地复垦率低,水土流失严重。

(5) 矿山开采规模结构不合理。中型矿山少、小矿多,无大型矿山,矿业环境保护及治理资金短缺,技术力量薄弱。矿权设置不合理,矿山资源集中分布区多个小块矿权分割,难以适应规模化、集约化矿业发展要求,部分矿山安全隐患严重。

(6) 基础调查研究工作滞后。矿山点多面广,缺少系统的调查和规划工作,不能全面掌握各矿山的环境地质问题及矿山地质灾害的规模、分布、特点等,矿山地质环境保护和恢复治理的科学依据

不足。

4 对策措施及建议

(1) 严格执行规划,有序开发

按照国家有关法律、法规的要求,遵循“合理利用资源、统一进行规划、突出开发重点、打破区域界限、分片实施开发、加强环境保护”的原则,临沧市已于 2009 年完成了矿产资源开发利用规划的编制工作。在矿产资源开发时,应严格执行该规划,对全市的矿产资源进行整合、优化,调整矿产资源开发利用结构及布局,转变开发利用方式,大力提高资源利用水平,严格勘查、开发准入,整顿和规范矿业秩序,避免无序竞争,严格保护矿山环境,最大限度地减少对土地和环境的破坏,在有效保护矿山环境的前提下开发利用矿产资源,实现资源与环境的良性循环。

(2) 提高建设规模,严格环保准入门槛,实现源头控制

临沧市原有的矿产资源开发普遍建设规模较小,导致污染治理资金投入严重不足,工艺落后、资源浪费、环境污染和生态破坏问题突出,因此对新建或改、扩建的矿产资源项目必须严格执行国家产业政策和临沧市矿产资源规划,不得降低其建设规模,对生产规模达不到设计能力,生产方法和技术、设备落后的要限期改造、提升,到期达不到要求的,可依法停止生产活动。同时应大力实施招商引资、外引内联、合作开发的战略,积极引进国内外有实力的大型企业对现有矿产资源进行整合,实行小矿并大矿,整合生产工艺落后、产出效力低,对环境破坏严重的小矿山,采取“分散开采,集中选冶”的方式,实行固体废弃物集中贮存、处置,污染物集中治理达标排放,使重点矿区污染物排放减少,环境污染事故和生态破坏事件得到预防和控制,实现资源优化配置、开发合理布局,增强矿产资源对经济社会可持续发展的保障能力。

其次,对矿产企业的准入还必须符合环保相关要求,对那些生态破坏严重、生产技术设备和污染治理设施落后、资源浪费的项目应坚决制止进入;对自然保护区、重要饮用水源保护区、风景名胜区分等规划划定的禁止开采区应严格进行矿产资源的开采活动,不再设立新的采矿权,已设的采矿权不扩界、不扩厂及限期开采闭坑;对限制开采区严格限制矿产资源的开采活动,取缔小规模开采及小选厂,对其区中的大中规模的矿产资源开采,应在确保不影响环境质量和生态环境前提下,按时序进行

控制性开采。严格执行环境影响评价制度及环保“三同时”制度和“环保一票否决制”，从源头上防治环境污染和生态破坏的发生，切实改变“先污染后治理”的状况。应推行节能降耗工艺，大力发展循环经济，鼓励采用先进的采、选、冶工艺，引导和推广低废、无污染的清洁生产技术，提高固体废物的综合利用及废水的循环使用率，减少废水的排放量及固体废物的堆存量。

(3) 强化监督管理、严格执法

要加强部门协调，完善联合执法机制，强化依法行政意识，提高监管水平，规范监管程序，建立环境监督定期及不定期检查制度，加大对矿产业的监督管理力度。对无证开采和生产工艺、设备、技术水平不符合国家有关规定、污染和生态破坏严重和属于国家明令禁止淘汰范围的采、选、冶项目，要坚决依法取缔；对地质条件不具备、储量不清、环境不允许的矿点应坚决关闭。新、改、扩建项目必须严格执行国家环境影响评价制度和环保设施“三同时”验收制度，对不履行环境影响评价手续或达不到环保验收要求的建设项目一律不得验收和投入生产；对原有矿业开发项目应强化监管，对未履行环境影响评价和其他相关审批手续的企业，应限期补办相关手续，对未上污染治理设施或污染治理设施运转不正常的企业，应执行限期治理制度，逾期未完成治理任务的，责令停产整顿；对未按要求落实环境防治和生态修复措施的企业，应依照相关法律法规进行处罚；应加强对生产人员管理，严格按规范要求采取选，禁止乱采乱伐、捕猎及乱堆乱放的行为发生，加强对污染治理设施的检查、维护，确保污染治理设施的正常运行和污染物达标排放。

根据临沧市小煤矿、小建材类矿山及铅、锌矿选厂数量较多的实际，应以其为重点，逐步加强对现有矿业生态环境及污染排放情况监督检查，督促各企业依法建立和健全矿山生态环境保护体系，完善污染治理设施，强化环境保护工作。各级政府、环境保护、国土资源主管部门应当建立领导责任制，对检查中发现不执行有关环境保护规定，超标排放废水、废气，任意堆放废渣和废石，破坏矿山生态环境，违规占用和毁坏土地，甚至导致环境严重恶化事件的，要依法查处，限期整改，甚至停产和关闭。

(4) 完善生态补偿机制，加大环保资金投入

按照国家《关于逐步建立矿山环境治理和生

态恢复责任机制的指导意见》要求，逐步建立环境治理恢复保证金制度，专项用于矿山环境治理和生态补偿。本着“谁开发，谁保护；谁污染、谁治理；谁破坏、谁恢复；谁使用、谁补偿；谁治理，谁受益”的制度，加大矿山生态恢复治理的速度，通过国家制定税收、财政补贴、信贷等方面的优惠政策，鼓励对老矿山、闭坑矿山、废弃矿山的生态环境恢复和治理。在矿山治理中，应按照边生产、边恢复、边治理的原则，认真执行和落实水土保持方案，对施工迹地、闭坑矿山进行及时清理和恢复；对地下采矿采用充填采矿法，将采矿废石等固体废弃物、选矿尾砂回填采空区，以控制地表塌陷，保护地表环境；植被恢复中植物物种选择应优先考虑乡土物种，避免外来有害物种入侵对当地生物物种成分和比例的改变，引起生物多样性减少而引发环境风险。

选、冶企业可通过争取财政、环保等部门支持及积极筹措社会资金等措施，形成多渠道、多元化投入机制，来增加环境保护及治理资金的投入，强化环境治理及保护力度。铅、锌、铁等金属选冶企业应改进生产工艺和设备，提高回收率、循环利用率，以减少污染物的排放量；加强污染治理设施建设并保证正常运转，必须建设相应的尾矿库或固定的废渣堆存场所，并确保其库容满足生产服务年限要求，尾矿库或废渣堆存地应有必要的防渗漏措施，尾水应尽量循环使用，生产废水和尾水排外必须有相应的环保治理设施，确保达标排放。对硅冶炼行业应进一步加大粉尘治理资金投入，采用国家推荐的先进、成熟的治理工艺和设备，使之达标排放，减少对周围大气环境影响。

(5) 加强环保宣传教育，提高环境保护意识

通过各种途径、多种形式，大力宣传各项环境保护法律法规，普及环保知识，增强全民环保意识，树立保护环境就是保护人民群众根本利益和保护环境、人人有责的全民环保意识，营造矿业开发中环境保护舆论氛围，发挥公众参与环保的主渠道作用，推行环境保护与治理举报制度，鼓励民众积极参与，对出现的矿山生态环境遭受破坏及污染事件及时举报；及时向群众通报矿山环境质量状况、保护工作取得的进展及存在的问题，保障公众的知情权、参与权及监督权；强化和提高矿业开发负责人的环境法制观念和决策水平，严格执行环境影响评价法及环境保护“三同时”制度，确立在“保护中开发、在开发中保护”、“谁破坏、

谁恢复、谁污染、谁负责”、“预防为主、防治结合”等原则，正确处理好企业与当地环境保护的关系，坚决破除把环境保护与经济建设对立起来的观念，坚决摒弃以牺牲环境换取经济增长的做法；领导干部要强化依法行政意识，树立正确的政绩

观，正确认识和处理环境与经济发展的关系，改变重当前、轻长远，重开发、轻保护，重经济、轻环保的观念，建立绿色国民经济核算体系，坚决纠正经济建设中一切违反环境保护法的行为，使之真正形成齐抓共管、整体联动、人人参与的新格局。

Environmental Issues and Environmental Protection for the Mining Industrial Development in Lincang Municipality

YANG Li – juan

(Lincang Municipal Institute of Environmental Science, Lincang Yunnan 677000 China)

Abstract: Based on the analysis of the mineral resources in Lincang Municipality and its utilization and development, the environmental issues related to the mining industry are identified as increasing pressure on the land use, geological disasters and ecological destruction. The suggestions are put forward to protect the environment during the mining development.

Key words: mining development; environmental issues; major causes; countermeasure; Lincang Municipality

(上接第 56 页)

An Analysis of Air Pollution and Its Prevention and Control for the Urban Center of Yuxi City

XU Zhu – rong

(Hongta District Environmental Monitoring Station, Yuxi Yunnan 653100 China)

Abstract: Based on the monitoring data of 2006 – 2010 from Yuxi Municipal Environmental Monitoring Center, the current air quality in the urban center and its development trend are evaluated against the standards in use and the newly – issued standards. The causes of the environmental air pollution are analyzed from the four aspects of meteorology, topography, industrial structure and pollution discharge. The relative suggestions are also made in this article.

Key words: urban center; air quality; national standards; evaluation; causes; countermeasures; Yuxi

Fenton 氧化技术处理印染废水的试验研究

李 勇¹, 朱素芳², 郑定成³

(1. 广东省环境保护工程研究设计院, 广东 广州 510635;

2. 佛山市环境监测中心站, 广东 佛山 52800;

3. 河源职业技术学院, 广东 河源 517000)

摘 要: 采用 Fenton 试剂对含分散红 E-4B 和活性艳兰 KN-R 染料组成的模拟印染废水进行氧化处理, 考察了 H_2O_2 和 Fe^{2+} 浓度、pH、反应时间等因素对去除效果的影响。在 H_2O_2 投加量为 5.0ml/L, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 投量为 1.1g/L, pH 为 3, 反应 25min 后静置 5min 的条件下, 初始 COD 为 700mg/L, 色度为 1200 倍的废水的 COD 去除率可达到 95%, 脱色率达 97%。结果表明, Fenton 试剂对该废水可以起到很好的处理效果。

关键词: Fenton 试剂; 印染废水; 分散红; 活性艳兰

中图分类号: X703 **文献标识码:** A **文章编号:** 1673-9655 (2012) 05-0062-03

近年来, 随着染料制造业和印染工业的迅速发展, 染料的品种和数量不断增加, 致使每年都要向水环境排放大量印染废水。印染废水有机物含量高、色度深、难降解, 是难处理的工业废水, 其常用的处理方法有化学法、物理法和生物处理法^[1]。其中, Fenton 氧化处理方法因其具有反应快、效率高、设备简单、反应条件温和、操作简便等优点, 被常用于印染废水的处理^[2]。

Fenton 试剂是 H_2O_2 通过 Fe^{2+} 催化分解产生具有超强氧化性的羟基自由基 ($\cdot OH$), $\cdot OH$ 与有机物分子发生反应, 使其氧化为 CO_2 、 H_2O 等无机物质^[3-4]。Fenton 氧化法处理印染废水的过程中, 染料分子中发色基团的不饱和双键被氧化断开, 形成分子量较小的有机物或无机物, 使染料失去发色能力, 从而达到处理印染废水的目的^[5-6]。本文采用 Fenton 氧化法处理含分散红 E-4B 和活性艳兰 KN-R 染料组成的模拟印染废水, 寻找其最佳参数条件, 为实际印染废水的 Fenton 氧化处理提供参考依据。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

废水: 模拟废水由质量浓度 200mg/L 的分散红 E-4B 和质量浓度 250mg/L 活性艳兰 KN-R 染

料配成, COD 为 700mg/L, pH 为 7.4, 色度为 1200 倍。

试剂: 30% 双氧水 (H_2O_2), 广州牌化学试剂; 七水硫酸亚铁 ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$), 天津市大茂化学试剂; 浓硫酸 (H_2SO_4), 广州化学试剂厂; 实验所用试剂均为分析纯, 所用水均为去离子水。

仪器: DRB200 消解仪, 美国 HACH; DR5000 紫外可见分光光度计, 美国 HACH; PHS-3C 型 pH 计, 上海雷磁仪器厂; HJ-6 型多头磁子搅拌器, 巩义市京华仪器有限责任公司。

1.2 试验方法

分别取废水 200ml 于 500ml 三角瓶中, 用 H_2SO_4 调节到合适的 pH, 加入一定量的 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, 用磁子搅拌器以同样的速度搅拌均匀, 再加一定量的 H_2O_2 , 为消除光线对反应的影响, 在三角瓶外壁裹上锡纸, 反应一定时间后静置一段时间, 取上清液两份, 一份溶液用分光光度法测定 COD^[7], 从而计算出 COD 去除率; 另一份溶液用分光光度计测定吸光度, 从而计算出脱色率。COD 去除率可按式计算:

$$COD \text{ 去除率} = (1 - COD/COD_0) \times 100\%$$

式中: COD_0 为废水反应前 COD 值, COD 为反应后测量的 COD 值。

脱色率的测定: 在最大吸收波长条件下, 用紫外可见分光光度计测量吸光度, 根据吸光度计算出脱色率。脱色率可按式计算:

$$\text{脱色率} = (1 - A/A_0) \times 100\%$$

式中, A_0 为染料废水反应前的吸光度, A 为

收稿日期: 2012-03-20

作者简介: 李勇 (1974-), 男, 环境监测与评价高级工程师, 现就职于广东省环境保护工程研究设计院, 主要研究方向: 水污染控制工程、建设项目环境影响评价、规划环评及区域、流域环境保护规划等, 在期刊杂志发表过论文 14 篇。

反应后的吸光度。

2 实验结果与讨论

根据 Fenton 试剂的反应机理可知, Fenton 氧化实验的主要影响因素是: H_2O_2 的投加量、 Fe^{2+} 的投加量、反应 pH 值、反应时间及反应温度等^[8]。因实际废水处理时的反应温度难以改变, 故本研究不考虑反应温度的影响。

2.1 H_2O_2 投加量对印染废水去除效果的影响

分别取 200ml 水样, 用 H_2SO_4 调节初始 pH 为 5, 固定 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的投加量为 1.3g/L, H_2O_2 投加量分别为 3.5、4.0、4.5、5.0、5.5、6.0ml/L, 反应 25min 后静置 5min, 取样测定 COD 去除率和脱色率。如图 1 所示。

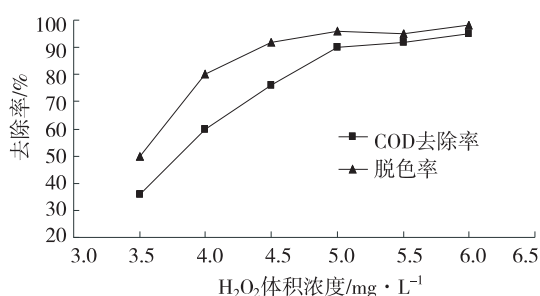


图1 H_2O_2 体积浓度对COD去除率和脱色率的影响

从图 1 中可知, 开始时 COD 去除率和脱色率均随着 H_2O_2 投量的增加而提高, 且在 H_2O_2 投加量为 5.0ml/L 处达到最大, 此后, 体积浓度的再增加, 对 COD 去除率和脱色率影响均不明显。这是因为, 当 H_2O_2 体积浓度较低时, H_2O_2 体积浓度增大产生的 $\cdot\text{OH}$ 也增多, 故 Fenton 试剂的氧化能力也增强; 当 H_2O_2 浓度过高时, 一方面将 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} , 而使氧化在 Fe^{3+} 催化下进行, 降低了 $\cdot\text{OH}$ 的产生效率; 另一方面, 过多的 H_2O_2 同时破坏生成的 $\cdot\text{OH}$, 也造成 H_2O_2 的自身无效分解^[5], 所以选择 5.0ml/L 为 H_2O_2 的最佳投加量。

2.2 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 投加量对印染废水去除效果的影响

分别取 200ml 水样, 用 H_2SO_4 调节初始 pH 为 5, 固定 H_2O_2 的投加量为 5.0ml/L, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 投加量分别为 0.5、0.7、0.9、1.1、1.3、1.5g/L, 此时 Fe^{2+} 和 H_2O_2 的摩尔比分别为 1:19.5、1:15.1、1:12.4、1:10.5、1:9.1、1:8.0, 反应 25min 后静置 5min, 取样测定 COD 去除率和脱色率。如图 2 所示。

由图 2 可见, 当 Fe^{2+} 质量浓度达到 1.1g/L 时, COD 去除率效果达到最好, 当 Fe^{2+} 质量浓度达到 1.3g/L 时, 脱色率效果达到最好, 但是同时可以发现, 当 Fe^{2+} 质量浓度达到 1.1g/L 时, COD

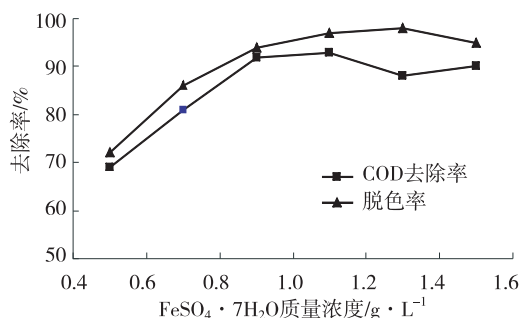


图2 Fe^{2+} 质量浓度对COD去除率和脱色率的影响

去除率和脱色率随 Fe^{2+} 质量浓度的增加均增加不明显, 综合考虑到处理成本等问题, 选择 Fe^{2+} 质量浓度 1.1g/L 为最佳投量, 即 $n(\text{Fe}^{2+}):n(\text{H}_2\text{O}_2) = 1:10.5$ 时效果最好。

在一定的浓度范围内 Fe^{2+} 能明显地提高 H_2O_2 对污染物的降解能力, 但是 Fe^{2+} 的投加量并不是越多越好, 超过一定量时, COD 去除率增加缓慢甚至出现下降, 这主要是因为一方面过多的 $\cdot\text{OH}$ 来不及和有机物反应, 从而发生 $\cdot\text{OH}$ 自身的反应而降低 $\cdot\text{OH}$ 的利用率^[9]; 另外一方面, 过量的 Fe^{2+} 带来 Fe^{3+} 浓度增高, Fe^{3+} 与 H_2O_2 反应生成 $\cdot\text{OOH}$, $\cdot\text{OOH}$ 的活性远不如 $\cdot\text{OH}$, Fe^{3+} 作为 H_2O_2 的消除剂, Fe^{3+} 的浓度越高, 这种消除作用就越强^[10]。

2.3 pH 值对印染废水去除效果的影响

分别取 200ml 水样, 分别用 H_2SO_4 调节 pH 为 2、3、4、5、6、7.4 (废水原 pH), 固定 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 投加量为 1.1g/L, H_2O_2 投加量为 5.0ml/L, 反应 25min 后静置 5min, 取样测定 COD 去除率和脱色率, 如图 3 所示。

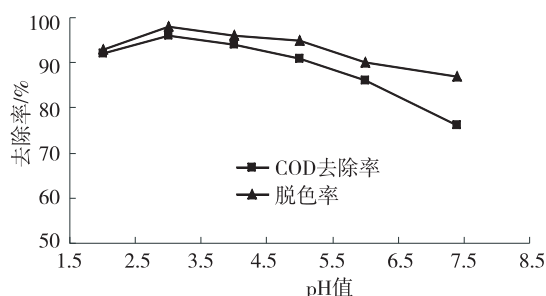


图3 pH 值对COD去除率和脱色率的影响

由图 3 可见, 当 pH 在 3~5 的酸性条件下, 处理效果比较好, 且在 pH 值为 3 时, COD 去除率和脱色率均达到最佳效果。这与 Fenton 试剂在酸性条件促进氧化的性质相符, 随着 pH 的升高 COD 去除率有所下降, 过高的 pH 值不利于 $\cdot\text{OH}$ 的产生。

2.4 反应时间对印染废水去除效果的影响

分别取 200ml 水样，用 H_2SO_4 调节 pH 为 3，固定 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 投加量为 1.1g/L， H_2O_2 投加量为 5.0ml/L，分别反应 15min、20min、25min、30min、35min、40min 后静置 5min，取样测定 COD 去除率和脱色率，如图 4 所示。

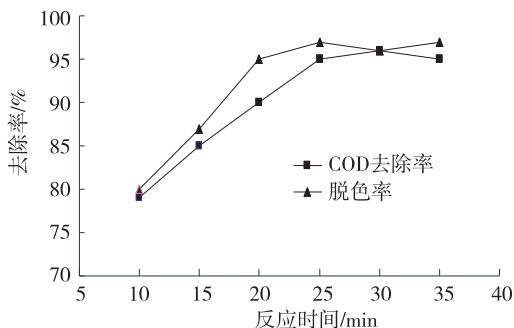


图4 反应时间对COD去除率和脱色率的影响

由图 4 可知，随着时间的延长，Fenton 试剂的氧化效果增强，在反应 25min 静置时，效果达到将近最大值，此时的 COD 去除率为 95%、脱色率为 97%，继续延长反应时间，COD 去除率和脱色率均增加不明显^[11]，综合考虑，选择 25min 为该 Fenton 氧化过程的最佳反应时间。

3 结论与建议

(1) Fenton 氧化法对分散红 E-4B 和活性艳兰 KN-R 染料组成的模拟印染废水具有很好的处理效果。Fenton 氧化过程中， H_2O_2 投加量为 5.0ml/L， $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 投加量为 1.1g/L，pH 为 3，反应 25min 再静置 5min，COD 去除效果和脱色效果均达到最佳状态，此时 COD 去除率为 95%，脱色率为 97%。

(2) 印染废水经过 Fenton 氧化法处理后，废

水色度和 COD 都达到了国家规定的排放标准，且操作简单，不产生二次污染。但目前此试验研究尚处于模拟印染废水研究，以后需将现阶段的诸多研究成果和研究方法推广到实际印染废水中进行验证，将科研成果转移到实际印染废水处理中。

参考文献:

- [1] 张永利. Fenton 试剂脱除模拟印染废水色度的研究 [J]. 韩山师范学院学报, 2008, 29 (6): 57-58.
- [2] 鲁璐, 刘汉湖. Fenton 试剂预处理实际印染废水的实验研究 [J]. 环境科学与管理, 2008, 33 (3): 89-92.
- [3] 王琤, 李凤亭, 吴胜举. Fenton 试剂-改性粉煤灰处理苯酚废水的研究 [J]. 无机盐工业, 2011, 43 (3): 50-53.
- [4] A. Georgi, A. Schierz, U. Trommler, et al. Humic acid modified Fenton reagent for enhancement of the working pH range [J]. Applied catalysis B: Environmental, 2007, 72: 26-36.
- [5] 陆少锋, 李景川, 王雪燕. Fenton 试剂在印染中的应用前景 [J]. 印染, 2003, (10): 41-45.
- [6] 刘诗燕, 张艳, 陈欣义. Fenton 法处理印染废水的试验研究 [J]. 广东化工, 2009, 36 (8): 166-167.
- [7] 魏复盛, 齐文启, 毕彤, 等. 水和废水监测分析方法 (第四版) [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002: 216-219.
- [8] Ipek Gulkaya, Gulerman A. Surucu, Filiz B. Dilek. Importance of H2O2/Fe ratio in Fenton's treatment of a carpet dyeing wastewater [J]. Journal of Hazardous Materials B, 2006, 136: 763-769.
- [9] Jose F M, Xavier D, Peral J. Assessment of photo-Fenton and biological treatment coupling for Diuron and Linuron removal from water [J]. Water Research, 2006, 40: 2533-2540.
- [10] 戴琴, 罗建中, 唐志雄. 含芳香族化合物废气吸收液的氧化预处理 [J]. 广东化工, 2011, 38 (4): 68-69.
- [11] Garcia-montano J, Torrades F. Degradation of Procion Red H-E7B reactive dye by coupling a photo-Fenton system with a sequencing batch reactor [J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, B134: 220-229.

An Experimental Study on Treatment of Printing and Dyeing Wastewater with Fenton Oxidation Technology

LI Yong¹, ZHU Su-fang², ZHENG Ding-cheng³

(1. Guangdong Environmental Protection Engineering Research and Design Institute, Guangzhou Guangdong 510635 China)

Abstract: Fenton reagent is used for treating the simulated printing and dyeing wastewater composed of disperse red E-4B and reactive blue KN-R. The effects of the H_2O_2 and Fe^{2+} concentration, pH and the reaction time on the removal rate are studied. When the dosages of H_2O_2 and $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ are respectively at 5.0ml/L and 1.1g/L, with pH at 3, after 25-minute reaction and 5-minute standing time, for the original wastewater with COD at 700mg/L and chrominance of 1200 times, the COD removal rate could be up to 95% and the decolorizing rate could be up to 97%. The results show that the Fenton reagent is quite effective in treating the wastewater.

Key words: Fenton reagent; printing and dyeing wastewater; disperse red; reactive blue

气浮 + A/O + 接触氧化 + 转盘过滤法 处理饮料废水的应用研究

徐长城, 李立雄

(云南省环境科学研究院, 云南 昆明 650034)

摘要: 针对饮料废水可生化性较好的特点, 可采用气浮 + A/O + 接触氧化 + 转盘过滤组合工艺处理饮料废水。采用气浮工艺物化处理单元, 可有效去除大部分不溶性有机物和悬浮物, 实现大分子链断裂转化为小分子, 采用 A/O + 生物接触氧化生化处理, 可使水质达到一级 B 标, 采用转盘过滤深度处理总氮和总磷, 出水达到一级 A 标。通过云南某饮料企业的实践, 该方法可高效处理饮料废水。

关键词: 气浮; A/O; 接触氧化; 转盘过滤; 饮料废水

中图分类号: X703 **文献标识码:** A **文章编号:** 1673-9655 (2012) 05-0065-03

饮料废水本身无毒, 但含有大量可降解的有机物物质。如果废水不经处理直接排入自然水域会造成严重的水体污染, 对鱼类及其他水生生物产生严重的危害, 破坏正常的生态平衡。

本文以云南某饮料企业废水为例, 在现场考察的基础上综合类似废水处理工程经验和国内外相关的研究和工程经验, 提出一套投资低、占地面积少、操作管理方便且确保达标排放的废水处理方法。

1 废水来源及水质

1.1 废水水量

云南某饮料企业产生的废水为生产废水和生活污水。生产废水包括原料配制过程中产生的废水、洗瓶水和管道设备清洗废水、少量地面冲洗水以及冷却水。其中:

(1) 原料配制过程产生的生产废水, 主要来源于溶解糖、奶粉、咖啡粉及其他辅料, 废水产生量为 $750\text{m}^3/\text{d}$ 。

(2) 冲洗新制的 PET 塑料瓶水, 基本未受影响, 为清洁水, 产生量 $180\text{m}^3/\text{d}$ 。

(3) 管道设备清洗采用自动循环系统 (CIP), 每 12h 清洗一次, 废水排水量约为 $150\text{m}^3/\text{d}$, 废水中主要污染物有 COD、 BOD_5 、磷酸盐、SS。

(4) 生活污水主要为员工生活污水, 排放量为 $36\text{m}^3/\text{d}$, 经化粪池处理后, 和生产废水一起处理。

(5) 企业总排水量为 $1116\text{m}^3/\text{d}$, 废水处理设

计规模为 $1200\text{m}^3/\text{d}$ 。

1.2 废水的水质

根据现场采取水样分析, 企业废水排放口废水水质见表 1。考虑到厂区生产时变化, 设计进水水质按表 1 考虑。

表 1 水样及设计进出水水质表

指标	COD _{Cr}	BOD ₅	TP	SS	pH	NH ₃ -N
水样	2120	1050	9.8	780	6.9	38
设计进水	2400	1000	10	800	5~11	40
设计出水	50	10	0.5	10	6~9	5

云南某饮料企业地处滇池流域。根据相关要求, 出水水质应达到《城镇污水处理厂污染物排放标准》一级 A 标准, 设计出水指标见表 1。

1.3 废水特征

(1) 废水的可生化性较好。废水 BOD_5 平均为 $1000\text{mg}/\text{L}$, 水中溶解性有机物含量较高, B/C 为 0.5, 可生化性较高。

(2) 水质波动大。受产品种类的影响, 所用的配料的种类和数量有较大的差异, 因此废水水质水量变化波动较大。

2 废水处理工艺

由于废水可生化性较好和水质波动较大, 可采用气浮 + A/O + 接触氧化 + 转盘过滤工艺处理废水, 保证水质达标排放。工艺流程见图 1 所示。

工艺主要构筑物说明如下:

(1) 调节池对废水的水量 and 水质进行调节, 减少废水的高峰流量和浓度的影响, 同时通过预曝气对废水进行初步降解和吸附处理, 以免污水酸化

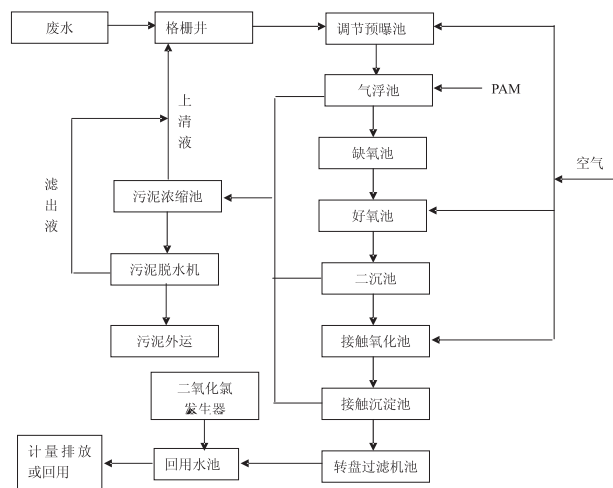


图1 工艺流程图

导致后续气浮系统处理效果变差。

(2) 气浮池主要去除废水中乳化物的胶体污染物，实际运行中投药量可根据进水水质灵活调节。另外气浮单元也可以少部分去除 COD 和 BOD，减轻后续生化处理负荷。

(3) 缺氧池主要作用是生物脱氮，废水 $\text{NH}_3\text{-N}$ 在下一级好氧硝化反应池中被硝化菌与亚硝化菌转化为 $\text{NO}_3\text{-N}$ 与 $\text{NO}_2\text{-N}$ 的硝化混合液，循环回流于缺氧池，通过反硝菌生物还原作用， $\text{NO}_3\text{-N}$ 与 $\text{NO}_2\text{-N}$ 转化为 N_2 。

(4) 好氧池采用推流式活性污泥曝气池，主要作用是完成含氨氮废水的硝化过程和有机物去除。硝化菌为自养好氧菌，在好氧条件下，将废水中 $\text{NH}_3\text{-N}$ 氧化为 $\text{NO}_3\text{-N}$ ，同时与悬浮活性污泥接触，水中的有机物被活性污泥吸附、氧化分解并部分转达化为新的微生物菌胶团，废水得到净化。该工艺在水底直接布气，活性污泥直接受到气流的搅动，加速了微生物的更新，使其经常保持较高的活性。

(5) 二沉池的作用是使活性污泥与处理完的废水分离，并使污泥得到一定程度的浓缩，使混合液澄清，同时排除污泥，并提供一定量的活性微生物，使得曝气池内充分反应的硝化混合液流入缺氧池，将硝态氮还原为气态氮。

(6) 接触氧化法主要利用附着生长于某些固体物表面的微生物（即生物膜）进行有机污水处理的方法。生物膜是由高度密集的好氧菌、厌氧菌、兼性菌、真菌、原生动物以及藻类等组成的生态系统，其附着的固体介质称为填料。生物膜自填料向外可分为厌气层、好气层、附着水层、运动水层。其原理是，生物膜首先吸附附着水层有机物，由好气层的好气菌将其分解，再进入厌气层进行厌气分解，流动水层则将老化的生物膜冲掉以生长新

的生物膜，如此往复以达到净化污水的目的。老化的生物膜不断脱落下来，随水流入接触沉淀池被沉淀去除。

(7) 为保证出水稳定达到一级 A 标，深度处理采用转盘微滤机膜过滤工艺。转盘微滤机是将污水重力倒流至多变形过滤盘腔内的过滤板，过滤板孔为微米级，可对污水进行有效过滤，达标排放。

3 主要构筑物及设计参数

3.1 调节池

调节池为钢砼结构，尺寸 $28 \times 9 \times 6\text{m}$ ，有效水深 5.7m ，有效容积 1436m^3 ，通过硫酸投加装置和氢氧化钠装置调节 pH 值，安装潜污泵进行一级提升。

3.2 气浮池

气浮池为钢砼结构，尺寸 $7.5 \times 3 \times 2.5\text{m}$ ，安装气浮多相溶气泵，型号为 LBU404C120C。

3.3 A/O 池

A 池和 O 池合建，总尺寸为 $18 \times 19 \times 5.0\text{m}$ ，有效水深 4.7m ，有效容积 1607.4m^3 ；HRT32.1h。

缺氧池钢砼结构，尺寸 $9.5 \times 6 \times 5\text{m}$ ，2 座，有效水深 4.7m ，有效容积 535.8m^3 ，HRT10.8h。内设潜水搅拌机，型号为 QJB-1.5。

好氧池钢砼结构，尺寸 $19.0 \times 6 \times 5.0\text{m}$ ，2 座，有效水深 4.7m ，有效容积 1071.6m^3 ，HRT21.43h。增设弹性组合填料 500m^3 ，规格为 $\Phi 150 \times 80\text{mm}$ 。气水比 $20:1$ ，内置曝气器共 750 套。曝气器选用优质合成橡胶，配管系统采用 PVCU 给水管；安装混合液回流泵，型号 QJB-W1.5。

3.4 二沉池

二沉池钢砼结构，尺寸 $10 \times 6 \times 5.0\text{m}$ ，竖流式，有效水深 4.7m ，表面负荷 $0.8\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ 。

3.5 接触氧化池

接触氧化池钢砼结构，尺寸 $9.5 \times 6.5 \times 5\text{m}$ ，有效水深 4.5m ，有效容积 277.9m^3 ，HRT5.6h，内设弹性组合填料 230m^3 ，规格为 $\Phi 150 \times 80\text{mm}$ 。内置曝气器共 300 套。曝气器选用优质合成橡胶，配管系统采用 PVCU 给水管。

3.6 接触沉淀池

接触沉淀池钢砼结构，尺寸 $3.5 \times 6.5 \times 5\text{m}$ ，竖流式，有效水深 4.4m ，表面负荷 $2.2\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ ，内设污泥泵，型号为 WL40-10-3C。

3.7 转盘过滤机池

转盘过滤机池钢砼结构，尺寸 $3.5 \times 3.5 \times 5.0$ ，内置转盘微滤机 1 台，型号为 RD-1500，配反冲洗泵 1 台，型号 WL40-10-3C。

4 运行效果

该工程 2010 年初动工, 年中建成并开始进水, 经过 2 个多月工艺调试投入正常使用至今, 整套设施一直稳定运行。根据 2011 年环保监测部门验收采样分析 (监测结果见表 2), 废水处理各项指标满足《城镇污水处理厂污染物排放标准》一级 A 标准要求, 整个工程达到设计要求。

表 2 系统运行效果表 (mg/L)

指标	COD _{Cr}	BOD ₅	TP	SS	NH ₃ -N
进水水质	2200	950	9.8	780	38
出水水质	42	6.5	0.42	8	4.3

5 经济效益分析

(1) 电费。设备装机容量 84.65kW, 同时运行功率 54.65kW, 日用电量 1093kW·h, 按单价 0.7 元/(kW·h) 计, 电费为 765.1/d 元。

(2) 人工费。污水处理站劳动定员 4 人, 每人每月工资 1500 元, 每月按 30d 计, 则人工费 200 元/d。

(3) 药剂费。投加药剂主要为聚合氯化铝、氢氧化钠和 PAM 絮凝剂。其费用分别为: 聚合氯化铝投加量 100g/m³, 药剂费为 1800 元/t, 每天需 216 元; 氢氧化钠投加量 30g/m³, 药剂费 2100 元/t, 每天需 75.6 元; PAM 絮凝剂投加量 3g/m³, 药剂费为 18000 元/t, 每天需 57.6 元。

设备维修和折旧费用不计入, 电费 + 人工费 + 药剂费 = 1314.3 元, 则工程废水处理费用为 1.1 元/m³。

6 结语

饮料废水具有可生化性好和水质数量波动大的

特点。工程实践证明采用气浮 + A/O + 接触氧化 + 转盘微滤机过滤组合工艺处理饮料废水, 可有效合理分配污染负荷, 耐冲击负荷能力强, 操作灵活, 不仅稳定达到《城镇污水处理厂污染物排放标准》一级 A 标准, 而且符合《城市污水再生利用 城市杂用水水质》(GB/T 18920-2002) 绿化用水、冲厕标准, 可回用作为企业绿化、冲厕等用水, 经济、环境效益明显。因此在饮料废水处理中, 气浮 + A/O + 接触氧化 + 转盘微滤机过滤组合工艺是十分切实可行的处理工艺, 值得进一步推广应用。

参考文献:

- [1] 张自杰. 废水处理理论与设计 [M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2002.
- [2] Double M, Kumar A. Treatment of waste from food and dairy industries: biotreatment of industrial effluents [M]. Oxford: Elsevier Butterworth-Heinemann, 2005: 183-187.
- [3] Baisali Sarkar, P P Chakrabarti, A Vijaykumar, et al. Wastewater treatment in dairy industries - possibility of reuse [J]. Desalination, 2006, 15 (1-3): 141-152.
- [4] Vidal G., Carvlho A, Mndez R, et al. Influence of the content in fats and proteins on the anaerobic biodegradability of dairy wastewater [J]. Bioresource Technology, 2000, (74): 231-23.
- [5] 吴玉, 刘宁川, 田刚, 等. 总程平衡治理技术处理饮料废水工艺 [J]. 环境科学, 2000, (1): 98-101.
- [6] 顾宗濂, 谢思琴, 金梁, 等. 动胶菌接触氧化法处理含油废水的工艺设计基础 [J]. 应用与环境生物学报, 1999, (S1).
- [7] 丁晓玲, 贾春宁. 生物接触氧化工艺处理难降解有机废水的研究 [J]. 水处理技术, 2005, 31 (7).
- [8] 邱毅军, 李昌耀. 气浮 + 生物接触氧化法处理饮料废水的技术研究 [J]. 能源环境保护, 2010, 24 (2).

A Study of Air Floatation - A/O - Biological Contact Oxidation - Rotary Disc Filter Processes for the Treatment of Beverage Wastewater

XU Chang - cheng, LI Li - xiong

(Yunnan Institute of Environmental Science, Kunming Yunnan 650034 China)

Abstract: In light of better biodegradability of beverage wastewater, the integrated technology of air floatation + A/O + biological contact oxidation + rotary disk filtration could be applied to treat the beverage wastewater. By applying physical and chemical treatment technology of air floatation, most insoluble organic matter and SS could be removed, while the macromolecule chain could be broken into the small molecules. By applying A/O + biological contact oxidation technology, the outflow water quality after the treatment could reach Standard B of Grade I of National Comprehensive Wastewater Discharge Standard. By applying rotary disk filtration technology to deeply treat TN and TP, the outflow water quality could reach Standard A of Grade I. The application of the technology in one beverage enterprise in Yunnan proves to be highly effective.

Key words: air floatation; A/O; biological contact oxidation; rotary disk filtration; beverage wastewater

螺旋藻废水处理工艺及其应用

杨敏¹, 张传光², 严谷芬¹, JEFFREY X. HA (美)¹

(1. 云南省环境科学研究院, 云南昆明 650034; 2. 云南农业大学资源与环境学院, 云南昆明 650201)

摘要: 综述了高盐螺旋藻生产废水的处理新工艺—螺旋藻废水处理工艺。该处理工艺包括电渗析(ED)法综合性能高、反渗透(RO)法处理效率高的特点, 工艺的应用实现程海周边螺旋藻生产废水达标零排放并资源化利用的目标。

关键词: 螺旋藻; 高盐废水; 电渗析; 反渗透

中图分类号: X703 **文献标识码:** A **文章编号:** 1673-9655 (2012) 05-0068-03

螺旋藻是一种主要分布于热带、亚热带地区淡水及盐碱性湖泊中的多细胞丝状蓝藻(Blue Green Algae), 又称蓝细菌(Cyanoobacteria), 属蓝藻门(Cyanophyta)、颤藻目(Oscillatoriales)、颤藻科(Oscillatoriaceae)螺旋藻属(Spirulina)。螺旋藻具有高蛋白、低脂肪、低糖类等特点, 并含有多种维生素、矿物质、微量元素等生理活性物质。其蛋白质含量为50%~70%、碳水化合物为15%~20%、矿物质7%、脂类6%~9%, 具有极高的营养价值和保健价值。1g螺旋藻干粉的营养价值相当于1000g任一种水果或蔬菜的总和^[1]。

程海是云南省九大高原湖泊之一、也是全球三个可天然生长螺旋藻的湖泊之一, 位于云南省丽江市永胜县, 属长江流域金沙江水系但又与金沙江隔绝的一个内陆封闭型高原海水湖泊。由于降水补给量小于蒸发量, 程海已逐年盐化, 目前湖水含盐量约1678.3mg/L, pH为9.1~9.3。20世纪80年代始, 螺旋藻养殖业在此迅速发展, 除自然因素外, 养殖过程中排放的大量废水进一步加剧了程海湖富营养化及盐碱化, 对程海的生态环境造成严重破坏。

程海周边共有螺旋藻生产企业5家, 螺旋藻生产用水皆取自程海。据统计, 每生产1t干藻平均产生废水约550t, 5家生产企业年干藻粉产能约800t, 即每年将会有约44万t螺旋藻养殖废水排入程海。程海综合防治规划已将“程海螺旋藻养殖废水治理工程”列入水污染防治规划的主要项目之一^[2]。此前程海周边部分螺旋藻企业也采用了

一些技术进行废水处理, 但处理效果不佳。按照湖泊环境保护要求, 企业会因为废水不能达标排放而面临停产、破产的窘境。因此, 对于企业而言找到合适、有效的螺旋藻养殖废水处理工艺技术是使企业起死回生的关键。

1 螺旋藻养殖废水水质及排放特点

1.1 螺旋藻养殖废水水质特点

螺旋藻养殖废水的水质特点主要集中表现在盐度高和可生化性差两方面。通过对程海周边螺旋藻养殖企业排放的废水水质监测(表1)可知, 其全盐量>2000mg/L。养殖废水若直接排入程海将进一步加剧其盐碱化; 直接用于农业灌溉, 需将废水中可溶盐量控制在1000mg/L以下, 否则会造成土地盐渍化、土壤板结、农作物烂死等严重的负面影响^[3]。另外, 采用普通生物工艺处理时高含盐量会导致水的活度过低, 造成细胞内水分外渗造成失水而失去活性^[4]。目前普遍认为B/C<0.3的废水属于难生物降解废水, 该比值越高, 表明废水采用好氧生物处理所达到的效果越好^[5]。而程海螺旋藻养殖废水B/C=0.32(表1), 说明生化工艺对该废水的处理难度较大。

表1 螺旋藻生产废水水质 (mg/L)

监测项目	pH	BOD ₅	COD _{Cr}	SS	TP	TN	全盐量	Cl ⁻
结果	9.53	160	500	580	12	31.5	2400	650
监测项目	SO ₄ ²⁻	F ⁻	CN ⁻	Pb	Cu	Cd	Hg	As
结果	105	2.4	0.1	0.03	0.012	0.004	0	0

1.2 螺旋藻养殖废水排放特点

丽江程海周边螺旋藻生产集中在4~11月份, 除生产期外无废水排放。养殖生产时间为200d/a, 大量排水主要集中在7、8、9月份, 11月至次年3月停止生产无废水排放, 废水处理系统年空置期

收稿日期: 2011-11-22

基金项目: 云南省自然科学基金重点项目(2009CC006)。

作者简介: 杨敏(1962-), 高级工程师。

长。这就要求在设计废水处理方案时考虑到处理设施具有随用随停、操作方便的特点,不需要长期维护以减小运营成本。

2 高盐螺旋藻废水处理技术方案设计

对于高盐废水而言,生化处理高盐废水难度大、费用高。物理化学方法中的电吸附法、膜法、电絮凝法时有应用,其中电絮凝作为污水处理的热点技术在逐步推广应用,但其牺牲阳极的 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 会对螺旋藻生产造成新的污染^[6],影响产品质量。膜法作为目前应用较多的、成熟可靠的技术被提出来,其又可分有电-膜法(如:电渗析法);压力-膜法(如:超滤、反渗透法等)。

2.1 常见的高盐废水处理技术介绍

2.1.1 超滤法

超滤是用超滤膜选择透过分子态物质,截留粒径 $\varphi=2\sim 1000\mu m$ 、分子量高于500的物质;其运转费用较小,但是分离效率也低。对于螺旋藻养殖产生的高离子态含盐量的废水适用性不强^[7-8]。

2.1.2 电渗析法

电渗析(ED)是用离子交换膜选择透过分离浓度 $1000\sim 5000mg/L$ 的离子态溶质。其投资和运转费用一般,分离效率较高。原水回收率可达70%,同时也产生约30%的高盐废水,对于各种高盐废水都有广谱的适用性,但其因高浓度尾液产生量较大势必加大后续处理成本而让生产难以维持^[7]。

2.1.3 反渗透

反渗透(RO)膜可选择透过截留 $\varphi=0.4\sim 600\mu m$,分离分子量 <150 的分子。具有设备投资高、运转费用高、分离效率高的“三高”特点,但其设备简单,操作也方便。原水回收率为80%左右,是一种高效的高盐废水处理技术,但如何解决其运转费用高的问题是能否将其工业化实用的关键^[8]。

2.2 高盐废水处理技术设计思路

考虑到单项设备和技术的局限性,通过技术集成、扬长避短、合理组合集成为一新型的、适用于丽江程海螺旋藻废水处理的工艺技术。首先,采用电渗析处理原水——螺旋藻养殖产生的高盐废水,充分发挥电渗析综合性能好的优势;然后采用反渗透法处理电渗析产生的30%高盐尾液。这样一来既能发挥电渗析投资省、运行费用低的优势,又能发挥反渗透处理的效率高、净化度高的优势,实现

优势互补(图1)。

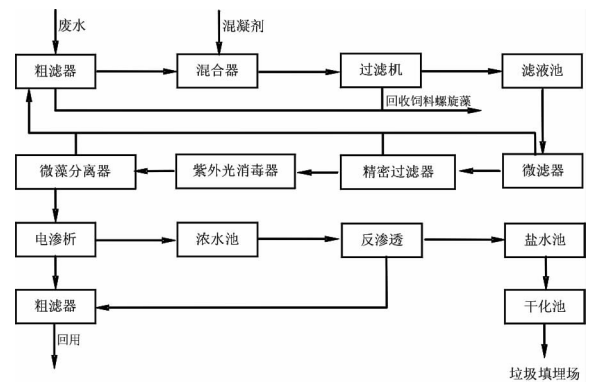


图1 程海螺旋藻养殖废水处理工艺

最终产生的少量高浓度尾液(约占处理总量的5%左右)送到高位浓水池暂存,待到非生产季节时利用闲置的养殖池自然干燥,干燥后的废渣送垃圾填埋场处置。这部分废渣量约为污水处理总量的0.1%以下。

3 螺旋藻废水处理工艺技术实际应用情况

3.1 处理效果

2005年12月,永胜县程海蓝宝实业股份有限公司250t/d螺旋藻废水处理技术方案通过了专家论证,并于2006年实施并完成了省级验收,达到《城市污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918-2002)一级A标(表2)。

表2 废水处理监测结果 (mg/L)

监测项目	BOD ₅	COD _{Cr}	SS	TP	TN	全盐量	Cl ⁻
进水	96.6	299	169	8.1	49.4	2950	345
出水	6.2	14.7	1.8	0.17	0.56	26.7	2.96
去除率/%	93.6	95.1	98.9	97.9	96.8	99.1	99.1
排放标准	10	50	10	0.5	15	/	/

3.2 应用情况

2007年,丽江程海湖天然螺旋藻生产基地采用该技术,处理规模为80t/d,实现了废水零排放和企业的起死回生。目前,还有两家企业已运用该技术完成了技术改造方案的论证评审,一家企业已完成了技术改造方案。

螺旋藻废水处理工艺技术通过当地企业的实际应用,其工艺的先进性和可靠性得到了各方面的充分肯定。螺旋藻废水处理工艺技术已获得中国国家知识产权局授予的发明专利(专利号:ZL200610048617.6);并被中国环境保护产业协会评审确认为“中国国家重点环境保护实用技术(B类)(项目编号:2007-B-044,证书编号:676),成为2007年国家重点环境保护实用技

术推广项目(中环协「2007」10号)”。螺旋藻废水处理工艺还荣获了中国发明协会银奖、云南省年度科技发明三等奖。程海蓝宝实业股份有限公司废水综合利用项目荣获云南省2007年度优秀工程勘察设计二等奖。

4 小结

螺旋藻废水处理工艺提高了螺旋藻养殖产生的高盐废水的重复利用率,实现了废水零排放的目标。该工艺能量消耗低(1.5kWh/t)、药剂耗量少、成本低(9.83元/t);工艺对原水含盐量变化适应性强、操作简单,易实现机械化、自动化,设备紧凑耐用、占地少、易维护。通过了多年的实践证明螺旋藻废水处理工艺对于高盐废水处理提供了一个有效的、可行的工艺技术选择方案,应用前景广泛。

参考文献:

- [1] 曾文炉,蔡昭铃,欧阳藩. 二十一世纪的理想食品——螺旋藻[J]. 生物工程进展, 2001, 21(5): 29~35.
- [2] 李文岗. 螺旋藻生产废水治理工程实例[J]. 环境科学导刊, 2008, 27(增刊): 92~93.
- [3] 杨家曙. 永胜程海螺旋藻养殖废水对农田土壤的影响分析[J]. 云南环境科学, 2002, 21(1): 56~58.
- [4] 赵勇,韩炳泉,俞敏. 酶促活性填料处理高盐制药废水[J]. 污染防治技术, 2011, 24(1): 45~53.
- [5] 徐美倩. 废水可生化性评价技术探讨[J]. 工业水处理, 2008, 28(5): 17~20.
- [6] 吴剑坤,普红平. 电絮凝法处理废水的研究[J]. 西南给排水, 2009, 31(3): 24~26.
- [7] 涂丛慧,王晓琳. 电渗析法去除水体中无机盐的研究进展[J]. 水处理技术, 2009, 32(5): 14~17.
- [8] 袁诗璞. 反渗透在电镀工艺和废水处理应用上的局限性[J]. 电镀与涂, 2010, 29(2): 48~52.

Spirulina Wastewater Treatment Process and Its Application

YANG Min¹, ZHANG Chuan-guang², YAN Gu-fen¹, JEFFREY X. HA¹

(1. Yunnan Institute of Environmental Science, Kunming Yunnan 650034 China)

Abstract: This article reviews the new high-salt wastewater treatment process, that is spirulina Wastewater Treatment Process. The new process integrated the high-performance of the electro dialysis (ED) and the high efficiency of reverse Osmosis (RO). Its application makes the spirulina production around Chenghai Lake with zero emission, and the wastewater could be utilized.

Key words: spirulina; high salt wastewater; electro dialysis; reverse osmosis

大连市水环境健康风险评估

魏金波, 郑怀军, 刘欣

(辽宁师范大学城市与环境学院, 辽宁大连 116029)

摘要: 利用美国环保署提出的水质健康风险评估模型, 对大连市近 5a 的生活饮用水环境进行评价, 探究水体中所含物质对人体健康的潜在影响。以国际辐射委员会推荐的最大可接受限值为参考进行分析, 结果表明, 区域内的水中化学致癌物主要是 Cr^{+6} , 致癌风险超过了国际辐射委员会推荐的最大可接受值 $5.0 \times 10^{-5}/\text{a}$; 非致癌物中只有氟化物风险超标; 致癌物的风险大于非致癌物的风险。根据评价结果可知在水质治理过程中, 应优先治理致癌物 Cr^{+6} 。

关键词: 水环境; 健康风险; 评价; 大连市

中图分类号: X82 **文献标识码:** A **文章编号:** 1673-9655 (2012) 05-0071-03

健康风险评估是 20 世纪 80 年代以后发展起来的狭义环境风险评估的内容, 其主要特点是把环境污染与人体健康联系起来, 定量描述环境污染对人体健康产生的危害风险。其中, 以美国国家科学院 (NAS) 和美国环保局 (USEPA) 的研究成果最为丰富。我国的风险评价起步于 20 世纪 90 年代, 大都主要以介绍和应用国外的研究成果为主^[1]。本文采用美国环保局 (EPA) 推荐的评价模型, 并借鉴于已有学者的研究, 对大连市近 5a 来的水环境进行了健康风险评估, 探究大连市水环境质量与公众健康的关系, 从而为水环境风险管理和水质的改善提出建议和依据。

1 健康风险评估模型

根据世界卫生组织 (WHO) 和国际癌症研究机构 (IARC) 通过全面评价化学有毒物质致癌性可靠程度而编制的分类系统, 属于 1 组和 2A 组的化学物质为化学致癌物, 其它的为非致癌物质。再根据各种物质 (即基因毒物质和躯体毒物质) 对人体产生的危害效应, 以及人类对有害物质的大量研究结果, 可建立起不同类型的有毒物质经饮水途径对人体健康风险评估模型^[2]。本文采用的是美国环保局推荐的健康风险评估模型。由于放射性污染物在一般水体中污染程度很轻, 一般检测不出来, 因此, 在本研究中不予考虑。

(1) 化学致癌物对健康危害的风险模型公式

如下^[3,7]:

$$R^c = \sum_{i=1}^k R_{ig}^c \quad (1)$$

$$R_{ig}^c = \frac{[1 - \exp(-D_{ig} q_{ig})]}{70} \quad (2)$$

式中, R_{ig}^c 为化学致癌物 (共 k 种化学致癌物) 经食入途径的平均个人致癌年风险 ($/\text{a}$); D_{ig} 为化学致癌物 i 经食入途径的单位体重日均暴露剂量 ($\text{mg}/\text{kg} \cdot \text{d}$); q_{ig} 为化学致癌物经食入途径的致癌强度系数 ($\text{kg} \cdot \text{d}/\text{mg}$); 70 为人类平均寿命 (a)。

饮水途径的单位体重日均暴露剂量 D_{ig} 为:

$$D_{ig} = 2.2 \times C_i / 70 \quad (3)$$

式中, 2.2 为成人平均每日饮水量 (L); C_i 为化学致癌物或躯体毒物质的浓度 (mg/L); 70 为人体体重 (kg)。

(2) 非致癌物对健康危害的风险模型公式如下^[3,7]:

$$R^n = \sum_{i=1}^k R_{ig}^n \quad (4)$$

$$R_{ig}^n = \frac{\left(\frac{D_{ig} \times 10^{-6}}{RfD_{ig}} \right)}{70} \quad (5)$$

式中, R_{ig}^n 为非致癌物 i 经食入途径的平均个人致癌年风险 ($/\text{a}$), RfD_{ig} 为非致癌物经食入途径的参考剂量 ($\text{mg}/\text{kg} \cdot \text{d}$)。

各有毒物质对人体健康危害产生的累积效应呈相加关系、协同关系或拮抗关系。本文假设各有毒有害物质对人体健康的毒性作用呈相加关系, 而不是协同或者拮抗关系, 则水环境总的健康风险危害为:

$$R_{\text{总}} = R^c + R^n \quad (6)$$

收稿日期: 2012-03-11

基金项目: 国家教育部留学回国人员基金资助项目和辽宁省高校创新团队支持计划项目 (2006R32)。

作者简介: 魏金波, 女, 硕士研究生, 专业方向: 自然地理学。

2 健康风险评价参数选择

根据国际癌症研究机构 (IARC) 和世界卫生组织 (WHO) 通过全面评价化学物质致癌性可靠程度而编制的分类系统, 归纳为化学致癌物的致癌强度系数和非致癌物的参考剂量见表 1^[4,6] 和表 2^[5,6]。

表 1 化学致癌物饮水途径致癌系数 (mg/kg·d)

致癌物	Cr ⁺⁶	As	Cd
q _{ig}	41.00	15.00	6.10

表 2 非致癌物饮水途径参考剂量 (mg/kg·d)

非致癌物	氟化物	挥发酚	氰化物	汞	铅	铜	氨氮
RfD _{ig}	0.06	0.1	0.037	0.0003	0.0014	0.005	0.97

3 健康风险评价结果

2007~2011 年大连市重点饮用水水源地水质监测分析的结果是对区域内多个采样点取平均值而得, 检测项目及结果见表 3。

表 3 2007~2009 年大连市重点饮用水水源地水质监测表

检测项目	2007	2008	2009	2010	2011
pH	8.0100E+00	8.3111E+00	8.1989E+00	8.1856E+00	8.3938E+00
DO	6.8822E+00	8.3867E+00	1.0396E+01	6.8800E+00	8.6675E+00
BOD ₅	2.6556E+00	2.8822E+00	2.0822E+00	3.0667E+00	2.2175E+00
COD	4.0800E+00	4.2256E+00	2.9478E+00	3.1389E+00	3.7100E+00
总磷	3.4444E-02	5.8733E-02	2.9556E-02	5.0444E-02	3.5000E-02
总氮	1.2430E+00	1.9990E+00	2.1911E+00	1.7200E+00	3.5663E+00
锌	2.7222E-02	5.3037E-03	6.4667E-03	5.9778E-03	5.7375E-03
铜	7.1311E-04	1.5552E-03	7.2867E-03	3.4667E-04	2.5675E-03
氨氮	2.2344E-01	2.2022E-01	1.9522E-01	1.9178E-01	2.5950E-01
氰化物	3.8889E-04	6.4444E-04	5.8778E-04	2.2222E-03	1.5000E-03
挥发酚	5.7778E-04	7.8889E-04	1.0000E-03	1.2889E-03	1.3750E-03
氟化物	3.7378E-01	2.7367E-01	2.9533E-01	3.0000E-01	2.3875E-01
汞	3.6667E-05	1.2364E-02	1.6111E-05	3.7222E-05	2.1255E-05
铅	7.2222E-05	9.4444E-05	8.3333E-05	2.0889E-04	1.3463E-03
砷	9.3333E-04	8.5111E-04	9.0000E-04	3.5544E-03	8.9375E-04
镉	2.3444E-04	3.4444E-05	1.6667E-05	3.4444E-05	1.6250E-04
六价铬	2.5556E-03	1.1444E-02	2.5556E-03	4.5556E-03	4.5000E-03

注: 数据源于大连市水务局公报。

根据上述的健康风险评价模型和评价参数, 可以计算出大连市 2007~2011 年的各年水环境中所

含的化学致癌物质和非致癌物质, 通过饮水途径造成的平均个人年风险。计算结果见表 4~表 6。

表 4 非致癌物质经饮水途径的健康危害的风险

(个人年风险/a)

检测项目	2007	2008	2009	2010	2011
氨氮	1.03425E-10	1.01933E-10	9.03616E-11	8.87673E-11	1.20114E-10
氰化物	4.71901E-12	7.82006E-12	7.13244E-12	2.69655E-11	1.82019E-11
挥发酚	2.59411E-12	3.54195E-12	4.48980E-12	5.78685E-12	6.17347E-12
氟化物	2.79698E-09	2.04785E-09	2.20998E-09	2.24490E-09	1.78656E-09
汞	5.48753E-11	1.85038E-09	2.41119E-11	5.57064E-11	3.18102E-11
铅	2.31616E-11	3.02883E-11	2.67250E-11	6.69906E-11	4.31742E-10
铜	6.40345E-11	1.39652E-10	6.54313E-10	3.11293E-11	2.30551E-10
合计	3.04970E-09	2.08349E-08	3.01711E-09	2.52024E-09	2.62516E-09

表 5 致癌物经饮水途径的健康危害的风险

(个人年风险/a)

检测项目	2007	2008	2009	2010	2011
砷	6.28433E-06	5.73082E-06	6.05994E-06	2.39180E-05	6.01786E-06
镉	6.42064E-07	9.43352E-08	4.56463E-08	9.43352E-08	4.45044E-07
六价铬	4.69657E-05	2.09125E-04	4.69658E-05	8.36138E-05	8.25970E-05
合计	5.38921E-05	2.14950E-04	5.30714E-05	1.07626E-04	8.90599E-05

表6 各有毒污染物所致健康危害的总风险

(个人年风险/a)

检测项目	2007	2008	2009	2010	2011
非致癌物	3.04970E-09	2.08349E-08	3.01711E-09	2.52024E-09	2.62516E-09
致癌物	5.38921E-05	2.14950E-04	5.30714E-05	1.07626E-04	8.90599E-05
总风险	5.38951E-05	2.14971E-04	5.30744E-05	1.07629E-04	8.90625E-05

对于非致癌物,国际防辐射委员会(ICRP)推荐的经饮水途径所致的健康危害个人年风险最大可接受水平是 1.0×10^{-9} ,由表4可以看出,大连市近5a的水环境中,饮水途径所致的个人年风险最高的是氟化物,检测的5a内均超过了ICRP推荐的可接受风险水平1倍多,最高值出现在2007年,为 2.79698×10^{-9} ;其次是汞,最高值出现在2008年,为 1.85038×10^{-9} ,但近5a内,仅2008年超过了ICRP推荐的可接受风险水平。其他的非致癌物风险度均低于ICRP推荐的可接受值。依据表4和表6将非致癌物的风险度进行由高到低的排序,则为氟化物>铅>铜>氨氮>氰化物>挥发酚,总的非致癌物的风险度由高到低的年份是2008>2007>2009>2011>2010。

根据国际辐射防护委员会(ICRP)推荐的化学致癌物经饮水途径的最大可接受风险水平是 $5.0 \times 10^{-5}/a$,由表5可知,本次评价的结果中化学致癌物质由饮水途径所致健康危害的个人年风险以 Cr^{+6} 为最大,最大值为2008年的 2.09125×10^{-4} ,超过了ICRP推荐值的4倍多;其次是在2010年和2011年,评价结果分别是 8.36138×10^{-5} 和 8.25970×10^{-5} ,均超出了ICRP推荐值的1.5倍以上。而其它两种致癌物Cd和As的个人年风险均低于ICRP推荐的最大可接受风险水平。近5a内大连市的水环境中的化学致癌物所致的风险度由大到小排列顺序为 $Cr^{+6} > As > Cd$ 。由此可知六价铬是水环境治理中的重点。

大连市近5a内,总风险最大的年份是2008年,这一年致癌物和非致癌物的总风险度均高于其他年份且高于ICRP推荐的可接受风险水平值,其主要原因是六价铬的健康风险较大。依据计算结果将近5a的水环境的总的健康风险由高到低排序为2008>2010>2011>2007>2009。

本文的水环境健康风险评估把研究区域的水环

境质量与区内公众的健康联系起来,把水环境质量的评价落实到了具体的人体健康层面上。同时根据计算结果,得出了各种致癌物和非致癌物对公众健康的影响程度,为水环境质量的治理和保护提供了科学依据。由于只考虑了化学致癌物和非致癌物经饮水途径对公众的健康影响,而没有考虑放射性辐射物的风险和公众的其它暴露途径,如皮肤接触、蒸汽形式的呼吸途径等,所以评价结果可能比实际的风险值小。

4 结论

大连市水环境中经饮水途径危害人体健康的主要风险来源是基因毒物质,健康风险的数量级为 $10^{-5} \sim 10^{-4}$,由躯体毒物质产生的健康风险数量级为 $10^{-9} \sim 10^{-8}$,因此,在水环境治理过程中应优先控制基因毒物质。在基因毒物质中(化学致癌物) Cr^{+6} 超过了ICRP推荐的最大可接受值,也是主要的基因毒物质风险的主要来源,所以 Cr^{+6} 应优先控制。在躯体毒物质(非致癌物)中,氟化物超过了ICRP推荐的最大可接受值,风险值较其它躯体毒物质大,也应优先控制。

参考文献:

- [1] 孙树青,胡国华,王勇泽,等.湘江干流水环境健康风险评估[J].安全与环境学报,2006,06(2):12-15.
- [2] 李俊杰,李靖洁.张家口市洋河、桑干河流域水环境健康风险评估[J].中国环境监测,2008,24(5):92-95.
- [3] 曾光明,卓利,钟政林,等.水环境健康风险评估模型[J].水科学进展,1998,9(3):212-216.
- [4] The US EPA. Available information on assessment exposure from pesticides in food [R]. U. S. Environmental Protection Agency Office of Pesticide Programs, 2000.
- [5] EPA/540/1-89/002, EPA. Risk Assessment Guidance for Superfund Volume 1 Human Health Evaluation Manual [Z]. 1989.
- [6] 邹滨,曾永年, Benjamin F. Zhan, 等.城市水环境健康风险评估[J].地理与地理信息科学,2009,25(2):94-98.
- [7] EPA. Superfund Public Health Evaluation Manual EPAI [Z]. 540/1-86-060, 1986.

(下转第105页)

养殖海水中环境激素的环境风险评价技术研究

高晨宇¹, 闫新萍²

(1. 深圳市人居环境技术审查中心, 广东 深圳 518057; 2. 天津大学环境咨询中心, 天津 300192)

摘要: 海水养殖因海水污染及渔业生产中药物及生长调节剂的不当使用, 会导致环境激素类物质污染食品, 破坏海域的水生生态环境的负面影响, 本文研究对环境风险评价技术进行了一些初步的研究及探索工作, 包括评价工作程序、评价内容、评价因子、评价指标、评价标准、评价技术方法等方面。旨在为我国渔业养殖生态风险评价工作提供有益借鉴, 并对我国的海水养殖环境安全管理起到积极的促进作用。

关键词: 海水养殖; 环境激素; 环境影响评价技术

中图分类号: X82 **文献标识码:** A **文章编号:** 1673-9655 (2012) 05-0074-03

1 前言

一直以来海水养殖只作为海洋工程规模小, 工艺过程简单, 评价等级要求低的项目进行环境影响评价^[1-2]。《海洋环境保护法》明确规定, 新建、改造、扩建海水养殖场应当进行环境影响评价, 目前养殖废水所关注的主要是富营养化和赤潮的问题, 水质调查参数一般选取: 酸碱度、水温、盐度、悬浮物、生化需氧量、化学需氧量、溶解氧、硝酸盐氮、亚硝酸盐氮、氨氮、活性磷酸盐、大肠杆菌等^[3], 却未涉及到水体及底泥中环境激素的检测, 在海洋监测规范里, 也仅有机磷、有机氯、艾氏剂、666、DDT 及重金属等的检测^[3]作了规范, 大部分环境激素的检测技术和方法都未有标准方法。而事实是环境激素在 1×10^{-12} 极微量情况下就会对人及其生物造成危害^[4]。

海水养殖水体环境激素主要来源于渔业生产者因盲目追求高产量低成本, 饲喂的伪劣饲料, 不恰当使用的药物、求偶素、排卵素而引起的。此外, 城镇生活及工业废水, 陆地径流带来的农田、林地、固废弃物中残留的污染物, 如多氯联苯、多环芳烃、壬基苯酚对水体的污染, 也造成渔业养殖环境中的不安全因素。对于激素类、多环芳烃类、重金属类环境激素, 已引起人们的重视, 而其他一些环境激素, 如生活污水中的壬基苯酚, 用于渔病防治的抗菌素氯霉素、氟甲砜霉素、呋喃唑酮、用于繁育或催长的甲基睾酮、己烯雌酚、雌二醇等人造求偶素, 在我国的湖泊、江河和井水都普遍有检出的酞酸酯, 这些环境激素都具有亲脂性、环境滞留性, 对鱼类及其它水生动物的毒性很大, 易被吸附

于水体底部的淤泥上并被生物所摄取, 在生物体内积累, 并通过食物链进入人体^[4-5]。环境激素对男性睾丸癌和前列腺癌的上升、精子数量的减少、女性乳腺癌、子宫癌发病的增加、雄性动物的雌性化和免疫功能的改变、部分生态系统中动物雌雄比例失调等具有不容忽视的作用。

本文旨在对养殖海水中环境激素的环境影响评价技术进行初步的探讨, 为我国渔业养殖生态风险评价工作提供有益借鉴, 并对我国的海水养殖环境安全管理起到积极的促进作用。

2 危害识别

环境激素大多属脂溶性化合物, 化学性质稳定, 其代谢半衰期长, 毒性终点危害表征属于慢性, 且有很强的生物富集性。在危害识别上, 我们主要考虑对环境激素的理化及毒理性质进行评估。

(1) 理化性质: 包括化学名称、分子量、剂型、有效成分含量、熔点/沸点、蒸气压、水溶性、分配系数 (正辛醇/水)、化学稳定性、半衰期、酸度/碱度。

(2) 毒性学参数: 包括水生生物的急性毒性 LC_{50} , 对于不同水生生物, 其 LC_{50} 有不同的值。如 NP 对淡水蛤的 LC_{50} 为 5.0mg/L, 对虾的 LC_{50} 为 0.4mg/L, 普通贻贝的 LC_{50} 为 0.3mg/L, 其他生物毒性如鸟类经口急性毒性, 大鼠急性 LD_{50} , 蜜蜂的急性经口和接触毒性 LD_{50} 值。另外环境激素除了急性毒性外, 还有其内分泌干扰作用, 可以用相对雌激素强度来表示。

(3) 环境行为特征: 包括底泥和水中降解速率和残留量, 估测残留量的分析方法, 底泥和水中主要代谢物、淋溶特性。

3 评价因子和评价指标的确定

环境激素类的环境影响主要表现为对水生生物

收稿日期: 2012-04-10

作者简介: 高晨宇 (1980-), 女, 汉族, 甘肃天水人, 硕士研究生, 主要从事环评技术审查及相关研究。

的毒性, 畸变、癌变、繁殖力的影响, 因此根据急性毒性, 相对雌激素强度、生物浓缩系数 (BCF) 确定主要评价因子。

4 暴露评价

暴露是指风险源与受体之间潜在接触或共生的过程^[6]。水生生物的暴露是指水生生物接触被激素污染的水体的过程。暴露评价是研究激素在水生生态环境中的时空分布规律, 目的是得到激素的估计环境浓度 EEC 值, 即在水体中的残留浓度。EEC 值可通过假设估算、模型预测或实际监测 3 种方式获得^[6-8]。环境累计影响预测的是在现状影响评价的基础上, 引入时空动态观念, 估测环境激素类化学品对生态环境的影响, 并明确其迁移转换累积影响程度, 对全过程及时地作出量化、客观的报警, 从而为环境管理部门提供对策依据。

4.1 假设估算

假设估算是暴露评价中最简单的方法, 主要根据杀菌剂或消毒剂的使用量、流失量及水体体积来估算水体中的环境激素浓度。如一些杀菌剂、消毒剂的使用, 可以用此类模式。

4.2 模型预测

对于水体中原本或外来的环境激素污染物, 可

用一些模型来估计其环境暴露浓度 EECs, 如 GENEEC22 筛选层次模型或更能反应实际环境条件的高层次模型 PRZM 2EXAMS。模型预测主要用于激素在水中浓度的估算, 输出结果为水体中的激素浓度。

4.3 实际监测

在进行暴露评价时, 也可实际监测激素在水体中的残留浓度。若样品具有代表性, 检测准确的情况下, 实测数据好于模型预测结果, 并可用于验证和改善模型, 但实际监测的费用往往很高, 工作量比较繁重。一般而言, 根据实际监测数据得到的暴露浓度比通过模拟或估算方法得到的暴露浓度确定性要高。

5 风险表征的计算

环境激素类的性质除了考虑其毒性外, 目前风险评价基本会按照生物急性毒性试验作为风险评价依据, 但是对于环境激素来说, 其急性毒性不大, 代谢半衰期长, 毒性终点危害表征属于慢性, 且有很强的生物富集性。因此我们可参照美国水生生态风险评价, 加入生物浓缩系数 (BCF), 通过计算其风险商值 RQ (Risk Quotient) 来确定其危险性^[9-10]。

$$RQ = \frac{\text{环境激素在水体或底泥中平均浓度} \times \text{生物浓缩系数 (BCF)}}{\text{毒性终点值 EC}_{50} \text{ 或 } \text{LC}_{50}} \quad (1)$$

$$RQ = \frac{\text{环境激素在水体或底泥中的峰值浓度} \times \text{生物浓缩系数 (BCF)}}{\text{毒性终点值 NOAEC}} \quad (2)$$

6 污染风险判断与环境管理对策

表 1 风险商值分级及管理措施

风险商值 (RQ)	判断标准	污染风险等级与应对措施
EEC/LC ₅₀ 或 EC ₅₀	RQ < 0.05	无风险, 无需采取措施
EEC/LC ₅₀ 或 EC ₅₀	0.05 < RQ < 0.5	急性濒危物质, 可能对濒危物种有不利影响
EEC/LC ₅₀ 或 EC ₅₀	0.1 < RQ < 0.5	急性限制使用
EEC/LC ₅₀ 或 EC ₅₀	RQ > 0.5	急性高风险, 限制使用, 进一步采取措施管理
EEC/NOAEC	RQ > 1	慢性风险, 采取措施管理

对评价项目对环境的不利影响, 即对生态环境的长期不利影响和潜在不利影响, 要通过改变养殖模式、养殖对象等具体措施避免和消除这些不利影响。环境预测影响严重的, 必须禁用或通过环境修复技术进行修复, 从而减少环境影响。

7 应用

本研究针对深圳市龙岗区南澳对虾养殖场海水检出的双酚 A (BPA), 进行了环境影响评价。双酚 A, 别名: 2, 2-双(4-羟基苯基)丙烷; 2, 2-双酚基丙烷; 2, 2-二酚基丙烷; 4, 4'-二羟基二苯丙烷; 4, 4'-(1-甲基亚乙基)双酚; 4, 4'-异亚丙基双酚, 英文名称: 2-bis(4-hydroxyphenyl) propane; bisphenol A, 相对分子量或原子量: 228.29, 密度: 1.195 (25/25℃), 熔点 (℃): 纯品 155~156, 工业品 150~152, 沸点 (℃): 360, 闪点 (℃): 5, 毒性: LD₅₀ (mg/kg), 性状: 白色针状晶体。BPA 存在潜在的致癌性、生殖毒性和胚胎毒性, 环境中相对较低浓度的 BPA 对水生生物可能造成内分泌干扰作用并危害水生生态系统的健康。

一般规定, 双酚 A 在空气中的允许浓度为 5mg/cm³, 水中为 0.01mg/L。

$$RQ = \frac{\text{环境激素在水体底泥中的浓度 } 0.13 \times \text{生物浓缩系数 } 196}{\text{毒性终点值 NOAEC } 0.01 \times 1000} = 2.5$$

表 2 双酚 A 的环境风险毒性参数

EDC _s	LC ₅₀ / mg · L ⁻¹	溶解度/ mg · L ⁻¹	辛醇/水分 配系数	生物浓 缩系数*
双酚 A	0.01	120	3.32	196

注：* 双酚 A 在鲤鱼体内的生物浓缩因子 (BCF) 约在 42 ~ 196，根据最大风险预测，取 196。

表 3 风险商值的判断

风险商值 (RQ)	判断标准	风险等级
EEC/NAOEC	RQ > 1	慢性风险

综上所述，南澳对虾养殖场中的双酚 A 的风险为慢性风险。

本研究所监测的海水养殖水体中存在双酚 A 的污染，其污染风险为慢性污染。

根据评价结果，可以采用的措施一般有以氧化还原酶和金属氧化酶等作为氧化剂的氧化反应降解^[11]、臭氧氧化工艺降解^[12]以及腐殖溶液中的光降解^[13]等化学法降解和通过高效降解的细菌及真菌，对其进行微生物的降解，或投放对双酚 A 具有较强的吸收富集作用的水螅科植物、金鱼藻科植物和睡莲科植物，对双酚 A 进行富集吸收的生物法降解。

8 结论

海水养殖水体中激素残留的安全性评价，涉及人体试验、残留量研究、药物代谢研究、毒理学实验、阈值评价、耐受性确定、生物浓缩系数的研究，加上环境激素及水生生物多样性的特点，其评价是一个巨大的工程，需要更多研究者进一步的深入研究。本文主要针对环境激素类对环境的影响评价技术进行系统的研究，希望能为海水养殖环境影响评价技术体系提供新的思路，促进保证生态环境

的健康发展。

参考文献：

- [1] HJ/T 19—1997，环境影响评价技术导则——非污染生态影响。
- [2] HJ/T 2. 1~2. 3-93，环境影响评价技术导则总则 [S].
- [3] GB3097-1997，海水水质标准 [S].
- [4] 邓南胜，吴峰. 环境中的内分泌干扰物 [M]. 北京：化学工业出版社，2004：6-9.
- [5] Chitra KC, Latchoumycandane C, Mathur PP. Effect of nonylphenol on the antioxidant system in epididymal sperm of rats [J]. Archives of Toxicology, 2002, 76: 545-551
- [6] 阳文锐，王如松，黄锦楼. 生态风险评价及研究进展 [J]. 应用生态学报，2007, 18 (8): 1869-1876.
- [7] Committee on the Institutional Means for Assessment of Risks to Public Health. Risk Assessment in the Federal Government: Managing the Process [R]. National Research Council NRC, 1983: 203.
- [8] U. S. Environmental Protection Agency. Risk Assessment Forum, Framework for Ecological Risk Assessment [R]. EPA /630/R292/001, 1992.
- [9] USEPA Ecological Risk Assessment Technical Overview (2009-06-18) [2008-11-10] [EB/OL]. <http://www.epagov/op-pedfed/ecrorisk-ders>.
- [10] The Center for Ethics and Toxics. Smith River Flood Plain Pesticide Aquatic Ecological Exposure Assessment [M]. The Smith River Project, 2002.
- [11] Q G HUANG, J W WALTER JR, Transformation and removal of bisphenol A from aqueous phase via peroxidase-mediated oxidative coupling reactions: efficacy, products, and pathways [J]. Environment Science & Technology, 2005, 39: 6029-6036.
- [12] 徐斌，高乃云，芮旻，等. 饮用水中内分泌干扰物双酚 A 的臭氧氧化降解研究 [J]. 环境科学，2006, 27 (6).
- [13] 展漫军，杨曦，杨洪生，等. 天然水体腐殖质对双酚 A 光降解影响的研究 [J]. 环境科学学报，2005, 25 (6): 816-820.

A Research on Environmental Impact Assessment of Environmental Hormone in Seawater for Aquaculture

GAO Chen-yu¹, YAN Xin-ping²

(1. Shenzhen Municipal Technology Review Center for Habitation and Environment, Shenzhen Guangdong 518057 China)

Abstract: The improper use of the medicine and growth regulator in aquaculture would lead to the sea food pollution and oceanic ecological destruction by the environmental hormone. In this article, the environmental impact assessment technology is discussed, including its working procedure, the contents, factors, index, standards and methods of the assessment, in order to provide useful reference for the ecological risk assessment of aquaculture, and to improve the environmental safety management of the marine aquaculture.

Key words: marine aquaculture; environmental hormone; technological methods of environmental impact assessment

云南昭通地表水水质分析与评价

刘园园¹, 查宏波², 黄韦华², 赵芳², 邹萍³, 王强^{1,4}, 魏世强^{1,4}, 木志坚^{1,4}

(1. 西南大学资源环境学院, 重庆 400716; 2. 云南省烟草公司昭通市公司, 云南 昭通 657000;
3. 楚雄州农科所, 云南 楚雄 675000; 4. 重庆市农业资源与环境研究重点实验室, 重庆 400716)

摘要:为研究云南昭通市地表水质污染程度, 对其8个区县分别进行了布点采样, 依据国家地表水环境质量标准, 对这些地区的水质情况加以分析和评价。结果表明, 本次研究的水样中总氮浓度超过V类标准的占56%, 总磷浓度超过V类标准的占13.8%, 昭通市地表水受到总氮(主要为硝态氮)污染非常严重, 总磷污染则相对较轻。说明该市地表水受到严重污染。

关键词:地表水; 水质分析与评价; 昭通市

中图分类号: X82 **文献标识码:** A **文章编号:** 1673-9655 (2012) 05-0077-05

由于人类活动和自然的原因, 我国的水环境污染越来越严重^[1]。地表水、地下水、土壤等都受到不同程度的污染, 而水对人类和生物圈的整个生命活动起着巨大的作用^[1]。但目前国内外关于陆地水水质的研究, 大多集中在大江大河、湖泊和地下水方面, 对于城市及乡镇的地表水水质变化研究尚不多见^[2]。在大江大河、湖泊水质变化的研究中, 多侧重于天然水离子的变化, 而涉及水质污染指标的研究相对较少^[3-7]。水质变化是水环境变化的一个方面, 而时至环境污染日益严重的今日, 水环境变化, 特别是水质变化早已和人类社会经济发展密不可分, 并且地表水污染对人们的身体健康及水资源的开发利用等造成了极大的影响。因此, 地表水水质评价就显得尤为重要。事实上, 我国政府对地表水水质极其重视, 并颁布地表水环境质量标准(GB3838-2002)^[8], 地方行政部门也对地表水污染问题给予重视。本文对云南省昭通市地表水污染进行分析评价并提出污染防治对策, 以避免污染威胁到当地居民的饮用水源和农产品品质与安全。

1 实验方法

1.1 评价点布设及采样情况

昭通市位于云南省东北部, 金沙江下游, 滇、川、黔三省结合部。地理坐标在东经102°52'~105°18'、北纬26°18'~28°40'。全市辖10县1区, 总面积2.3万km²。由于水平位置和垂直高度的差异, 使境内地形复杂, 气候多变。具有明显的立体气候、立体农业的特点。不同的自然气候类型区, 为昭通市提供了赖以生存和发展的条件。为了解和掌握农田地表水质量状况, 于2011年4月7日至

20日针对昭通市8个区县的地表水开展了采样工作, 采集的水样以农业用地(烟地)为主, 共采集水样116个, 主要测定pH值、氨氮、总氮、总磷、砷、汞、镉、铅等项目, 并分别对这些水样进行分析与评价。

本次水质评价的区域范围包括昭通市的昭阳区、鲁甸县、巧家县、镇雄县、彝良县、威信县、大关县、永善县。根据集水区内的沟渠及水系分布特征, 共布设116个地表水水体水质监测点, 其中, 水库17个, 河水19个, 井水39个, 池水22个, 泉水5个, 山沟水7个, 管网水7个。将水样带回实验室测定各种指标。

1.2 评价标准与分析方法

由于烟叶灌溉水属于农田用水, 所以水质分析与评价工作应该以地表水环境质量标准(GB3838-2002)^[8]V类指标为界限(见表1), 结合地区背景值、地表水调查水质分析资料和监测资料, 本次地表水水质评价共选取pH值、氨态氮(NH₄⁺)、总氮(TN)、总磷(TP)、总砷、总汞、总镉、总铅等8项参数作为评价指标。将采集的水样放入冰箱里保存好, 测定时参照地表水环境质量标准^[8]中各个指标的测定方法测定以上8项指标: pH值用玻璃电极法测定; 总氮用碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法测定: 直接在高压釜中经碱性过硫酸钾密闭消化后(121℃, 30min), 在220nm波长下用紫外可见分光光度计(日立U-1800紫外-可见分光光度计)比色测定TN含量; 总磷用钼酸铵分光光度法测定: 在高压釜中经碱性过硫酸钾密闭消化后(121℃, 30min), 在880nm波长下用钼蓝比色法测定TP含量; NH₄⁺、NO₃⁻、NO₂⁻浓度用离子色谱法测定: 水样经0.2m醋酸纤维滤膜(日本东洋滤纸株式会社)

过滤后, 滤液用离子色谱仪 (DX-120 型) 测定 NH_4^+ 、 NO_3^- 、 NO_2^- 的浓度; 水样加硫酸后用二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法来测定总砷含量; 总汞用冷原子吸收分光光度法来测定; 总镉、总铅用原子吸收分光光度法 (螯合萃取法) 来测定。

表1 地表水环境质量标准 (mg/L)

指标	I类	II类	III类	IV类	V类
pH 值 (无量纲)	6~9				
氨氮 ($\text{NH}_3\text{-N}$) \leq	0.15	0.5	1	1.5	2
总磷 (以 P 计) \leq	0.02	0.1	0.2	0.3	0.4
总氮 (湖、库, 以 N 计) \leq	0.2	0.5	1	1.5	2
砷 \leq	0.05	0.05	0.05	0.1	0.1
汞 \leq	0.00005	0.00005	0.0001	0.001	0.001
镉 \leq	0.001	0.005	0.005	0.005	0.01
铅 \leq	0.01	0.01	0.05	0.05	0.1

2 结果与讨论

2.1 昭通市水质污染概况

评价结果表明, 昭通市地表水 116 个水样中有 97.4% 的 pH 值在 6~9 的范围内, 只有 3 个采样点的 pH 值不在此范围内, 占总数的 2.6%。其中 1 个采样点的 pH 值 < 6 , 属于弱酸性; 2 个采样点的 pH 值 > 7 , 属于弱碱性。采集的样品中氨氮浓度在 0~2.18mg/L, 平均值为 0.24 ± 0.31 mg/L, 有 94.9% 的水样中氨氮含量在 III 类水质以内, 0.86% 超过 V 类水质标准, 说明昭通市氨氮含量较低。总氮浓度变化范围是 0.27~11.48mg/L, 平均值为 2.82 ± 2.11 mg/L, 低于地表水环境质量 III 类水质标准的样本量仅占 16.3%, 超过 V 类水质标准的则高达 56%, 说明该区域水体受氮素影响较严重。其中总氮由无机氮 DIN (硝态氮、亚硝态氮和铵态氮) 和有机氮 DON 组成, DON 平均浓度为 1.03 ± 0.65 mg/L, 没有超过 V 类标准, DIN 平均浓度为 1.94 ± 2.02 mg/L, 其中硝态氮浓度范围为 0.00021~11.25 mg/L, 平均浓度为 1.71 ± 1.99 mg/L, 超过 V 类标准的占 31%, 这说明总氮中主要超标的离子以硝态氮的形态存在。张炳辉等^[9]报道的三峡库区主要入库河流氮营养盐特征及其来源分析中

总氮的平均浓度在 1.55~2.15mg/L, 总体偏高, 乌江武隆断面的总氮浓度最高, 为 2.15 mg/L; 嘉陵江北碛断面次之, 为 1.96 mg/L; 而长江朱沱断面最低, 为 1.55mg/L。昭通市所有采样点总氮平均浓度为 2.82 ± 2.11 mg/L, 均高于张炳辉等所研究地区总氮的质量浓度。总磷浓度在 0.014~15.71mg/L 内变化, 平均浓度为 0.56 ± 1.96 mg/L, 低于地表水环境质量 III 类水质标准的样本量占 74.9%, 超过 V 类水质标准的占 13.8%, 说明该区域水体受磷元素污染相对较轻。张远等^[10]研究的三峡水库蓄水后氮、磷营养盐的特征分析中显示二期蓄水后水体总氮、总磷的质量浓度平均为 1.56mg/L 和 0.083mg/L, 昭通市地表水中总氮和总磷平均浓度都远远高于张远等研究地区的平均浓度。重金属中, 砷浓度均值为 0.00038 ± 0.00015 mg/L, 所有样本均在 III 类标准以内, 说明该地区地表水中砷含量较低。镉浓度范围为 0.0005~0.0068 mg/L, 在 III 类以内的占 83.6%, 没有超 V 类的镉出现。铅的平均浓度为 0.016 ± 0.012 mg/L, 含量在 II 类以内的占 45.7%, 没有超过 IV 类的样品。重金属汞平均浓度为 0.00018 ± 0.00021 mg/L, 浓度范围为 0.000087~0.0014mg/L, 低于 III 类水质标准的样本量占 65.5%, V 类标准以内的样品量占 98.3%, 有 2 个采样点超过 V 类标准, 说明昭通市个别区域存在汞污染, 经查找发现汞超标的 2 个采样点分别位于镇雄县的母享乡和雨河镇。通过以上评价说明昭通市农业地表水已经受到严重污染。昭通市主要污染因子为总氮、总磷、氨氮、汞。污染程度依次为总氮、总磷、氨氮和汞。

2.2 昭通市不同水样类型主要污染物比较分析

昭通市地表水 7 种水样类型中的氮素为主要污染物, 其次是磷素、氨氮和汞。下面针对这 4 个主要污染物, 进一步对不同水样类型中各污染物所占比例进行比较分析。

表 3 为 7 种不同水样中主要污染物浓度的分布情况。

表2 昭通市地表水水质状况

分类指标	不同类别所占比例/%						最小值/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	最大值/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	平均值/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$
	I	II	III	IV	V	超 V			
pH 值			97.4			2.6	4.9	9.77	7.83 ± 0.58
氨氮	46.6	36.2	12.1	0.86	0	0.86	0	2.18	0.24 ± 0.31
总氮	0.0	3.4	12.9	12.9	14.7	56	0.27	11.48	2.82 ± 2.11
总磷	3.4	40.5	31	9.5	1.7	13.8	0.014	15.71	0.56 ± 1.96
砷	100	100	100	0	0	0	0	0.000085	0.00038 ± 0.00015
汞	0	0	65.5	32.8	32.8	1.7	0.000087	0.0014	0.00018 ± 0.00021
镉	3.4	80.2	80.2	80.2	16.4	0	0.0005	0.0068	0.0032 ± 0.0015
铅	45.7	45.7	54.3	54.3	0	0	0.00025	0.045	0.016 ± 0.012

表3 昭通市不同水样主要污染物统计表

水样 类型	采样 点数	主要污染物在不同水样类别中所占比例/%																							
		NH ₄ ⁺						TN						TP						Hg					
		I	II	III	IV	V	超V	I	II	III	IV	V	超V	I	II	III	IV	V	超V	I	II	III	IV	V	超V
河水	19	42.1	42.1	15.8				15.8	15.8	10.5	57.9		42.1	42.1	5.3	5.3	5.3				68.4	31.6			
水库	17	52.9	23.5	17.6	5.9			11.8	29.4	29.4	29.4	5.9	29.4	23.5	23.5		17.6				76.5	23.5			
池水	22	50	22.7	13.6				9.1	13.6	13.6	9.1	54.5	4.5	40.9	31.8	4.5	18.2				77.3	22.7			
井水	39	52.8	35.9	10.3		2.6	2.6	7.7	7.7	12.8	69.2	5.1	43.6	30.8	7.7	2.6	10.3				51.3	43.6		5.1	
山沟	7	42.9	57.1					14.3			28.6	57.1		42.9	14.3	14.3	28.6				57.1	42.8			
泉水	5	20	60	20				20	40		20	20		60	20		20				60	40			
管网	7	42.9	57.1					14.3	14.3	14.3	57.1		28.6	42.9	14.3		14.3				85.7	14.3			

在19个河水水样中, NH₄⁺浓度均分布在Ⅲ类以内, 说明河水中的NH₄⁺污染程度较低。TN浓度在Ⅲ类以内的仅有15.8%, V类以内的占42.1%, 超V类标准的高达57.9%, 表明河水中TN污染十分严重。TP浓度主要分布在Ⅲ类以下, 占84.1%。有1个河水水样超过V类标准, 河水中受磷污染较小。重金属汞浓度主要分布在Ⅳ类标准以下, 未发现超过V类标准的采样点。

水库水样共17个, 其中NH₄⁺浓度均分布在Ⅳ类以内, Ⅲ类以下占94.1%, 污染程度较小。TN浓度在V类标准以下占70.6%, 17个水样中有29.4%的水样超过V类标准, 说明水库受到氮素污染, 但相比河水中的氮素含量低。TP浓度主要分布在Ⅳ类以内, 占82.4%。超过V类标准的水样占17.8%, 较河水中磷素含量高。汞均分布在Ⅳ类标准以下。

共有22个水样为池水, 铵态氮分布在Ⅲ类以内, 受污染较小。TN分布在Ⅲ类以内的仅占22.7%, V类以内的占45.5%, 超V类高达54.5%, 说明池水中总氮污染很严重, 仅次于河水中的氮素污染程度。TP主要分布在Ⅳ类以内, 占81.8%, 超V类标准的有18.2%, 略高于水库中磷素污染, 池水中磷素污染也比较严重。池水中的汞分布在Ⅳ类标准以下。

井水为主要采集的水样类型, 有39个采样点。井水的污染情况较为特殊, 其中有97.4%铵态氮分布在Ⅲ类以内, 有1个采样点超过V类标准, 说明井水受到铵态氮污染。井水中的TN分布在V类标准以下的仅占30.8%, 超V类标准的采样点高达69.2%, 是所有水样类型中受到氮素污染最为严重的。井水中总氮浓度相对于其他水样类型高可能是由于井水周围分布着大量菜地, 施入土壤的氮肥(主要指硝态氮)通过水补给有关。这样便形成了农业面源污染。随着对点源污染的控制和治理, 农业面源污染逐渐成为水体污染和富营养化的主要原因^[11-17]。TP污染主要集中在Ⅲ类以内, 占74.4%, 超V类标准的占10.3%, 较水库和池水

中磷素污染小, 较河水严重。39个采样点中汞含量主要分布在Ⅳ类标准以下, 有2个采样点的汞含量超过V类标准, 说明个别井水受到重金属汞的污染。这2个采样点分别分布在镇雄县母享乡和雨河镇。出现汞污染是由于赤水河的水质被流域上游化工厂、造纸厂和煤化工厂破坏, 引起其水质下降和污染加剧, 并且镇雄县又是赤水河的源头。对于汞污染的产生应该加强污染源控制, 严禁新建化工类、造纸和煤炭等其他重污染型企业, 并对污染区内其他污染型企业依法进行彻底清理整顿^[18]。

山沟水和管网水均有7个采样点, 并且污染情况相似。铵态氮均分布在Ⅱ类标准以下。2种水样中TN在V类标准以下的占42.9%, 超V类标准的TN高达57.1%, 说明氮素污染十分严重。2种水样中磷素主要分布在Ⅳ类标准以下, 山沟水中超V类的占28.6%, 管网水占14.3%。说明山沟水较管网水受磷素污染严重。2种水样类型的总汞均分布在Ⅳ类标准以下。

有5个采样点为泉水, 5个采样点的氨氮浓度均分布在Ⅲ类以内, 受污染较小。4个采样点的TN浓度分布在V类标准以下, 有1个采样点浓度超过V类标准。4个采样点的TP浓度分布在Ⅲ类以内, 有1个采样点的浓度超过V类标准。总汞分布在Ⅳ类标准以下。

通过以上对不同水样中污染物所占比例的分析, 得出7种水样类型里井水中的总氮超V类标准最为严重, 高达69.2%。总氮超V类标准所占比例依次为井水>河水>山沟水、管网水>池水>水库水>泉水。山沟水中总磷超过V类标准最为严重, 高达28.6%。总磷超V类标准所占比例依次为山沟水>泉水>池水>水库水>管网水>井水>河水。氨氮和汞含量均在Ⅳ类标准以内, 超过V类标准的采样点均出现在井水中。

2.3 昭通市不同区域主要污染物比较分析

表4显示的是8个区域污染物的分布情况。从表中可知, TN浓度最小值均高于TP, 浓度最大值

11.48 mg/L 出现在威信县。威信县的 TN 浓度平均值最大为 6.04 ± 3.85 mg/L, 其次为镇雄县达 3.78 ± 2.32 mg/L, 下面依次为鲁甸县、巧家县、昭阳区、彝良县、大关县、永善县。TN 浓度平均值未超过 V 类标准的只有大关县和永善县。TP 浓度最大值出现在彝良县高达 15.71 mg/L, 高于污染十分严重的 TN 浓度最大值 11.48 mg/L, 并且昭阳区

和大关县的 TP 最大值也高于 TN 最大值。说明个别区域的磷素污染较为严重。昭阳区的 TP 浓度平均值最大, 高达 1.29 ± 2.41 mg/L, 其次为彝良县达 1.19 ± 3.35 mg/L, 下面依次为鲁甸县、大关县、永善县、镇雄县、巧家县、威信县。TP 浓度平均值未超过 V 类标准的有威信县、巧家县、镇雄县、永善县。

表 4 不同区域主要污染物统计表

地区名称	采样点数/个	污染因子	最小值/mg · L ⁻¹	最大值/mg · L ⁻¹	平均值/mg · L ⁻¹	超 V 类标准比例/%
昭阳区	6	TN	0.90	3.58	2.31 ± 0.97	50
		TP	0.13	6.67	1.29 ± 2.41	16.7
鲁甸县	7	TN	1.07	8.34	2.53 ± 2.4	14.3
		TP	0.08	5.51	1.02 ± 1.84	28.6
巧家县	14	TN	0.44	5.94	2.39 ± 1.63	50
		TP	0.04	0.18	0.09 ± 0.03	0
镇雄县	40	TN	0.4	10.45	3.78 ± 2.32	80
		TP	0.01	0.49	0.13 ± 0.11	7.5
彝良县	30	TN	0.27	5.15	2.21 ± 1.32	46.7
		TP	0.02	15.71	1.19 ± 3.35	20
威信县	3	TN	3.25	11.48	6.04 ± 3.85	100
		TP	0.03	0.14	0.09 ± 0.04	0
大关县	12	TN	0.41	3.44	1.67 ± 1.01	33.3
		TP	0.03	5.07	0.57 ± 1.36	16.7
永善县	4	TN	0.62	3.05	1.62 ± 0.94	25
		TP	0.09	0.54	0.3 ± 0.2	50

图 1 为 8 个区域 TN、TP 在本地区中超 V 类标准所占比例的百分比堆积图。图中显示出 TN 超 V 类比例最高值出现在威信县达 100%, 其次是镇雄县高达 80%, 下面依次是昭阳区、巧家县、彝良县、大关县、永善县、鲁甸县。8 个地区中有一半地区的氮素污染比例超过 50%, 说明氮素污染分布现已出现大范围的趋势, 并具有污染程度高的特点。TP 超 V 类比例最高值出现在永善县达 50%, 其次是鲁甸县达 28.6%, 下面依次为彝良县、昭阳区、大关县、镇雄县。巧家县和威信县 TP 并未出现超 V 类情况, 说明磷素对 8 个区域造成的污染并不十分严重, 但在个别采样点中的浓度极高, 甚至高于 TN 浓度。

本项目的采样时间由于是在 2011 年 4 月 7 日至 20 日, 正值农作物生长季节, 造成总氮和总磷污染程度明显的主要原因与农业活动密切相关。四月的农作物处于生长旺盛期, 对肥料的需求量较大, 施肥较多, 降雨时流失的氮磷肥进入水体, 造成水体富营养化。并且相关资料显示, 昭通市平均每亩施用化肥量达 31.94kg, 比全省平均施用 23.5kg 多出 8.44kg。而昭通市个别县是全县平均值的二倍以上, 如彝良县 59.82kg^[19]。这说明昭通市 8 个区域污染严重的主要原因来源于化肥的过量施用。

3 小结

(1) 本次研究的水样中总氮浓度超过 V 类标准的占 56%, 总磷浓度超过 V 类标准的占 13.8%, 昭通市地表水受到总氮(主要为硝态氮)污染非常严重, 总磷污染则相对较轻。有个别采样点受到铵态氮和总汞的污染。

(2) 井水中的总氮超 V 类标准最为严重, 高达 69.2%。7 种水样类型中总氮超 V 类标准所占比例依次为井水 > 河水 > 山沟水、管网水 > 池水 > 水库水 > 泉水。山沟水中总磷超过 V 类标准最为严重, 高达 28.6%。7 种水样类型中总磷超 V 类

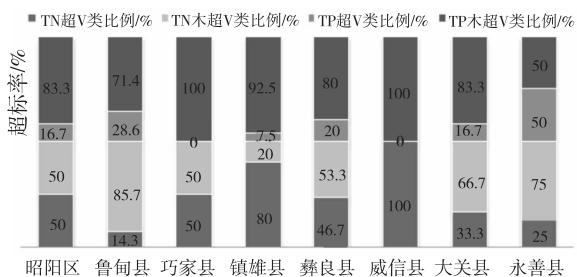


图 1 昭通市不同区域总氮、总磷污染状况

标准所占比例依次为山沟水 > 泉水 > 池水 > 水库水 > 管网水 > 井水 > 河水。各水样类型中的氨氮和汞含量均在Ⅳ类标准以内, 超过Ⅴ类标准的采样点均出现在井水中。

(3) 8个区县中威信县总氮污染最为严重, 其浓度最大值为 11.48 mg/L, 是所有区域最高的, 并且平均值最大值 6.04 ± 3.85 mg/L、超Ⅴ类比例最大值 100% 均出现在威信县。TP 浓度最大值出现在彝良县高达 15.71 mg/L, 浓度平均值最大值 1.29 ± 2.41 mg/L 出现在昭阳区, 超Ⅴ类比例最高值出现在永善县达 50%。总体上总氮污染高于总磷, 但个别区域的磷素污染较为严重。

参考文献:

- [1] 黎华, 李方林. 巴东北部地区地表水的环境化学特征及水质评价 [J]. 地质与资源, 2002, 11 (3): 168-172.
- [2] 张勇, 王云, 叶文虎. 上海市地表水水质近 20 年的变化 [J]. 环境科学学报, 2002, 22 (2): 247-251.
- [3] 陈静生. 陆地水水质变化研究国内外进展 [J]. 环境科学学报, 2000, 20 (1): 10-15.
- [4] Meybeck M, Chapman D, Helmet (Editors). Global Freshwater Quality: A First Assessment [M]. London: Blackwell, 1989.: 310.
- [5] 陈静生、夏星辉. 川贵地区长江干支流河水主要离子含量变化趋势及分析 [J]. 中国环境科学, 1998, 18 (2): 131-135.
- [6] 陈利顶, 李俊然. 蓟运河流域地表水质时空变化特征分析 [J]. 环境科学, 2000, 21 (6): 61-64.
- [7] 张慧, 马英杰. 塔里木河地表及地下水中氟离子的分布和变

- 化规律 [J]. 环境科学学报, 2000, 20 (5): 579-583.
- [8] GB/3838-2002, 中华人民共和国国家标准地表水环境质量标准 [S].
- [9] 郑炳辉, 秦延文, 曹承进, 等. 三峡库区主要入库河流氮营养盐特征及其来源分析 [J]. 环境科学, 2008, 29 (1): 1-6.
- [9] 张福珠, 熊先哲, 戴同顺. 应用 15N 研究土壤-植物系统中氮素淋失动态 [J]. 环境科学, 1984, 5 (1): 21-24.
- [10] 张远, 郑炳辉, 刘鸿亮, 等. 三峡水库蓄水后氮、磷营养盐的特征分析 [J]. 水资源保护, 2005, 21 (6): 23-26.
- [10] 段水旺, 章申, 陈喜保, 等. 长江下游氮磷含量变化及其输送量的估计 [J]. 环境科学, 2000, 21 (1): 53-56.
- [11] 陈蕾, 邱凉, 翟红娟. 赤水河流域水资源保护研究 [J]. 人民长江, 2011, 42 (2): 67-70.
- [12] 贺缠生. 非点源污染管理及控制. 环境科学, 1998, 19 (5): 87-91.
- [13] Line D E -. Nonpoint sources pollution. Wat. Environ [J]. Res., 1998, 70 (4): 895-911.
- [14] 鲍全胜. 我国水环境非点源污染研究与展望. 地理科学, 1996, 16 (1): 66-71.
- [15] 杜桂森, 孟繁艳, 李学东, 等. 密云水库水质现状及发展趋势 [J]. 环境科学, 1999, 20 (2): 110-112.
- [16] 何萍, 王家骥. 非点源污染控制与管理研究现状、困境与挑战 [J]. 农业环境保护, 1999, 18 (5): 234-237.
- [17] 陈利顶, 傅伯杰. 农田生态系统管理与非点源污染 [J]. 环境科学, 2000, 21 (2): 98-100.
- [18] 谢迎新, 熊正琴, 赵旭, 等. 富营养化河水灌溉对稻田土壤氮磷养分贡献的影响—以太湖地区黄泥土为例 [J]. 生态学报, 2008, 28 (8): 3618-3625.
- [19] 阮荣辉. 论昭通市农业面源污染现状及防治措施 [J]. 新农村, 2010, (11): 185-187.

An Analysis and Evaluation of Surface Water Quality of Zhaotong in Yunnan Province

LIU Yuan-yuan¹, ZHA Hong-bo², HUANG Wei-hua², ZHAO Fang², ZOU Ping³,
WANG Qiang^{1,4}, WEI Shi-qiang^{1,4}, MU Zhi-jian^{1,4}

(1. College of Resources and Environment, Southwest University, Chongqing 400716 China)

Abstract: In order to study the extent of surface water pollution of Zhaotong in Yunnan province, eight counties of it are sampled. The water quality in these areas is analyzed and evaluated according to the national Environmental Quality Standards of Surface Water. The results show that the TN concentration of 56% of the samples is worse than the Grade V and the TP concentration of 13.8% of the samples is worse than the Grade V. The surface water in Zhaotong is seriously polluted by the total nitrogen (mainly as NO₃-), the total phosphorus pollution is relatively light. It tells us that the surface water in Zhaotong Municipality is seriously polluted.

Key words: surface water; analysis and evaluation of water quality; Zhaotong Municipality

干旱区内陆河流水电规划环境影响评价指标体系及其在方案环境比选中的应用

许 玉

(水利部新疆维吾尔自治区水利水电勘测设计研究院, 新疆 乌鲁木齐 830000)

摘 要: 在总结分析干旱区内陆河流水电规划环境影响特征及环境影响评价工作重点的基础上, 建立了干旱区内陆河流水电规划环评指标体系, 以新疆盖孜河中游河段水电规划为例, 应用指标体系开展不同规划方案的环境比选。实践表明指标体系能够以相对直观、可量化的形式体现各方案的环境影响程度和结果。

关键词: 干旱区; 内陆河; 水电规划; 环评指标体系; 应用

中图分类号: X82 **文献标识码:** A **文章编号:** 1673-9655 (2012) 05-0082-04

1 干旱区内陆河流水电规划环境影响特征及环评工作重点

水电规划开发任务以发电为主, 规划在河流上、下游布置多座梯级电站, 开发方式通常包括了堤坝式、引水式和混合式。干旱区内陆河流水电规划实施对环境的影响表现为: 控制性工程的水库调蓄、梯级联合运用引发的河流水文情势变化; 高坝水库工程运行引发的水库水温分层及下泄水温沿程变化; 水库蓄水、水动力条件变化、水量与水文情势改变、污染负荷变化, 对水体水质产生的影响; 规划方案实施后,

水文情势变化引发的对依赖河流供水的河谷生态的影响, 规划梯级占地等引发的区域生态环境变化, 进而对陆生生态组成和服务功能产生的影响; 拦河工程阻隔、水文情势与水温变化引发的对水生生态及鱼类的影响; 水能资源的开发对流域社会经济产生的影响; 规划实施产生的移民环境影响等。

与水电单项工程不同, 水电规划环评工作以多座梯级电站建设运行对河流流域产生的累积性、长期性和区域性影响为重点。干旱区内陆河流水电规划环境影响识别矩阵见表 1。

表 1 干旱区内陆河流水电规划环境影响矩阵

环境要素	影响对象	影响方式	直接/间接影响	影响性质		
				累积性	长期性	区域性
水文情势	水文情势	水库调蓄/局部减水	Z	Y	Y	Y
	水温	高坝/水温变化	J	Y	Y	Y
水环境	水质	形成水库/局部河段减水	J	Y	Y	Y
	生态完整性	水库淹没、占地	J		Y	
陆生生态	荒漠河岸林草	引水式开发形成河段减水	Z		Y	
	野生动植物	水库淹没/工程占地	J		Y	
水生生态	水生生物	水库淹没形成新水域/减水	J	Y	Y	Y
	鱼类	阻隔/淹没/减水	J	Y	Y	Y
社会环境	移民安置	水库淹没/工程占地	J			
	经济发展	水能资源开发	J		Y	Y

注: “Y”表示有此影响性质; “Z”、“J”表示直接影响和间接影响。

通过水电规划环境影响的识别, 确定干旱区内

陆河流水电规划环评的重点内容为规划实施对河流水文情势的影响、对水环境的影响、对陆生生态的影响、对水生生态的影响, 以及规划实施环境影响总体评价。各梯级电站施工阶段“三废一声”排放产生的环境影响留给单项工程环评解决。

收稿日期: 2012-05-05

作者简介: 许玉 (1980-), 女, 硕士, 工程师, 现主要从事环境影响评价工作。

2 水电规划环境影响评价指标体系

在对干旱区内陆河流水电规划环境影响分析,以及水电规划实施环境保护目标分析的基础上,建

立环境影响评价指标体系,见表2。该指标体系既是水电规划实施的环境影响和环境保护目标的一一对应,又是对规划实施总体环境影响的直观展现。

表2 干旱区内陆河流水电规划环境影响评价指标体系

环境目标		评价指标
水文情势	水文情势变化	典型断面流量 (m ³ /s) 减水河段长度 (km)
	合理确定并保证各影响河段生态基流,维护河流形态	生态基流可达度 (%)
水环境	水质	维护河流水环境功能 河流水功能区水质达标率 (%)
	水温	关注低温水状况 典型断面水温最大变幅 (°C)
陆生生态	系统生产能力	流域生态系统结构和功能 生产力 (g/m ² ·a)
	敏感保护目标	减水河段荒漠河岸林草 分布面积 (hm ²), 供水量 (亿 m ³)
		野生保护动植物 对陆生保护动植物的评价
水生生态	保护鱼类资源, 维持其基本生境条件 鱼类栖息生境、繁殖与综合评价	
社会环境	社会经济	开发水能资源, 增加发电量 装机容量 (MW), 年发电量 (亿 kW·h)
	移民安置	合理布局控制性水库工程, 尽量减少淹没损失 移民人数 (人), 水库淹没及占用耕地资源损失 (hm ²)

3 指标体系在水电规划方案环境比选中的应用

3.1 流域概况

新疆盖孜河是典型的干旱区内陆河流。盖孜河有两个源流,西北源的木吉河和南源的喀拉库里河,均发育于冰川。河流流经4县最后耗散在极度干旱的平原荒漠中。自河源至尾间全长320km,流域总面积18543km², 出山口多年平均径流量12.18亿m³, 总落差5889.8m。水能资源理论蕴藏量600.1MW, 其中河流中段水能资源理论蕴藏量580.9MW, 是水电规划范围。

自布仑口至吐木休克出山口为河流中游河段,属高山峡谷区,海拔1660~3260m, 河长75km, 河谷狭窄,呈“V”或“U”型;其中自布仑口以下约40km河段,河床深切,河谷呈“V”型,之后河谷转为“U”型,河床渐宽。河道两岸山势陡峭、岩石裸露,河道纵坡大,集中落差达1600m,水流湍急。中游河段支流或洪沟呈不对称羽毛状分布,其中最大支流维他克河自河流中段下段的左岸

汇入,河谷两侧坡积、洪积物分布广泛。峡谷中植被稀少,河道两侧生长有少量天然荒漠植被。

3.2 水电规划各方案概况

在调查地形地质条件、河流水能资源特性,总结水电建设实践经验的基础上,规划初步确定3个梯级布置方案,各方案均以布仑口水库为龙头水库,也是该河唯一一座具有不完全多年调节性能的控制性水库。各方案组成见表3,梯级布置节点示意图见图1。

3.3 指标体系在盖孜河中游河段水电规划方案环境比选中的应用

将对各方案的环境影响分析和预测结果,以相对直观、量化的指标形式体现,是建立水电规划环境影响评价指标体系的目的。在深入调查盖孜河流域环境现状、分析规划实施环境影响的基础上,利用水电规划环评指标体系,对规划拟定的3个梯级开发方案进行环境比选。应当指出的是,指标体系所反应的环境影响为规划各梯级全部实施后的累积影响结果。比选成果见表4。

表3 盖孜河中游河段水电梯级开发方案组成表

方案名称	梯级组成
方案一 “一库七级”	布仑口-公格尔水电站(混合式)+盖孜水电站(混合式)+克勒麦拉克水电站(引水式)+托杂依水电站(引水式)+博孜尤勒滚水电站(引水式)+亚勒马水电站(引水式)+吐木休克水电站(引水式)。
方案二 “一库五级”	在方案一的基础上合并部分梯级电站,并在支流维他克河上布置乌依塔克水库。布置形式为:布仑口-公格尔水电站(混合式)+盖孜水电站(引水式)+托杂依水电站(引水式)+乌依塔克水电站(混合式)+吐木休克水电站(引水式)。
方案三 “一库四级”	在方案二的基础上,合并部分梯级电站。布置形式为:布仑口-公格尔水电站(混合式)+盖孜水电站(混合式)+托杂依水电站(混合式)+吐木休克水电站(混合式)。

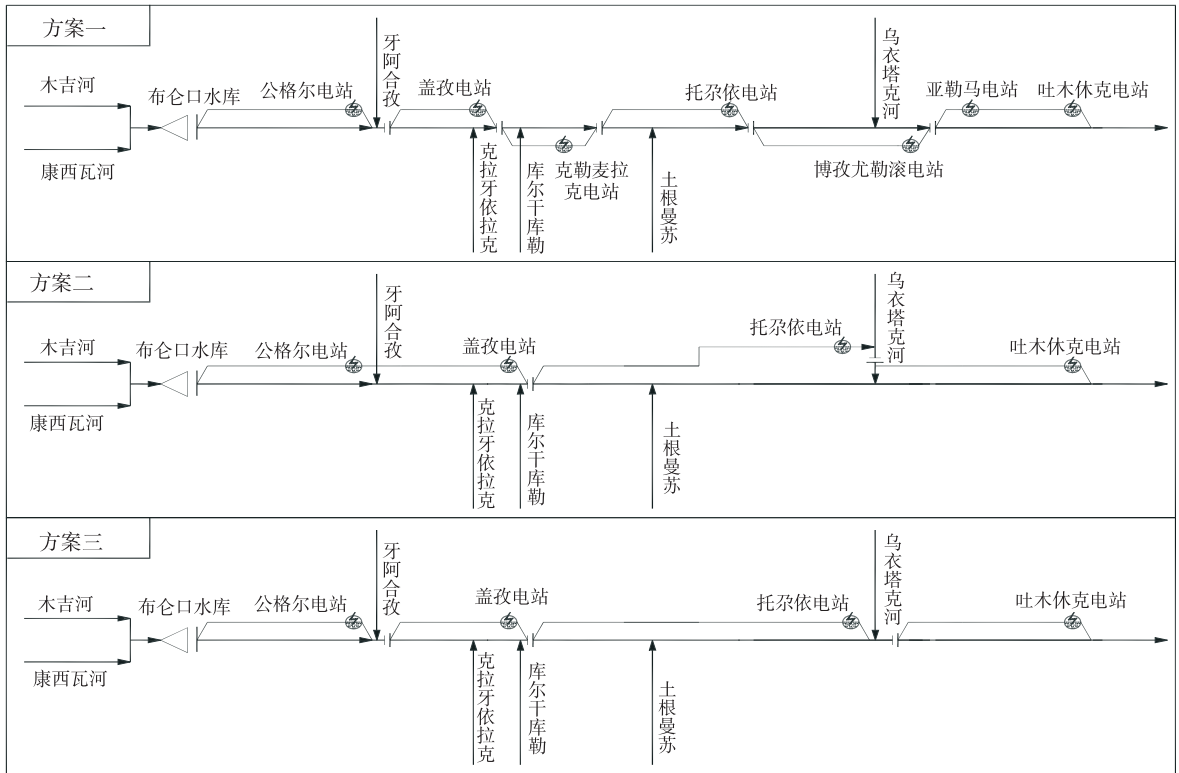


图1 盖孜河中游河段规划梯级节点示意图

表4 盖孜河中游河段水电规划不同方案环境影响评价指标体系变化表

比选项	评价指标	方案一	方案二 (推荐方案)	方案三
水文情势	典型断面流量 (P=50% 布仑口出库) / $m^3 \cdot s^{-1}$	14.55 (13.53 ~ 19.08)	同方案一	同方案一
	干流减水河段长度/km	76.89	72.09	72.09
	生态基流可达度/%	100	100	100
水环境	水质	I类水体, 水质达标		
	水温	均由布仑口龙头水库蓄水引发, 故各方案相同		
陆生生态	系统生产能力	152.44	156.38	158.92
	荒漠河岸林草	13.33	13.33	13.33
	生态需水量/供水量/ $10^4 m^3$	934.10/172200	934.10/172200	934.10/172200
水生生态	鱼类生境条件	①干流建设6座拦河建筑物, 阻隔影响最大; ②形成76.89km减水河段, 水生生物栖息空间减小最明显, 对鱼类资源量影响最大。	①干流建设2座拦河建筑物, 阻隔影响相对较小; ②干流形成72.09km减水河段, 水生生物栖息空间减小相对较少, 对鱼类资源量影响较小。	①干流建设4座拦河建筑物, 阻隔影响相对较大; ②干流形成72.09km减水河段, 水生生物栖息空间减小相对较少, 对鱼类资源量影响较小。
社会经济	装机容量/MW	641	647	688
	年发电量/亿 $kW \cdot h$	20.97	20.89	20.56
	移民安置	移民: 731户3224人; 占用耕地5.04 hm^2 。	移民: 725户3188人; 未占用耕地。	移民: 725户3188人; 占用耕地1.23 hm^2 。

从比选结果可以看出:

水文情势变化方面, 方案一梯级最多, 实施后对规划河段分割最多, 形成的减水河段最长, 对水

文情势的影响最大; 方案二和方案三在盖孜河干流形成的减水河段长度相同。

水环境影响方面, 各规划方案均以布仑口水库

为控制性工程,水库具有不完全多年调节性能,各方案下游梯级不论开发方式怎样,其调节能力十分有限,不足以引起河流水温水质变化。故各规划方案实施后河流水温变化均由布仑口水库库区水温分层、下泄水温变化引起,水质变化也是由布仑口水库蓄水下泄水质变化所产生的。因此,不同规划方案实施对评价河段水温水质的影响相同。

陆生生态环境影响方面,不同规划方案实施后,评价区域自然体系的平均净生产能力均与现状年保持同等水平,规划实施对评价区域生态体系恢复稳定性和阻抗稳定性影响均不大。从对分布于盖孜河干流规划减水河段的荒漠河岸林草影响来看,不同规划方案实施后盖孜河减水河段荒漠河岸林草的生态需水量均可得以满足,河流水文情势变化对规划影响河段荒漠河岸林草影响基本相同。不同规划方案中,由于方案一梯级布置最多,占地较多,土石方开挖量大,对评价区域陆生动植物生境影响相对于方案二和方案三较大。

水生生态影响方面,由于评价河段水温变化均是由布仑口水库库区水温分层引发,故水温变化对水生生态的影响三方案相同无差异。不同规划方案实施后均对水生生态具有阻隔影响,但对盖孜河干

流所造成的生境破碎化程度不同;方案一共有6座拦河建筑物,方案二共有2座,方案三共有4座;在鱼类“三场”保护、水分养分条件方面,因各方案梯级均留有生态基流,可维持该流域条鳅类生存需求。故方案二由于拦河建筑物相对少,所造成的水生生态生境破碎化程度相对最小,该方案较优。

社会环境影响方面,方案一各梯级多年平均发电量为20.97亿kW·h,方案二为20.89亿kW·h,方案三为20.56亿kW·h。方案一规划了1库7级,水库淹没和工程占地面积较方案二、三大,且占用耕地5.04hm²,移民的数量较方案二、三多6户30人,故方案一相对于方案二、三较差;方案二淹没损失略大于方案三,但不占用耕地。总体上,三方案产生的社会环境影响差别不大,而方案二略优于其它两个方案。

综合各方面环境影响,虽然方案二对河流水文情势影响略大于方案三,但两方案实施后,由于河道水文情势变化而引发的对规划减水河段荒漠河岸林草影响相同,方案二对鱼类影响较小,方案二淹没损失虽然略大,但可通过补偿措施弥补。通过权衡环评指标体系的量化结果,方案二为环境推荐方案。

The Environmental Impact Assessment Index System and Its Application in Environmental Option Selection for the Hydropower Development Plan of Inland Rivers in Arid Area

XU Yu

(Xinjiang Water Resources and Hydropower Reconnaissance & Design Institute, the Ministry of Water Resources of China, Urumqi Xijiang 830000 China)

Abstract: Based on the environmental impact features of the arid inland river hydropower development plan and the focus of the environmental impact assessment, a particular EIA index system is set up. Taking an example of the hydropower development plan in the middle reach of Gaizi River in Xinjiang, the index system is used for the selection of the planning options from an environmental viewpoint. It shows that the index system could present the environmental impacts and their degrees of the different options in an objective and quantifiable way.

Key words: arid area; inland river; hydropower development plan; index system of environmental impact assessment; application

江阴市部分乡镇工业集中区土壤 重金属环境质量评价

徐秋军, 鲁宝权, 孙 靖

(江阴秋毫检测有限公司, 江苏 江阴 214400)

摘 要: 选取了江阴市工业企业较集中的青阳镇工业园区、周庄镇工业园区以及利港镇工业园区, 并选取了有代表性的化工、机械制造以及电子材料企业周边土壤作为重要检测样品点, 通过检测得出结论: 土壤 pH 指标符合土壤环境质量标准·GB15618-1995, 土壤表层土以及中层土都受到重金属污染, 深层土在警戒线附近。

关键词: 土壤质量; 土壤污染; 工业园区; 江阴市

中图分类号: X82 **文献标识码:** A **文章编号:** 1673-9655 (2012) 05-0086-04

随着工业化进程的快速推进, 环境污染问题日趋显现。近些年来, 土壤污染案例较多。例如陕西凤翔铅污染、湖南浏阳镉中毒、山东临沂砷污染等, 这些已经严重威胁到人们的安全^[1-3]。土壤重金属污染问题是当前环境科学研究的重要内容之一, 其中城市及市郊土壤重金属污染问题相当普遍。含重金属的污染物通过各种途径进入土壤, 由于不能被土壤微生物分解, 易在土壤中积累, 影响农作物的产量和质量, 并通过食物链在动物、人体内积累, 严重影响人体健康, 也可导致大气环境和水环境质量的恶化, 造成生态系统的严重破坏。土壤中的重金属较难迁移, 具有残留时间长、隐蔽性强、毒性大等特点, 并且可经作物吸收后进入食物链, 或者通过某些迁移方式进入到水、大气中, 从而威胁人类的健康与其它动物的繁衍生息^[4,5]。通过选取江阴市工业企业较集中的青阳镇工业园区、周庄镇工业园区以及利港镇工业园区, 并选取了有代表性的化工、机械制造以及电子材料企业周边土壤作为重要检测样品点, 检测其主要重金属污染物, 根据其污染情况, 有关监管部门可以采取积极措施, 防止土壤受到重金属进一步污染。

1 样品采集制备

1.1 采样点位选择

参照《土壤环境监测技术规范·HJ/T 166 -

2004》布点确定检测点位, 每个乡镇工业园区确定 3 个检测点位, 表层土样采集深度 0~20cm, 中层样 20~60cm, 深层样 60~100cm。

1.2 样品前处理

样品采集后用聚乙烯塑封带密封保存, 采集样品同时采集 10% 平行样品, 样品采集后在风干室将土壤样品置于风干盘中, 摊成 2~3cm 薄层, 适时压碎, 翻动, 拣出碎石、植物残体。将风干好的样品用木锤敲碎过孔径 20 目尼龙筛, 四分法分成两份, 过 100 目筛, 用于土壤元素全量分析。前处理好样品放于聚乙烯密封袋中干燥器中保存留样。

2 实验部分

2.1 实验仪器及试剂

原子吸收分光光度计 6501, 日本岛津公司;
石墨炉原子吸收分光光度计 6501F, 日本岛津公司;
元素灯 (铜、锌、镍、铅、镉、铬), 日本岛津公司;
10 μ l 手动进样器;
便携式 pH 计, PHBJ-260 上海雷磁公司;
磁力搅拌器 JB-1A, 上海雷磁公司;
万分之一电子天平, HR-200 日本 AND;
高氯酸优级纯, 上海金鹿化工有限公司;
氢氟酸优级纯, 无锡市展望化工试剂有限公司;
盐酸优级纯, 上海中试化工总公司;
硝酸优级纯, 江阴苏龙微电子材料有限公司;

收稿日期: 2012-03-19

作者简介: 徐秋军 (1983-), 男, 江苏江阴人, 毕业于南京财经大学应用化学专业, 本科。现从事环境检测管理工作。

标准土壤样品 GSS-3, 地矿部物化所测试所; 铜、锌、镍、铅、镉、铬标准储备液 1.0 g/L, 上海市计量测试技术研究院。

2.2 样品制备

将研磨好的样品以及标准土壤样品准确称取 0.5g, 于 50ml 聚四氟乙烯烧杯中, 用水润湿后加入 5ml 盐酸, 于通风橱内电热板 110℃ 加热, 样品初步分解蒸发至 2ml, 取下稍冷, 加入 2.5ml 硝酸 2ml、氢氟酸、2ml 高氯酸, 电热板 150℃ 加热 1h 左右, 开盖继续加热除硅。当加热至冒高氯酸白烟时, 加盖, 使黑色有机碳化合物分解, 如果消解不完全重复以上操作。然后将溶液转移至 50ml 容量瓶中, 1% 稀硝酸定容。

3 土壤重金属评价标准

根据土壤应用功能和保护目标, 依据《土壤环境质量标准》(GB15618-1995) 作为土壤检测指标评价标准, 见表 1。

表 1 土壤环境质量二级标准 (mg/kg)

铜	镍	锌	铬	镉	铅
50	40	200	150	0.30	35

3.1 单因子评价法

逐一计算出土壤中各污染物的污染指数, 通过其确定每项污染物的污染程度, 污染指数采用土壤污染物浓度的实测值和评价标准比值来进行计算:

$$P_i = C_i / C_{0i}$$

式中, P_i 为土壤中污染物 i 的污染指数; C_i 为土壤中污染物 i 的实测质量分数, mg/kg; C_{0i} 为污染物 i 的评价标准, mg/kg。

在单因子评价中, $P_i \leq 1$ 表示土壤重金属含量未超标, 作物生长发育正常, 对人体健康无危害; $P_i > 1$ 表示土壤重金属含量超标, 存在金属污染, 影响作物生长发育, 危害人体健康^[6]。

3.2 多因子综合评价法

相对于单因子评价法, 多因子评价综合考虑了土壤中各种污染因子的影响。采用内梅罗综合污染指数法计算污染指数:

$$P = \sqrt{\frac{1}{2} \left[\left(\frac{1}{6} \cdot \sum_{i=1}^n P_i \right)^2 + \left(\frac{C_i}{C_{0i}} \right)^2 \max \right]}$$

式中, P 为内梅罗综合指数; n 为土壤中参与评价的污染物种类数; $(C_i / C_{0i}) \max$ 为所有污染物污染指数最大值的平方。实验采用单因子评价和多因子评价相结合的方法对土壤环境质量进行评价, 污染等级和污染水平划分标准见表 2^[6]。

表 2 土壤重金属污染分级标准

等级	综合污染指数	污染等级	污染水平
1	$P \leq 0.7$	安全	清洁
3	$0.7 < P \leq 1.0$	警戒线	尚清洁
3	$1.0 < P \leq 2.0$	轻度污染	土壤污染物超过其背景值轻度污染, 作物开始受污染
4	$2.0 < P \leq 3.0$	中度污染	土壤、作物均受中度污染
5	$P > 3.0$	重度污染	土壤、作物受污染已相当严重

4 结果与分析

4.1 标准曲线绘制

将储备液用 1% 稀硝酸逐级稀释配置标准曲线点, 绘制标准曲线, 见表 3。

4.2 青阳镇土壤检测点位表、中、深层金属检测指标 (表 4) 及土壤金属污染多因子评价结果 (表 5)

4.3 周庄镇土壤检测点位表、中、深层金属检测指标 (表 6) 及土壤金属污染多因子评价结果 (表 7)

4.4 利港镇土壤检测点位表、中、深层金属检测指标 (表 8) 及土壤金属污染多因子评价结果 (表 9)

表 3 待测金属标准曲线、检测方法、参照标准

检测项目	标准曲线点/mg · L ⁻¹						标准曲线	相关系数	检测方法	参照标准
	标 1	标 2	标 3	标 4	标 5	标 6				
铜	0.00	0.500	1.00	2.00	3.00	4.00	$Y = 0.126 + 0.007$	$r = 0.9997$	火焰原子吸收 分光光度法	GB/T17138-1997
锌	0.00	0.200	0.400	0.600	0.800	1.00	$Y = 0.452 + 0.014$	$r = 0.9984$		
镍	0.00	0.500	1.00	2.00	3.00	4.00	$Y = 0.089 + 0.010$	$r = 0.9995$		
铬	0.00	0.500	1.00	1.50	2.00	2.50	$Y = 0.094 + 0.007$	$r = 0.9997$		
铅	0.00	0.010	0.020	0.030	- - -	- - -	$Y = 0.015 + 0.030$	$r = 0.9983$		
镉	0.00	2×10^{-4}	5×10^{-4}	1×10^{-3}	- - -	- - -	$Y = 0.400 + 0.031$	$r = 0.9986$	石墨炉原子吸收 分光光度法	GB/T17141-1997

表4 青阳镇土壤中重金属检测指标

检测点位		铜	镍	锌	铬	镉	铅	pH
青阳镇某机械厂	表层土	60.8	56.2	95.2	75.6	0.511	41.2	8.10
	中层土	50.2	37.9	85.3	61.3	0.430	36.8	7.33
	深层土	49.7	21.5	66.2	53.1	0.228	25.3	7.45
青阳镇某毛纺织厂	表层土	50.9	47.5	99.7	68.1	0.579	38.7	7.90
	中层土	49.3	41.3	83.0	55.2	0.415	30.2	7.78
	深层土	35.4	37.2	62.1	37.8	0.128	27.3	7.70
青阳镇某电子厂	表层土	55.2	43.8	87.4	65.2	0.610	39.3	7.57
	中层土	48.3	37.9	71.2	55.3	0.417	31.0	7.62
	深层土	25.7	25.4	65.0	41.1	0.120	23.8	7.50

表5 青阳镇金属污染多因子评价结果

样地		污染指数 (ρ_i)						综合污染指数 (ρ_i)	综合污染等级
		铜	镍	锌	铬	镉	铅		
青阳某机械厂	表层土	1.22	1.00	0.48	1.70	1.18	0.50	1.84	轻度污染
	中层土	1.00	0.95	0.43	1.43	1.05	0.41	1.56	轻度污染
	深层土	0.99	0.54	0.33	0.76	0.72	0.35	1.08	轻度污染
青阳镇某纺织厂	表层土	1.02	1.19	0.50	1.93	1.11	0.45	2.06	中度污染
	中层土	0.99	1.03	0.42	1.38	0.86	0.37	1.5	轻度污染
	深层土	0.71	0.93	0.31	0.43	0.78	0.25	1.01	轻度污染
青阳镇某电子厂	表层土	1.10	1.10	0.44	2.03	1.12	0.43	2.16	中度污染
	中层土	0.97	0.95	0.36	1.39	0.89	0.37	1.51	轻度污染
	深层土	0.51	0.64	0.33	0.4	0.68	0.27	0.76	警戒线

表6 周庄镇土壤中重金属检测指标

检测点位		铜	镍	锌	铬	镉	铅	pH
周庄镇某机械厂	表层土	64.9	49.9	88.3	39.3	0.428	56.8	7.95
	中层土	50.2	37.3	67.8	31.0	0.325	45.3	7.49
	深层土	43.7	27.8	59.7	21.8	0.253	30.2	7.31
周庄镇某毛纺织厂	表层土	57.2	43.7	87.2	28.0	0.532	55.3	7.91
	中层土	48.3	31.2	71.0	24.0	0.415	43.2	7.80
	深层土	32.9	27.3	57.7	23.0	0.210	29.5	7.65
周庄镇某电子厂	表层土	63.2	47.9	92.7	33.2	0.547	65.3	7.60
	中层土	50.2	32.8	65.9	29.1	0.380	52.4	7.77
	深层土	40.7	20.3	51.0	22.0	0.253	49.2	7.45

表7 周庄镇金属污染多因子评价结果表

样地		污染指数 (ρ_i)						综合污染指数 (ρ_i)	综合污染等级
		铜	镍	锌	铬	镉	铅		
周庄镇某机械厂	表层土	1.30	1.25	0.44	1.43	1.12	0.38	1.59	轻度污染
	中层土	1.00	0.93	0.34	1.08	0.89	0.30	1.21	轻度污染
	深层土	0.87	0.70	0.30	0.84	0.62	0.20	0.96	警戒线
周庄镇某纺织厂	表层土	1.14	1.09	0.44	1.77	0.80	0.37	1.89	轻度污染
	中层土	0.97	0.78	0.36	1.38	0.68	0.29	1.48	轻度污染
	深层土	0.66	0.68	0.29	0.70	0.66	0.20	0.79	警戒线
周庄镇某电子厂	表层土	1.26	1.20	0.46	1.82	0.95	0.44	1.96	轻度污染
	中层土	1.00	0.82	0.33	1.27	0.83	0.35	1.38	轻度污染
	深层土	0.81	0.51	0.26	0.84	0.63	0.33	0.93	警戒线

表8 利港镇土壤中重金属检测指标

检测点位	铜	镍	锌	铬	镉	铅	pH	
利港镇某机械厂	表层土	61.2	51.2	89.2	40.2	0.441	75.2	8.02
	中层土	53.1	41.4	80.3	35.7	0.390	68.7	7.79
	深层土	37.2	31.0	77.1	21.0	0.217	55.9	7.96
利港镇某毛纺织厂	表层土	72.1	43.9	101.1	36.3	0.452	68.7	7.99
	中层土	60.3	33.0	87.4	30.2	0.297	56.2	7.85
	深层土	41.9	21.5	66.5	20.1	0.120	32.8	7.72
利港镇某电子厂	表层土	57.2	47.7	90.2	34.9	0.399	64.5	7.63
	中层土	37.9	37.4	87.4	27.0	0.203	53.2	7.74
	深层土	23.8	21.8	65.9	20.2	0.174	26.9	7.39

表9 利港镇金属污染多因子评价结果表

样地	污染指数 (ρ_i)						综合污染指数 (ρ_i)	综合污染等级	
	铜	镍	锌	铬	镉	铅			
利港镇某机械厂	表层土	1.22	1.28	0.45	1.47	1.15	0.50	1.63	轻度污染
	中层土	1.06	1.04	0.40	1.30	1.02	0.46	1.44	轻度污染
	深层土	0.74	0.78	0.39	0.72	0.60	0.37	0.89	警戒线
利港镇某纺织厂	表层土	1.44	1.10	0.51	1.51	1.04	0.46	1.67	轻度污染
	中层土	1.21	0.83	0.44	0.99	0.86	0.37	1.33	轻度污染
	深层土	0.84	0.54	0.33	0.40	0.57	0.22	0.91	警戒线
利港镇某电子厂	表层土	1.14	1.19	0.45	1.33	1.00	0.43	1.48	轻度污染
	中层土	0.76	0.94	0.44	0.68	0.77	0.35	1.05	轻度污染
	深层土	0.48	0.55	0.33	0.58	0.58	0.18	0.66	警戒线

5 结论

通过对选取的江阴市青阳镇、周庄镇以及利港镇企业周边土壤表层、中层及深层土壤进行检测,采用多因子单因子综合评价方法,评价检测土壤污染状况。土壤受污染程度顺序为青阳镇 > 周庄镇、利港镇,其中青阳镇土壤某机械厂、某纺织厂以及某电子厂表层、中层以及深层土壤都受到轻度或者中度污染;周庄镇3个检测点位土壤表层土、中层土基本受到轻度污染,深层土污染水平基本在警戒线附近;利港镇3个点位检测土壤表层、中层也基本受到轻度污染,深层土也基本在警戒线附近。检测评价说明3个乡镇土壤受到重金属污染,污染状况呈逐渐提升趋势。表层土壤受污染较重,这与表层土壤直接暴露在环境中与污染物质直接接触,较易受到污染有关;中层土以及深层土受污染物质迁移渗透也受到金属污染。现阶段环境保护部门注重大气、水质环境保护工

作,土壤环境质量保护工作还存在缺失,土壤环境要引起重视。在文中由于条件所限所选检测点位较少,检测指标不够全面,只能单方面反映选择的3个乡镇工业园区土壤受重金属污染状况,不能反映总体状况,需要继续完善检测研究。

参考文献:

- [1] 曹洪法. 陆地生态系统中重金属的污染 [J]. 环境科学, 1981, 2 (2).
- [2] 陈志良. 重金属污染土壤修复技术 [J]. 环境保护, 2002, (6): 21-23.
- [3] 徐林通. 土壤重金属污染防治方法综述 [J]. 知识经济, 2011, 21: 86.
- [4] 周启星, 黄国宏. 环境生物地球化学及全球环境变化 [M]. 北京: 科学出版社, 2001.
- [5] 魏树和, 周启星. 重金属污染土壤植物修复基本原理及强化措施探讨 [J]. 生态学杂志, 2004, 23 (1): 65-72.
- [6] 熊俊, 王飞. 三峡库区香溪河消落区土壤重金属生态风险评价 [J]. 环境科学研究, 2011, 24 (11): 1318-1322.

(下转第92页)

昆明地区花卉生产对水环境影响的调查研究

戴丽¹, 张萍¹, 汤承彬¹, 陶祖盛², 王继华³, 窦晓黎⁴

(1. 云南省环境科学研究院, 云南 昆明 650034; 2. 云南省农业环境保护监测站, 云南 昆明 650034; 3. 云南省农业科学院花卉研究所, 云南 昆明 650034; 4. 云南省土壤肥料工作站, 云南 昆明 650034)

摘要:以昆明地区的花卉生产为主要研究对象, 通过实地调查和试验研究两种方式, 了解和掌握花卉生产对水环境影响的实际情况, 科学客观地做出分析判断, 明确花卉产业在整体发展过程中与环境的和谐友好程度; 研究提出花卉生产对水环境影响最小甚至是零排放的最佳生产模式。

关键词:花卉生产; 水环境; 影响; 调研; 试验; 滇池流域

中图分类号: X52 **文献标识码:** A **文章编号:** 1673-9655 (2012) 05-0090-03

1 调研目的

以昆明地区的花卉生产为主要研究对象, 旨在了解和掌握花卉生产对水环境影响的实际情况, 科学客观地做出分析判断, 明确花卉产业在整体发展过程中与环境的和谐友好程度; 研究提出花卉生产对水环境影响最小甚至是零排放的最佳生产模式; 为日后云南省花卉生产技术的改进升级和新技术的推广使用在理论上提供依据; 对促进云南省花卉产业健康和可持续发展指明方向。

2 调研范围与内容

本调查研究主要集中于云南省花卉主产区的昆明市所辖周边花卉大田生产区, 即呈贡、晋宁、石林和嵩明县。研究对象主要包括以下3个层面的花农和花卉生产企业: ①传统粗放式花卉生产农户(露地或简易竹棚、无滴灌实施); ②一般花卉企业和设施较好花农(简易大棚、有滴灌设施); ③取得MPS环保认证的花卉企业(钢架大棚、喷滴灌设施、简易混肥系统)或零排放花卉企业(钢架大棚、全自动化电脑灌溉施肥系统)。

本调查研究主要按以下两方面开展: 调查研究, 即开展昆明地区花卉生产施肥情况实地调查, 明确各类型花卉种植产业存在状态、发展规模, 为确定云南省花卉产业今后的发展方向、规模、空间布局等奠定基础。试验研究, 即选择昆明煜辉花卉园艺有限公司、晋宁诗颖园艺有限公司基地和昆阳镇堡孜村委会村民贾顺英大棚, 分别代表上述三个层面, 试验研究主要针对花卉生产过程中产生的径流水全循环利用、部分循环利用和无循环利用三种生产模式, 布设监测点, 开展试验对比分析研究。

3 调查研究

3.1 花卉种植状况调查

据统计, 2009年昆明市花卉园艺种植面积15.5万亩, 其中鲜切花种植面积8.9万亩, 花卉品种以玫瑰(39500亩)、康乃馨(14600亩)、百合(12700亩)、非洲菊(近4000亩)为主, 4种主要种植花卉中玫瑰种植比例高达55%, 其次为康乃馨、百合、非洲菊。

花卉种植基地主要分布在晋宁(54%)、嵩明(15%)、呈贡(13%)、官渡(10%)、宜良(4%)、石林(4%)等县区。

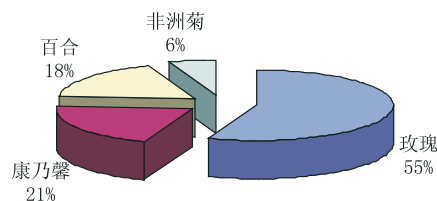


图1 主要花卉种植面积比例

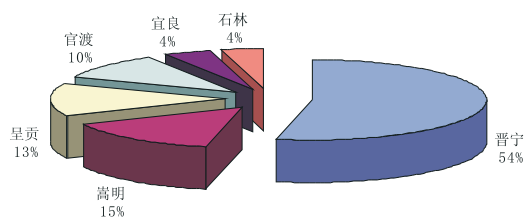


图2 花卉种植基地分布情况

3.2 花卉施肥状况调查

根据上述分析, 昆明市花卉种植基地主要分布在晋宁县, 本次花卉施肥情况的调查分析主要以晋宁为代表。

3.2.1 晋宁县不同年度施肥情况

从表1可以看出, 2001年~2005年~2009

年, 氮肥和磷肥的施肥量是一个先增加后减少的变化过程。在调研中发现, 近年来随着平衡施肥、测土配方等农艺措施的实施, 花农们已经逐渐意识到了盲目过量施肥会产生土壤结构破坏、生产成本增加, 产量降低、收入反而因此减少等不良现象, 所以, 与过去相比, 近年来的施肥量总体有所降低。

表1 晋宁县不同年度施肥量 (kg/亩)

年度	氮肥	磷肥	钾肥
2001	75.31	55.58	11.05
2005	94.36	60.68	11.76
2009	73.30	44.67	30.83

3.2.2 晋宁县不同花卉品种施肥情况

表2 晋宁县四大切花化肥年施肥量 (kg/亩, 2009年)

花卉品种	氮肥	磷肥	钾肥
玫瑰	85	50	40
康乃馨	105	50	30
非洲菊	70	50	30
百合	20	18	30

表3 晋宁县农户与企业施肥情况

(kg/亩)

类型	氮肥			磷肥			钾肥		
	最大值	最小值	平均值	最大值	最小值	平均值	最大值	最小值	平均值
农户	150	20	78.3	100	18	61.3	250	30	85
企业	33.8	12.5	17.39	42.3	22.3	27.78	30.6	8.9	11.11

4 试验研究

4.1 试验方法

本试验研究共建设试验研究设施三座; 农田地表径流水共监测 25 个样品, 获得 238 个监测数据。监测方法主要采用每次大雨后取样, 以一年作为一个监测周期。水质监测指标主要为 pH、总氮、总磷、氨氮、化学需氧量, 农药监测指标主要为甲胺磷、氧化乐果、毒死蜱、百菌清、甲氰菊酯、吡虫啉。

4.2 定位监测结果

(1) 无循环利用花卉生产模式总氮排放量为 437.61g/亩·a, 总磷排放量为 11.00g/亩·a, 氨氮排放量为 42.52g/亩·a, 化学需氧量排放量为 3322.98g/亩·a;

(2) 部分循环利用花卉生产模式总氮排放量为 19.25g/亩·a, 总磷排放量为 0.11g/亩·a, 氨氮排放量为 0.42g/亩·a, 化学需氧量排放量为 32.88g/亩·a。

(3) 全循环利用花卉生产模式由于区域内无

从表2中可以看出, 2009年四大切花氮肥平均施肥量, 康乃馨最多为 105kg/亩, 百合最少为 20kg/亩, 相差 4.25 倍。四大切花的氮肥施用量与晋宁年平均施肥量 73.30kg/亩相比, 玫瑰和康乃馨的施肥量分别超过了 11.7kg/亩和 31.7kg/亩; 磷肥施用量与晋宁年平均施肥量 44.67kg/亩相比, 玫瑰、康乃馨和非洲菊也至少超过了 5.33kg/亩。因此, 四大切花的施肥量总体上超过了晋宁县的平均施肥量。

3.2.3 晋宁县花农与企业施肥情况对比分析

从表3可以看出, 农户与企业的施肥量相差很大, 农户的平均施肥量远高于企业: 农户的氮肥平均施肥量是企业平均施肥量的 4.5 倍, 农户的磷肥平均施肥量是企业平均施肥量的 2.2 倍, 农户的钾肥平均施肥量是企业平均施肥量的 7.6 倍, 农户氮磷钾肥施肥量的最大值则更高。从中可以看出大部分农户施肥还是存在随意性及盲目性。

外排水产生, 因此不存在外排污染物情况。

(4) 在三种不同水循环模式中, 因多数农药指标都未有检测出, 仅贾顺英大棚检测出微量的百菌清、吡虫啉和甲氰菌, 因而农药对内外部水环境的影响不明显。

综上所述, 无循环利用花卉生产模式总氮、总磷、氨氮、化学需氧量排放量均为最高, 全循环利用花卉生产模式外排量为“零”, 部分循环利用花卉生产模式排放量居中。其中, 无循环利用花卉生产模式总氮排放量是部分循环利用花卉生产模式总氮排放量的 22.7 倍, 总磷排放量为 100.4 倍, 氨氮排放量为 100.2 倍, 化学需氧量排放量为 101.1 倍。

5 主要结论及建议

(1) 从对晋宁县农户与企业施肥情况对比可以看出, 它们的施肥量相差很大, 农户的氮、磷施肥量平均水平远高于企业, 农户氮磷肥平均施肥量分别是企业氮磷肥平均施肥量的 4.5 倍和 2.2 倍。现在大部分农户施肥还存在随意性和盲目性, 他们

施肥方式传统,采用灌溉施肥,大量的氮素、磷素随灌溉和雨水进入外部水环境,加速了水体富营养化程度。相反,目前绝大多数企业的氮磷施肥量相对比较规范,主要是根据土壤养分的测定结果和施肥经验综合起来进行施肥,因而其施肥量少而较为合理,对水土环境的影响相对较小。从施肥模式上看,企业采用了水肥一体化先进技术,将肥料(可溶性)溶入水中,运用滴灌方式供花卉生长利用,同时水肥可通过储水装置多次回收再利用,从而又可做到水肥的重复利用,这样不但可以减少施肥量,还可以减少农田废水的外排,降低其对外部水环境的污染。从花卉生产和施用农药方面分析,昆明地区花农防治病虫害主要是采用单一的化学药剂喷雾杀虫方法,一般花卉企业与设施较好的花农和取得MPS认证的花卉、企业则多采用化学、物理和生物综合防治措施,尽可能地减少化学农药的使用,因而具有较高的环保意识和效益,且不易导

致喷雾农药对当地水环境的污染影响。

(2) 三种不同排水循环生产模式的定位水质监测情况显示,以分散农户为主体的无循环利用花卉生产模式对地表水环境的不良影响较大;其次为部分循环利用花卉生产模式;全循环利用花卉生产模式由于完善的内部水循环,实现了对外环境的“零”排放,因此对地表水环境的影响最小。

(3) 花卉生产是云南省的重要产业之一,随着社会和经济的发展,科学技术的进步,生产的内涵和模式将不断丰富,从保护环境、节能、减排、增产的角度考虑,建议在今后的花卉产业发展中,按照“减量化、再利用、再循环”的循环经济理念原则,促进花卉产业结构的调整和转型升级,逐步限制和减少排污严重和分散型的花卉生产模式;重点扶持和大力发展具有全循环和部分循环生产模式的规模化产业运作。

An Investigation and Research on the Impact of Horticulture on Water Environment in Kunming

DAI Li¹, ZHANG Ping¹, TANG Cheng-bin¹, TAO Zu-sheng², WANG Ji-hua³, DOU Xiao-li⁴

(1. Yunnan Institute of Environmental Science, Kunming Yunnan 650034 China)

Abstract: A research is done on the impact of the horticulture on the water environment through field investigation and experimental study. The objective and scientific analysis helps us define the environmentally friendly degree of developing horticulture, and the best production mode is advised to minimize its environmental impact on the water, or even to zero discharge of pollutant.

Key words: horticulture; water environment; impact; investigation and research; experiment; Dianchi Lake catchment

(上接第89页)

Environmental Quality Assessment of Heavy Metal in Soil in the Township Industrial Parks of Jiangyin Municipality

XU Qiu-jun, LU Bao-quan, SUN Jing

(Jiangyin Qiu hao Testing Company Ltd., Jiangyin Jiangsu 214400 China)

Abstract: The soil samples are taken from the adjacent area to the typical enterprises of chemical industry, machinery and electronic material production. These enterprises are located in the three township industrial parks namely Qingyang, Zhouzhuang and Ligang. The soil testing shows that the pH value is in compliance with the Environmental Quality Standards of Soil (GB15618-1995). But the top and middle layers of soil are contaminated with heavy metal, while the deep soil layer is just around the red line.

Key words: soil quality; soil pollution; industrial park; Jiangyin Municipality

曲靖市中心城区环境空气质量变化趋势

赵 洲

(曲靖市环境监测站, 云南 曲靖 655000)

摘 要: 采用空气综合污染指数法评价体系对曲靖市区环境空气质量现状进行评价, 结果表明, 2003~2011年曲靖市区环境空气综合污染指数为 2.12, 属于轻污染, 污染负荷比最大的污染物为二氧化硫。年际变化趋势研究表明, 2003~2011年曲靖市区环境空气中二氧化硫综合污染指数总体下降但趋势不显著, 可吸入颗粒物总体无明显变化趋势, 二氧化氮总体上升但趋势不显著。月际变化趋势研究表明, 受气候影响, 曲靖市区全年环境空气质量夏季和秋季明显好于春季和冬季。

关键词: 环境空气质量; 现状; 变化趋势; 曲靖市

中图分类号: X51 **文献标识码:** A **文章编号:** 1673-9655 (2012) 05-0093-04

空气污染是目前突出的城市环境问题。空气污染危害人类健康, 影响植物生长, 损坏文物古迹, 降低能见度, 给城市居民的生活带来严重的不利影响^[1]。Baldasano 等对 20 世纪 90 年代后 200 多个发达国家和发展中国家主要城市的空气质量进行了比较、研究, 认为目前世界范围内污染物浓度存在下降趋势, 其中 SO₂ 浓度持续下降, NO₂ 浓度已接近 WHO 的标准^[2]。目前污染物浓度下降的世界趋势得益于更多更严格标准的发布。但是在较贫穷的国家和低收入水平的国家, 空气污染物的浓度仍然很高, 而且随着这些国家的进一步发展, 污染也将更加严重。

麒麟区总面积 1552.83 km², 人口 66.57 万人。中心城市建成区面积 34.2 km², 城镇人口 35.2 万, 城镇化率达 54%。是曲靖市政治、经济、文化中心, 曲靖市委、市政府, 麒麟区委、区政府所在地。“十二五”期间麒麟区紧紧围绕建设“100 平方公里、100 万人口”大城市目标, 以科学规划统筹城市格局, 以强化管理提升城市品位, 以产业和人口聚集凝聚人气, 快速推进珠江源头区域中心城市建设。曲靖市作为全国 113 个重点环保城市之一, 2001 年开始建设环境空气自动监测系统, 经中国环境监测总站确认, 设置 2 个子站 (市环境监测站、自来水二厂), 对市区范围内的环境空气质量实施实时监测。

1 研究方法

1.1 监测点位、项目及频率

目前曲靖市空气自动监测系统监测项目有二氧化硫、二氧化氮、可吸入颗粒物及其它相关气象参

数, 监测频率为 24 h 连续自动监测^[3]。

1.2 数据处理与评价

环境空气质量监测数据依照国家《环境空气质量标准》(GB3095-1996) 及其修改单 (环发[2001] 1 号) 二级标准进行统计。

表 1 GB3095-1996 标准值 (mg/Nm³)

污染物名称	取值时间	二级
PM ₁₀	年平均	0.10
	日平均	0.15
	年平均	0.06
SO ₂	日平均	0.15
	小时平均	0.50
NO ₂	年平均	0.04
	日平均	0.08
	小时平均	0.12

环境空气质量综合评价采用综合污染指数法进行评价。综合污染指数法选取二氧化硫、二氧化氮、可吸入颗粒物 3 种污染物作为评价参数, 评价标准采用国标 GB3095-1996 二级标准和《环境质量报告书编写技术规定》中有关推荐标准和空气污染状况分级标准。

综合污染指数计算公式为:

$$P = \sum_{i=1}^n P_i$$

单项污染物的污染分指数计算公式为:

$$P_i = \frac{C_i}{S_i}$$

污染负荷系数计算公式为:

$$F_i = \frac{P_i}{P}$$

式中： P 为空气综合污染指数；
 P_i 为 i 项空气污染物的分指数；
 F_i 为 i 项空气污染物的污染负荷系数；

C_i 为 i 项空气污染物浓度的年均值；
 S_i 为 i 项空气污染物的环境质量标准限值；
 n 为计入空气综合污染指数的污染物项数。

表2 空气综合污染指数分级标准

空气质量状况	清洁	轻污染	中度污染	较重污染	严重污染
综合污染指数 P	$P \leq 1.3$	$1.3 < P \leq 4$	$4 < P \leq 8$	$8 < P \leq 1$	$P > 12$

1.3 分析方法

采用 Daniel 趋势检验方法（又名 Spearman 秩相关系数法）分析曲靖市区空气质量年际变化趋势。公式为：

$$r_s = 1 - \frac{6 \sum_{i=1}^n (x_i - y_i)^2}{n(n^2 - 1)}$$

式中： r_s 为秩相关系数； n 为时间周期数；
 x_i 为年均值从小到大排列的顺序； y_i 为年先后排列顺序。

判断条件见表3。

2 结果与讨论

2.1 监测结果

表3 判断条件表

r_s	$0.9 \leq r_s \leq 1.0$	$0.5 \leq r_s < 0.9$	$-0.5 < r_s < 0.5$	$-0.9 < r_s \leq -0.5$	$-1.0 \leq r_s \leq -0.9$
变化趋势	显著上升	上升趋势不显著	无明显变化趋势	下降趋势不显著	显著下降

表4 曲靖市区环境空气中主要污染物监测结果统计

(mg/Nm^3)

监测年份	曲靖市环境监测站			曲靖市二水厂			全市平均		
	SO_2	NO_2	PM_{10}	SO_2	NO_2	PM_{10}	SO_2	NO_2	PM_{10}
2003	0.057	0.025	0.070	0.064	0.022	0.078	0.060	0.023	0.074
2004	0.070	0.019	0.081	0.097	0.020	0.084	0.083	0.020	0.083
2005	0.050	0.021	0.076	0.080	0.022	0.085	0.065	0.022	0.080
2006	0.058	0.029	0.093	0.066	0.026	0.095	0.062	0.028	0.094
2007	0.054	0.029	0.087	0.075	0.027	0.092	0.065	0.028	0.090
2008	0.040	0.033	0.089	0.065	0.023	0.083	0.052	0.028	0.086
2009	0.042	0.030	0.069	0.053	0.023	0.092	0.047	0.027	0.080
2010	0.043	0.029	0.077	0.052	0.024	0.095	0.047	0.026	0.086
2011	0.035	0.030	0.065	0.035	0.027	0.071	0.035	0.028	0.068
平均	0.050	0.027	0.078	0.065	0.024	0.086	0.058	0.026	0.082

表5 曲靖市区环境空气中主要污染物超标情况统计

污染物	曲靖市环境监测站			曲靖市二水厂			全市平均		
	年均值范围	超标率/%	最大超标倍数	年均值范围	超标率/%	最大超标倍数	年均值范围	超标率/%	最大超标倍数
SO_2	0.035 ~ 0.070	11.1	0.17	0.035 ~ 0.097	66.7	0.62	0.035 ~ 0.083	44.4	0.38
NO_2	0.019 ~ 0.033			0.020 ~ 0.027			0.020 ~ 0.028		
PM_{10}	0.065 ~ 0.093			0.071 ~ 0.095			0.068 ~ 0.094		

表6 曲靖市区各项空气污染物的污染分指数及污染负荷比

污染物	曲靖市环境监测站			曲靖市二水厂			全市平均		
	多年平均 浓度 (C _i)	分指数 (P _i)	污染负荷系 数 (F _i) /%	多年平均 浓度 (C _i)	分指数 (P _i)	污染负荷 系数 (F _i) /%	多年平均 浓度 (C _i)	分指数 (P _i)	污染负荷 系数 (F _i) /%
SO ₂	0.050	0.83	42.6	0.065	1.08	48.2	0.058	0.97	45.9
NO ₂	0.027	0.34	17.4	0.024	0.30	13.4	0.026	0.32	15.2
PM ₁₀	0.078	0.78	40.0	0.086	0.86	38.4	0.082	0.82	38.9
综合污染指数 P		1.95			2.24			2.12	

从表6可以看出：曲靖市区多年平均环境空气综合污染指数为2.12，属于轻污染。SO₂、PM₁₀和NO₂的污染负荷系数分别为45.9%、15.2%和38.9%。说明SO₂对曲靖市区空气质量的影响最大，其次是PM₁₀。市监测站站点的多年平均环境空气综合污染指数小于二水厂的，说明市环境监测站所在区域的环境空气质量好于二水厂所在区域。这主要是因为二水厂所在区域为工业区，受站点周围工业企业的排污影响较明显。另外，市监测站的NO₂多年平均分指数略大于二水厂的，这主要是由于市环境监测站处在商住区，受汽车尾气影响所致。

2.3 多年变化趋势

根据Daniel趋势检验方法公式计算，2003~2011年曲靖市区空气主要污染物年际变化趋势见表7。

表7 曲靖市区空气主要污染物年际变化趋势

污染物	r _s	变化趋势(2003~2011年)
SO ₂	-0.76	下降(趋势不显著)
NO ₂	0.68	上升(趋势不显著)
PM ₁₀	0.02	无明显变化

2003~2011年曲靖市区空气主要污染物年际变化趋势见图1。

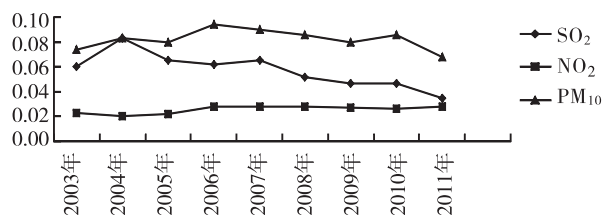


图1 2003~2011年曲靖市区空气主要污染物年际变化趋势

从图1及表7中可以看出：

曲靖市环境空气中主要污染物可吸入颗粒物年平均浓度2003~2006年逐渐上升，2006~2011年呈波浪形逐渐下降，最高值为2006年，根据检验，总体无明显变化趋势。

二氧化硫2003~2004年呈上升趋势，2004~2006年逐渐下降，2007年有所上升，从2007~2011年呈下降趋势，环境空气质量逐年得到改善，根据检验，总体下降但趋势不显著。说明曲靖市区从“十一五”期间开始实施的“禁燃烟煤、清洁能源替代”等措施取得了一定成效。过去几年，曲靖市加大环境治理力度，以污染物总量减排为主线，对影响城市空气环境质量的工业企业采取严格的污染物总量减排计划及减排措施。同时，严格控制大气污染项目环保准入，切实加强对重点排污企业的环境监管，保障节能减排工作取得实效。

二氧化氮2003~2005年变化趋势不明显，2005~2011年呈缓慢上升趋势，根据检验，总体上升但趋势不显著。虽然二氧化氮多年平均浓度均低于GB3095-1996一级标准要求，但其所占污染负荷比逐年提高，从2005年的12.9%上升到2011年的21.9%。可以预见的是，随着人们生活水平的逐步提高，汽车数量将会持续增加，汽车尾气排放二氧化氮等氮氧化物所造成的污染将日益严重。二氧化氮不但会对人体呼吸道产生很大的危害，还会在体内易转化为硝酸、亚硝酸等致癌物质。因此，必须严格执行《中华人民共和国大气污染防治法》第四章防治机动车船排放污染中相关规定及曲靖市政府对城区机动车管理的相关要求，继续开展CNG汽车的改造，减少汽车尾气二氧化氮排放。

2.4 月浓度变化趋势

曲靖市2003~2011年空气主要污染物月浓度变化趋势见图2。

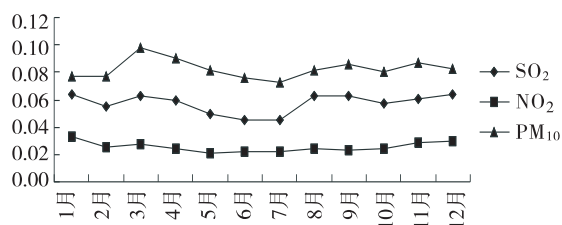


图2 曲靖市2003~2011年空气主要污染物月浓度变化

从图2中可以看出:

氮氧化物浓度随月份变化不明显,可吸入颗粒物及二氧化硫浓度随月份变化明显。

可吸入颗粒物3月、4月浓度偏高,5~9月浓度偏低,1、2、10月至12月居中;二氧化硫浓度2、5、6、7、10月要低些;氮氧化物2、4、5、6、7、8、9月要低些。这主要是和曲靖市的气候变化有关。曲靖市每年5~10月为雨季,10月至来年4月为旱季(冬、春季)。雨季降水量占全年的80%以上,空气中部分污染物会随雨水降落到地面,使得污染物相对其他月份要低些。旱季(冬、春季)日温差大,容易产生逆温形成灰霾天气,不利于大气扩散,所以,污染物浓度要比雨季高些。

3 结论

(1) 2003~2011年曲靖市区主要污染物年均值浓度范围:二氧化硫 $0.035 \sim 0.083 \text{mg}/\text{m}^3$ 、二氧化氮 $0.020 \sim 0.028 \text{mg}/\text{m}^3$ 、可吸入颗粒物 $0.068 \sim 0.094 \text{mg}/\text{m}^3$ 。二氧化硫年均值2004~2007年超过GB3095-1996标准要求,最大超标倍数0.38倍。可吸入颗粒物、二氧化氮年均值达标。

(2) 2003~2011年曲靖市区多年平均环境空

气综合污染指数为2.12,属于轻污染。污染负荷比最大的污染物为二氧化硫。

(3) 2003~2011年,曲靖市区环境空气中二氧化硫综合污染指数总体下降,但趋势不显著;可吸入颗粒物总体无明显变化趋势;二氧化氮总体上升,但趋势不显著。

(4) 受气候影响,曲靖市区夏季和秋季的环境空气质量好于春季和冬季。

(5) 随着曲靖市区能源结构的改变,由燃煤产生的二氧化硫等污染物浓度逐年下降,而随着汽车数量增加,因汽车尾气排放产生的二氧化氮所占污染负荷比会逐渐增加,二氧化氮对环境的影响会越来越明显。

参考文献:

- [1] Englert N. Fine Particles and Human Health — A Review of Epidemiological Studies [J]. Toxicology Letters, 2004, (149): 235-242.
- [2] Baldasano J M, Valera E, Jimenez P. Air Quality Data from Large Cities [J]. The Science of the Total Environment, 2003, (307): 141-165.
- [3] HJ/T193-2005, 环境空气质量自动监测技术规范 [S].

The Development Trend of the Environmental Air Quality in the Urban Center of Qujing City

ZHAO Zhou

(Qujing Municipal Environmental Monitoring Station, Qujing Yunnan 655000)

Abstract: The environmental air quality in the urban center of Qujing City is evaluated by using the comprehensive air pollution index. The results show that the index was 2.12 from 2003 to 2011. The air was lightly polluted. The pollutant with the highest pollution load ratio is SO_2 . During the same period, the comprehensive pollution index of SO_2 is declining slightly in general. There is no obvious change of PM. The index of NO_2 is mildly climbing up. The study of the monthly change show that being influenced by the climate, the environmental air quality in the urban center of Qujing City is better in summer and autumn than the other two seasons.

Key words: environmental air quality; current situation; development trend; Qujing City

便携式 X 荧光光谱仪的实测比对与应用

王立前, 向 峰

(云南省环境监测中心站, 云南昆明 650034)

摘要:通过对不同土壤环境标准物质和留样进行实测比对, 验证了不同品牌的便携式 X 荧光光谱仪在不同样品情况下的工作性能, 然后根据测试结果的准确度、精密度、可比性和仪器的辐射安全性优选出可用的仪器品牌; 并对便携式 X 荧光光谱仪在土壤监测中存在的问题进行了探讨。

关键词: X 荧光光谱仪; 比对; 测试; 评价

中图分类号: X83 **文献标识码:** A **文章编号:** 1673-9655 (2012) 05-0097-05

便携式 X 荧光光谱仪在环境监测中主要用于土壤、沉积物、污泥和固体废物等中重金属元素的快速分析, 属不需样品前处理的非破坏性测试, 能在极短的时间内完成快速分析和现场直接测定。其测试原理是: 试样中被测元素的原子受到来自于 X 射线管的一次 X 射线激发而引起内层电子的跃迁, 同时发射出具有一定能量的 X 射线二次荧光, 利用高性能 (能量分辨率 $< 170\text{eV}$) 的 X 射线硅漂移 SDD 检测器探测试样中被测元素所发出的各种能量的特征 X 射线, 根据检测器输出信号的能量大小和强度来对被测元素进行定性和定量分析。近年来, 随着国家加大对重金属监测能力的建设力度, 体积小、便于携带、操作方便和快捷的便携式 X 荧光光谱仪将陆续采购配备到各级有关环境监测站。但由于此类仪器良莠不齐, 为掌握市场上便携式 X 荧光光谱仪的测试效果, 确保仪器采购质量和用好仪器, 结合云南省“2010 年主要污染物减

排专项资金重金属监测能力建设项目”的招标采购, 组织了相关的实测比对。

1 参加比对测试的仪器品牌及型号

参加比对测试的仪器品牌和型号有: 中国天瑞 EDX P-930 和 Genius9000、德国 Spectro xSORT、英国牛津 X-MET7000、日本 OUR TEX200TX (全反射)、美国 Innovx DELTA、美国 NitonXL2 600 和 XL3t600。为避免有关厂商将比对测试结果用于商业宣传, 在本文中分别采用大写字母 A、B、C、D、E、F、G 不按上述顺序作为各参比仪器的代号。

2 测试内容

2.1 测试样品

为验证仪器是否具有较好的适用性, 测试样品采用了多部门研制的土壤、水系沉积物和污染农田土壤标准物质、标准样品和留样, 样品情况详见表 1。

表 1 测试的国家标物和标样一览表

样品名称	编号	粒度	来源
土壤成分分析标准物质	GBW07421、07426、07428	0.074mm	国家标物中心
水系沉积物成分分析标准物质	GBW07301a、07318	0.074mm	国家标物中心
污染农田土壤标准物质	GBW07428	0.074mm	北京市环境保护监测中心研制
环境土壤标准样品	ESS-3、ESS-4	0.074mm	中国环境监测总站研制

2.2 测试项目

理论上便携式 X 荧光光谱仪可以分析土壤中从 S 到 U 之间的所有元素, 但实际受检出水平的限制, 通常只能测大于 mg/kg 级, 考虑到环境监测中的实际应用, 选择 GB15618-1995 土壤环境

质量标准中规定的铅、砷、镉、汞、铬、铜、镍和锌 8 个项目作为实测比对项目, 其中 As、Cd、Cr、Hg 和 Pb 属国家严控的 5 种重金属。并在测试中利用 FJ428G 多用辐射测量仪对便携式 X 荧光光谱仪的辐射剂量率进行测试。

2.3 测试条件

要求对每种样品重复测定 3 次, 分别报出 3 次

的平均值或实测检出限及相对标准偏差。对采用何种分析模式和样品测试的摆放方式不作限制，允许自行设定管电压、管电流、样品选择和测量时间等测量参数。实测时编号为 A、D 的仪器是将塑料袋装样品直接放在检测窗口上测试；B 仪器是将样品

倒入样品杯置于检测窗口上测试；C 仪器是检测窗口向下抵紧置于地上的塑料袋装样品进行测试，E 仪器是将样品制备在石英平板后置于检测器上测试。

3 比对测试数据 (表 2)

表 2 标准物质和标样测试——仪器比对结果一览表

(mg/kg)

样品编号	仪器编号	测试结果							
		As	Pb	Cr	Cd	Hg	Cu	Zn	Ni
ESS-3	A	12.3	28.7	112	<2.3	<3.7	30.7	87.8	68.7
	B	14.8	31.6	78.6	ND	ND	26	90.8	27.2
	C	ND	40	ND	ND	ND	17	74	31
	D	15.7	33.2	115.4	ND	4.6	29.2	87.4	45.8
	E	20.3	29.5	124	ND	1.8	30.5	89.8	37
	F	16.4	19.2	91.8	<5.1	<5.1	28.9	89.2	34
	标准值	15.9	33.3	98.0	0.044	0.112	29.4	89.3	33.7
GBW07421	A	5.7	14.2	73	<2.3	<3.7	21.3	47.6	59.3
	B	1.6	24.1	79.8	ND	ND	20.2	63.6	16.4
	C	ND	ND	ND	ND	ND	ND	28	12
	D	7.8	21.2	67.3	ND	4.6	18.6	47.2	23.5
	E	7.5	18.9	60.9	ND	1.6	22.3	44.9	30.9
	F	7.5	9.8	61.6	<8.1	<5.1	22.6	53	16.3
	标准值	9.4	19	62	0.22	0.015	17	45	23
GBW07426	A	9.4	15.9	74.7	<2.3	<3.8	29.9	79.4	64.3
	B	5.5	24.6	63.5	ND	ND	23.1	90.1	18.7
	C	ND	14	ND	27	ND	19	53	23
	D	6.8	23.3	79.9	0.7	2.9	28.1	78	47.2
	E	13.3	16.8	65.8	ND	ND	28.3	76.4	30.9
	F	11.3	9.6	58.5	<6.7	<5.1	11.8	1.3	38.1
	标准值	12.2	19	59	0.15	0.021	29	78	32
GBW07318	A	15.8	61.2	204.5	<2.5	<4.1	62.3	178.3	112.6
	B	23.4	53.8	116.5	ND	ND	54.4	177.4	82.7
	C	ND	69	121	ND	ND	27	109	58
	D	20.4	62.8	208	ND	4.2	71.2	168.6	92.8
	E	18.8	60.4	238.7	ND	1.5	66.5	179.1	78
	F	10.4	55	224.2	<3.0	<5.1	78.5	160.3	89.3
	标准值	18	66	243	0.2	0.037	66	165	87
GBW08303	A	8.6	79.8	76.3	<2.3	<4.0	94.3	249.3	52.5
	B	3.14	72.6	79	ND	ND	95.9	278.2	18.4
	C	ND	67	ND	ND	ND	77	165	ND
	D	13	74	107.3	ND	6.0	108.9	255.8	35.8
	E	10.3	84.5	124.8	ND	4.5	105.4	260.1	39.8
	F	4.7	67	83.1	<7.4	<5.1	119.2	232.8	42.8
	标准值	10.6	73	112	1.20	2.15	120	519	40
GBW07428	G	16.4	37.7	72.6	0.1	ND	36.9	95.8	31.7
	标准值	6.5	31	70	0.2	0.09	27.4	96	33
GBW07301a	G	10.7	42.6	124.7	0.1	0.1	37.4	80.9	46.0
	标准值	2.7	31	128	0.11	0.03	28	90	56
ESS-4	G	ND	28.3	83.1	ND	26.1	116	27	113
	标准值	11.4	22.6	70.4	0.083	0.021	26.3	69.1	32.8

4 比对测试结果评价

4.1 准确度评价

依据《全国土壤污染状况调查质量保证技术规范》，准确度的合格与否按测定值与标准值的对

数差 ($\Delta \lg C$) 进行判定。如 A 仪器对 ESS-3 土壤标样中 As 的测试均值是 12.3mg/kg, 该标样的标准值为: 15.9mg/kg, 则:

$$\Delta \lg C (GBW) = | \lg \bar{C}_i - \lg C_s |, \text{ 计算: } \Delta \lg C$$

(GBW) = | 1.090 - 1.201 | = 0.111。

式中： \bar{C}_i 为土壤标物（标样）元素的测试均值； C_s 为标物（标样）元素的标准值。

根据《全国土壤污染状况调查质量保证技术规范》表 8 “含量范围 > 3 倍检出限且 < 1% 时的 $\Delta \lg C$ 应 ≤ 0.10 ” 的规定，可判定 As 的准确度测试

结果为不合格。对标物（标样）的仪器测试比对结果合格率统计评价见表 3。各元素的平均测试效果排序是：Zn > Pb > Cr > Ni > Cu > As > Cd 和 Hg，合格率 0.0% ~ 72.9%；各仪器准确度的高低排序是：E > D > F > A > B > G > C，合格率为 12.5% ~ 67.5%。

表 3 仪器测试比对结果合格率统计评价表 (%)

仪器代码	A	B	C	D	E	F	G	元素总合格率
As	40.0	20.0	0.0	80.0	80.0	60.0	0.0	40.0
Pb	80.0	80.0	60.0	100.0	100.0	40.0	50.0	72.9
Cr	80.0	40.0	0.0	80.0	100.0	80.0	100.0	68.6
Cd	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Hg	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Cu	100.0	100.0	0.0	100.0	80.0	60.0	0.0	62.9
Zn	100.0	80.0	20.0	100.0	100.0	80.0	75.0	79.3
Ni	0.0	40.0	20.0	60.0	80.0	80.0	75.0	50.7
仪器总合格率	50.0	45.0	12.5	65.0	67.5	50.0	37.5	46.8

4.3 精密度评价

参考土壤环境监测技术规范（HJ/T166 - 2004）表 13 - 2 规定，制定土壤重复测试 3 次时的最大允许相对标准偏差（见表 4），并按表 4 对所测样品的精密度进行评价统计，其中 Hg 和 Cd 均因未检出不参评。各元素测试精密度平均合格率的排序是：Pb > Cu 和 As > Zn > Ni > Cr，合格率为 48.6% ~ 88.6%；各仪器精密度的高低排序是：A > B > F > D 和 E > C > G，合

格率为 33.3% ~ 100.0%。评价统计结果详见表 5。

表 4 重复三次测定时的最大允许相对标准偏差

含量范围/mg · kg ⁻¹	最大允许相对偏差/%
> 100	±5
10 ~ 100	±10
1.0 ~ 10	±20
0.1 ~ 1.0	±25
< 0.1	±30

表 5 样品测试精密度的评价统计表

仪器代码	A	B	C	D	E	F	G	元素总合格率
As	100.0	100.0	0.0	100.0	100.0	100.0	40.0	77.1
Pb	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	20.0	88.6
Cr	100.0	100.0	0.0	40.0	40.0	0.0	0.0	40.0
Cu	100.0	100.0	80.0	60.0	60.0	80.0	60.0	77.1
Zn	100.0	100.0	60.0	60.0	60.0	100.0	40.0	74.3
Ni	100.0	100.0	80.0	0.0	0.0	20.0	40.0	48.6
仪器总合格率	100.0	100.0	53.3	60.0	60.0	66.7	33.3	67.6

4.4 仪器产生的辐射剂量率检测评价

为消除检测人员对辐射的疑虑心理和便于做好辐射防护，利用 FJ428G 多用辐射测量仪对样品测试时的手持式 X 荧光光谱仪的辐射剂量率进行了检测。该仪器能量响应 10keV ~ 10MeV，测量取值为 10s，连续测 2 ~ 4 次；测试房间为钢混结构，室内环境辐射本底 0.07 ~ 0.08 μGr/h，测量点位如图 1 所示。据日本地震引发核事故以来我国的监测结果表明，31 个省会城市的原野的环境辐射

空气吸收剂量率参考本底范围为 0.04 μGr/h ~ 0.30 μGr/h。仪器测试现场检测结果表明：A、D、E、F、G 测试时的辐射吸收剂量率属于比较安全的水平；B 仪器虽超过我国辐射防护标准规定的公众受照剂量的控制限，但尚未超过 GBZ 115 - 2002 《X 射线衍射仪和荧光分析仪卫生防护标准的规定》2.5 μGr/h 的职业受照剂量限值；C 仪器则超过了 2.5 μGr/h 的职业受照剂量限值，属于不安全仪器。所有仪器当测试扳机（开关）关闭后均为

安全状态。各 X 荧光光谱仪的辐射剂量率检测结果详见表 6。

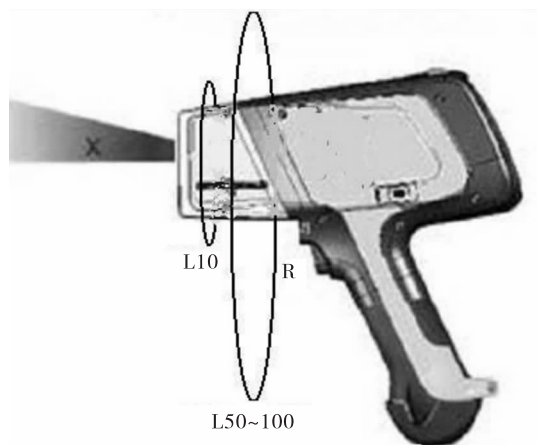


图1 测量点位

表 6 便携式 X 荧光光谱仪的辐射剂量率检测结果表 ($\mu\text{Gr/h}$)

仪器编号	关闭测试开关后 X 射线发射窗孔	把手处	L10cm 处	50cm 处
A	0.11	0.07 ~ 0.10	0.10 ~ 0.11	0.09
B	0.09	0.85 ~ 2.10	0.36 ~ 2.4	0.6 ~ 1.1
C	0.13 ~ 0.28	3.07 ~ 3.28	2.85 ~ 4.60	0.75 ~ 1.3
D	0.08 ~ 0.13	0.08 ~ 0.09	0.08 ~ 0.14	0.14
E	0.08	0.38 ~ 0.42	0.59 ~ 0.61	0.10 ~ 0.47
F	0.06 ~ 0.27	0.13 ~ 0.25	0.16 ~ 0.37	0.09 ~ 0.24
G	不能测 (样品内置式)	与背景值相当		

5 应用注意

5.1 辐射安全

辐射剂量与辐射源的距离的平方成反比，因此，当仪器快门打开时，应保证手和身体的各个部位远离仪器的前端，使人体所受的辐射量减至最小。鉴于在样品测试工作状态下 X 射线发射窗孔的剂量率高达 $130\mu\text{Gr/h} \sim 150\mu\text{Gr/h}$ ，有的仪器无一触式“扳机”或离样自动关闭 X 射线的保护功能，为确保人员安全，在测量开始后，严禁有意或无意将仪器的 X 射线发射窗对准人体。测试中采用测试架既可屏蔽辐射。

5.2 必须熟悉和掌握仪器特性

理论上 XRF 法能测 S—U 的元素，不少便携式仪器宣称标准分析范围超过 25 种元素，但作为使用者必须清醒认识到能测不等于能测出和能测准，在土壤的常规重金属污染现场调查中，能测出且与实验室结果可比的常见重金属元素是：Pb、Cu、Zn、As、Ni、Cr 和 Mn、V 等，对于土壤中的 Se、Hg 和 Cd，该仪器均不能有效检出，除非是严重污染土，有害元素丰度在 10mg/kg 以上。由于仪器

的检出限具有不确定性，通常是与测量误差、测量时间和样品基体有关，实际的检出限可通过重复测定 7 次，取其 3 倍的标准偏差获得。应注意测量误差与样品密度和测量时间还有很大关系，测量时间越长，测量结果误差越小。有的元素受样品基质和测量模式的影响也难以测准，对某高铅、高砷土样的测试结果表明，在环境模式下仪器的响应值普遍高于实验室的测值，原因可能是样品中的元素含量超过了仪器刻度的线性范围。与标准方法相比，如果测量的相对误差 $< 20\%$ ，定量测量结果是可以被接受的；但如果相对误差超过 20% ，只能作为定性或半定量测量结果。

5.3 正确设置和使用仪器

仪器使用前进行触摸屏校正和系统自检，在进行系统自检时应远离强电磁场环境，与电脑显示器、硬盘、移动电话距离至少 $> 0.7\text{m}$ 。并用参考样检查验证仪器是否工作正常，若测量结果超出了范围，则需要对仪器重新校准后再次测量。模式一般情况下设定为土壤模式和 ppm (mg/kg) 单位，但砂石较多时，应选用矿石模式进行对照检测。在复杂现场测试时可先用不同测量范围、测量模式对调查区土壤随机测试几个点，然后进一步确定仪器量程、测量模式和测量时间。测试多个元素时，为获得更为准确的结果，可以通过设置滤波片来提高测试的精准度，比如针对 Cr、V 和 Ti 可选用低滤波片。如果测量偏差大，可以通过延长测量时间来降低随机误差。每增加四倍的测量时间，误差会降低一倍，因此对低含量元素需要适当延长测试时间在 90s 以上。初次测试时，应注意观察仪器测试过程中元素含量的波动范围，当波动范围很小时（通常按误差降到测量结果 $1/5$ 以下来掌握）停止测试，记下时间，并以此来确定测试时间和提高效率。

现场检测还要注意清洁，样品、手指印、灰尘和油渍等都有可能对测试数据偏差加大。所以每次测量完，均应检查仪器前端和测量窗口是否有污染，并用软布或软纸擦去污物。

5.4 如何提高现场快速筛分监测结果的准确性和可比性

现场检测属于一种定性的快速筛分手段，现场测量数据与实验室得到的测量数据有很大出入都是正常的。首先现场样品与实验室样品并不是很有同质性，数据不可比原因是源于对样品的差别处理。仪器在现场土壤检测仪系表层几毫米厚的样品，样品为粒径大、质地疏松、含水和不均匀的样品；而实验

室检测样采样深度达 200mm 厚, 系多点采集加工制备至粒径细小和不含水的实验室分析样, 样品的测试状态较为均匀和紧密。其次在水的淋容作用下, 表层土的多数重金属含量较低, 加之密度小和含水的稀释作用, 较实验室测试结果要低得多。因此土壤现场快速检测时, 不能只测土壤表层, 而应通过设置平均, 在样品剖面移动多点测量获取平均值, 或将每个测点 200mm 深的剖面样混匀后测定。若要获得与实验室可比的精确测试结果, 最好是用与实验室完全一致的分析试样在测试架使用样杯来测试。

5.5 必要时应对仪器进行校正

由于样品的基体不同, 各厂家采用的计算软件对 X 射线强度进行校正并换算处理成分析元素含量的方式不同, 经验系数法、基本参数法和校准曲线法各种测量模式间存在差异; 仪器厂商提供的参考校准标样对特殊样品可能缺乏针对性。当特殊地区样品与实验室测试数据差异很大时, 可针对性地设置校正系数, 使测量该地区样品有着更好的准确度。具体做法是对该地区已知元素含量的不少于 5 个试样, 且关注的元素在含量上一定要有梯度, 使用“工厂模式”分别测量后, 利用最小二乘法公式进行回归计算, 得到校正方程 $y = kx + b$, 然后将 k 和 b 的值分别填入校正系数中的斜率和截距来设置仪器的校正系数。对不熟悉仪器和未能设置的仪器, 可利用该方程或修正因子对测试数据进行修正。

6 结论

(1) 各仪器准确度的高低排序是: $E > D > F > A > B > G > C$, 其中 E 、 D 、 A 和 F 的数据合格率均 $\geq 50\%$, 有的仪器测不准的原因是缺少土壤测量模式和刻度不准; 对各元素的定量测试的效果排序是: $Zn > Pb > Cr > Ni > Cu > As > Cd$ 和 Hg ; 仪器精

密度的高低排序是: $A > B > F > D$ 和 $E > C > G$, 对各元素测试精密度合格率的排序是: $Pb > Cu$ 和 $As > Zn > Ni > Cr$; 各仪器辐射剂量率的安全性排序是: $G > A > D > F > E > B > C$, 其中 C 仪器属于不安全仪器; 综合上述测试比对结果, 比选出 E 仪器 and D 仪器作为拟购仪器。

(2) D 和 E 仪器采用测试架测试时, Pb 、 Cu 和 Zn 的土壤标物测试合格率均达到了 100% , Cr 合格率分别达到了 80% 和 100% , As 合格率均达到了 80% , Ni 合格率分别达到了 60% 和 80% 。对一般土壤中这 6 个元素的测试, 其定量准确度达到了标准分析方法的测试水平。由于标物和一般土壤中的汞、镉和硒的浓度水平远低于便携式 XRF 的检出限, 因此 Cd 和 Hg 均未能定量检出。

(3) 造成仪器准确度不好的主要原因是: 仪器未使用或较少使用含量数据可靠或经过验证的标准试料来建立测量模式, 参考标准与分析试样的组成不太一致, 检测元素含量超出了参考标准刻度的范围, 仪器的漂移导致了校准曲线的位移, 以及共存元素的影响和缺少有效的校正方法等。X 射线荧光光谱定量分析作为一种相对分析技术, 需要通过测量参考标准系列和未知试料的 X 射线强度并加以比较来进行定量分析。必要时在检测开始之前用含量数据可靠、与分析试样组成相当和待测元素含量相近的参考试料对仪器进行校正, 也可在仪器商技术支持人员的帮助下自建立针对特殊土壤或固体废物测量模式。

(4) 造成精密度不好的主要原因是: 测量时间、仪器检测器计数的统计涨落、背景、试料的基质、均匀性和表面缺陷、仪器的稳定性和计数损失等。

Testing, Comparison and Application of Portable X – Ray Fluorescence Spectrometer

WANG Li – qian, XIANG Feng

(Yunnan Provincial Environmental Monitoring Center, Kunming Yunnan 650034 China)

Abstract: The working performance of different brands of the portable X – ray fluorescence spectrometer is testified through testing and comparison of the reference material and the reserved sample under different soil environments. The workable equipment of the brand is selected based on the accuracy, precision, comparability and radiation safety through the testing. The issues related to using the portable X – ray fluorescence spectrometer in soil monitoring is also discussed in this article.

Key words: X – ray fluorescence spectrometer; comparison; testing; evaluation

昆明市温室气体自动监测初探

向峰, 谢海涛, 杨良

(云南省环境监测中心站, 云南昆明 650034)

摘要:报道了昆明市开展温室气体自动监测试点以来的温室气体浓度变化情况, 采用了2009年和2010年昆明市二氧化碳(CO₂)、甲烷(CH₄)和氧化亚氮(N₂O)的小时、日、月和年平均数据, 通过对日、月和年内变化的初步分析, 对昆明市三种温室气体的浓度变化进行了初步讨论。

关键词:温室气体; 浓度变化; 初步讨论; 昆明

中图分类号: X83 **文献标识码:** A **文章编号:** 1673-9655 (2012) 05-0102-04

温室气体(Greenhouse Gases, GHGs)或称温室效应气体, 是指大气中促成温室效应的气体成分。自然温室气体包括水汽(H₂O), 水汽所产生的温室效应大约占整体温室效应的60%~70%, 其次是二氧化碳(CO₂), 大约占26%, 其他还有臭氧(O₃)、甲烷(CH₄)、氧化亚氮(又称笑气, N₂O)、以及人造温室气体氯氟碳化物(CFCs)、全氟碳化物(PFCs)、氢氟碳化物(HFCs), 含氯氟烃(HCFCs)及六氟化硫(SF₆)等。根据目前多数科学家的研究结果, 近年来引人注意的反常全球气温快速上升, 主要是由于人为作用, 使大气中温室气体的浓度急剧上升所导致的。温室气体的增加, 加强了温室效应, 是造成全球暖化的主要原因, 已成为世界各国的基本共识^[1]。

因为温室气体排放是和人类活动密切相关的, 城市中的汽车尾气、工厂燃烧矿物燃料是温室气体的主要来源, 城市作为温室气体的排放源, 同时城市温室气体的排放也影响着局部小气候, 影响生态环境, 因此成为了研究温室气体的关注重点^[2]。在2008年国内虽已有一些科研部门在城市中设立的以科研为目的的观测站点, 但在城市连续长期监测温室气体的只有中国科学院大气物理研究所。云南省环境监测中心站参考《京都议定书》中提出的六类温室气体, 选取了二氧化碳(CO₂)、甲烷(CH₄)、和氧化亚氮(N₂O)开展长期连续自动监测, 这在内地环保系统中尚属首次^[3]。

1 材料与方法

1.1 监测仪器

(1) 日本堀场制作所(HORIBA)生产的自动监测系统, 主要包含二氧化碳(CO₂)、甲烷

(CH₄)和氧化亚氮(N₂O) (型号: VIA-510; APHA-370; GA-360E);

(2) 青岛崂山电子仪器总厂集成的套装产品, 包含数据采集系统和工控机(型号: Advantech IPC-510);

(3) 山东赛克赛斯氢能源公司生产的氢气发生器, 主机及连接管路(型号: QL-300)。

1.2 监测方法

(1) 二氧化碳(CO₂)和氧化亚氮(N₂O)采用非分散红外吸收法(NDIR), 每3s监测1个数据。

(2) 甲烷(CH₄)采用氢火焰离子法(FID), 每7s监测1个数据。

1.3 数据采集频率与有效性

(1) 数据采集系统自动将所采集到的数据按照1min、3min、30min、1h和24h进行算术平均并自动存储, 统计分析较方便。

(2) 数据有效值规定: 在仪器零/跨校准过程中产生的数据不参与统计; 对于仪器在零/跨漂移检查过程中当漂移指标不满足要求时, 该次检查期间中产生的数据计为无效数据, 不参与统计; 遇临时停电时, 在仪器恢复供电到完成预热期间产生的数据不参与统计^[3]。

2 结果与讨论

根据HJ/T 193-2005《环境空气质量自动监测技术规范》中数据有效值规定, 对于气态污染物, 每日不少于18个有效小时平均值, 取其算术平均值为有效日均值, 每月不少于21个有效日均值的算术平均值为有效月均值, 每年不少于12个有效月均值的算术平均值为有效年均值。为满足本次文中探讨题目的需要, 共获取了2a中有效小时

均值 14278 个, 数据捕获率为 81.5%。有效日均值数据 649 个, 数据捕获率为 88.9%^[4]。

2.1 昆明大气中温室气体浓度的日、月和年变化及讨论

选取昆明市主要温室气体 2009 和 2010 年度小时浓度均值和日均值参与讨论, 对两年的相同小时的小时均值做算术平均处理, 并采取两两比较的方式得到日变化图; 对两年的相同日期的日均值做算术平均处理, 并采取两两比较的方式得到月变化图; 对两年的相同月份的月均值做算术平均处理, 并采取两两比较的方式得到年变化图。

2.1.1 昆明大气中温室气体浓度的日、月和年变化图

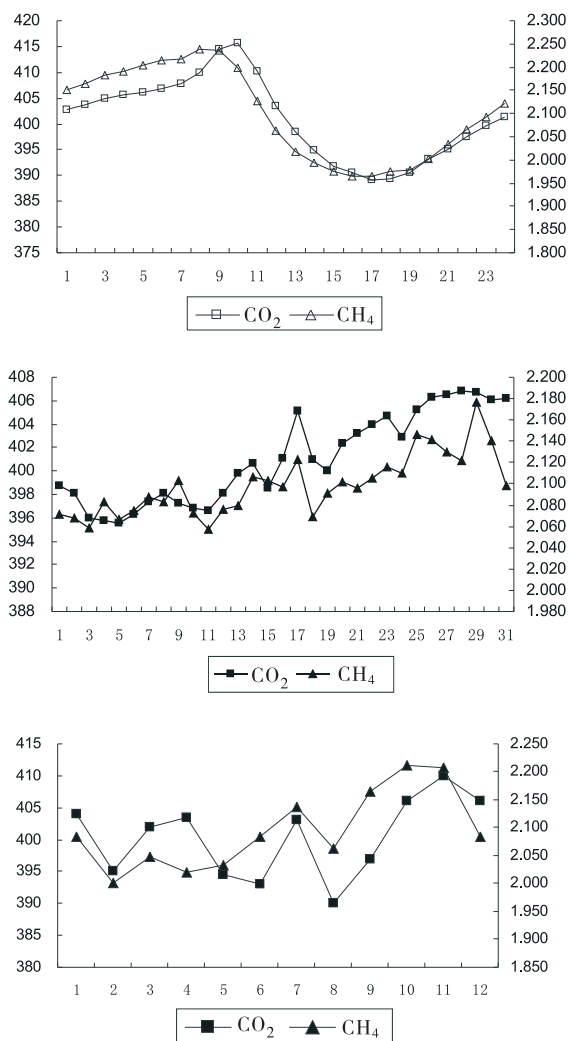


图1 昆明大气浓度的CO₂和CH₄的日、月和年变化(浓度ppm)

2.1.2 讨论

根据现有的调查研究资料, CO₂ 在城市大气中的主要排放源为工业生产和汽车尾气排放^[4], CH₄ 在城市大气中的主要排放源为工业生产、汽车尾气

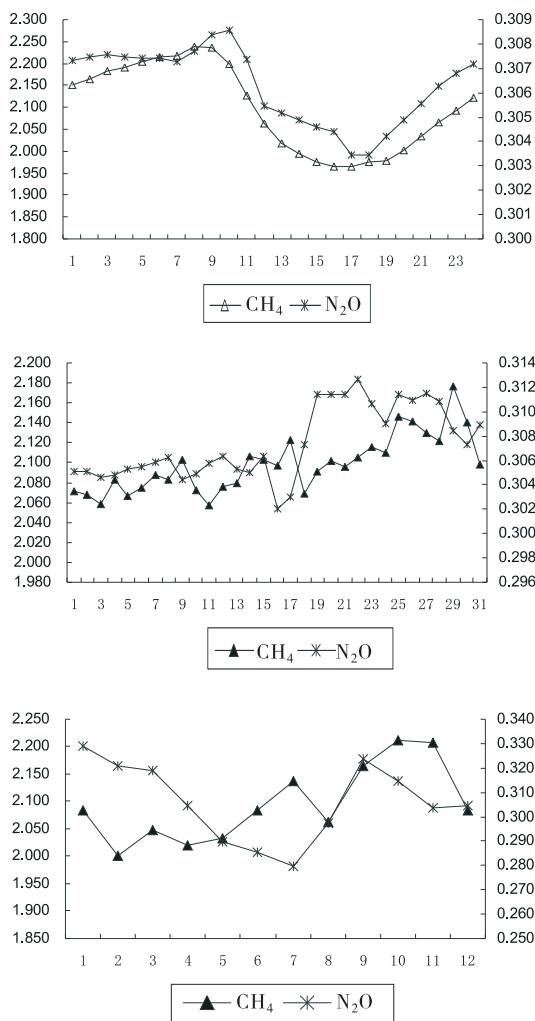


图2 昆明大气浓度的CH₄和N₂O的日、月和年变化(浓度ppm)

排放和城市大气甲烷生物源(污水处理厂、生活垃圾堆放、污水管网等), N₂O 城市大气中的主要排放源为土壤中氮的硝化和反硝化过程, 化石燃料和生物质燃料燃烧以及己二酸和硝酸生产^[5-6]。

通过图1的比较分析, CO₂和CH₄的日变化趋势基本一致, 说明城市中两种气体在一天之内的源和汇的变化基本一致, 一天内出现明显的两个峰值和一个谷值, 在城市中人类的生产、生活和气象条件的共同作用下, 出现明显的变化趋势; 月内的变化基本类似, 有一个月初向月末逐渐上升的现象, 出现不同的峰谷变化可能与月内的气象条件对不同温室气体的稀释和扩散不同而产生差异; 消除了一些短时的影响后, 城市中两种气体在年内的变化上基本一致。

通过图2的比较分析, CH₄和N₂O的日变化趋势基本一致, 说明城市中两种气体在一天之内的源和汇的变化基本一致, 一天内出现明显的两个峰值

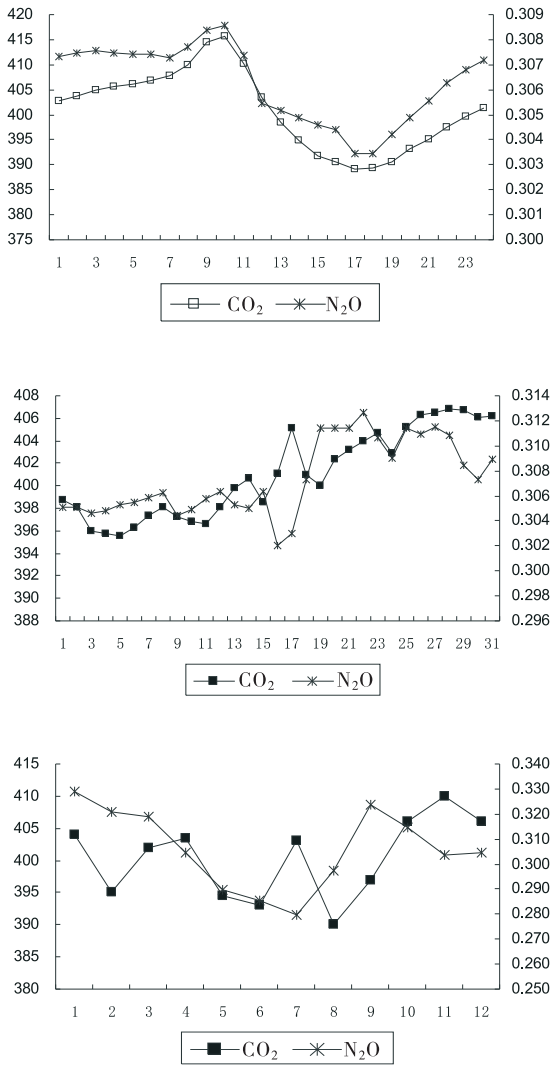


图3 昆明大气浓度的CO₂和N₂O的日、月和年变化(浓度ppm)

和一个谷值,在城市中人类的生产、生活、气象条件和微生物的共同作用下,出现基本相同的变化趋势;但由于城市中CH₄和N₂O的源和汇有着更为不同的作用方式,因此,在月内的变化趋势上不明显,有着更复杂的变化,相互之间的关联度也明显下降;在消除了一些短时的影响后,由于两种气体在产生和消耗的机理上明显不同,故城市中两种气体在年内的变化上避免不了出现不同变化趋势。

通过图3的比较分析,CO₂和N₂O的日变化趋势也是出现一个基本相同的变化趋势,说明城市中两种气体在一天之内的源和汇的变化基本一致,一天内出现明显的两个峰值和一个谷值,在城市中人类的生产、生活和气象条件的共同作用下,出现明显的变化趋势;但由于城市中CO₂和N₂O的源和汇有着更为不同的作用方式,相互之间的关联度也明显下降,因而从图上可以看出明显不同的月内

和年内变化趋势,其所产生的不同的变化趋势还有待进一步探索。

2.2 昆明市和韩国 Peninsula 大气背景点

2009 和 2010 年三种温室气体年均浓度比较^[7-8]

表1 昆明市城市自动监测站和韩国 Peninsula 大气背景点三种温室气体 2009 和 2010 年年均浓度表

GHGs	Point	CO ₂	CH ₄	N ₂ O
Average concentrations in 2009 (ppm)	Kunming	395.5	2.063	0.3024
	Peninsula	392.5	1.906	0.3239
Average concentrations in 2010 (ppm)	Kunming	405.2	2.127	0.3095
	Peninsula	394.5	1.914	0.3252

对昆明市和韩国 Peninsula 大气背景点 CO₂、CH₄和 N₂O 三种气体的年均值进行比较,从表1中明显看出,与相对孤立、受人类日常活动影响相对较小的大气背景点比较,昆明市三种气体的年均浓度值的增加更为明显,从另一个角度充分说明,城市中的人类活动对这三种温室气体浓度上升的贡献更明显。

3 存在问题与展望

(1) 通过三种温室气体间日、月和年变化的两两比较,从图中可以看出,这种分析方法能够较好的揭示出昆明市大气中的温室气体浓度的日、月和年变化趋势;也明显发现 CO₂、CH₄和 N₂O 在产生和消耗的机理上不同,而产生在月内和年内的变化趋势不同,其中所存在的差异,指明了下一步的研究方向。

(2) 通过昆明市和韩国 Peninsula 大气背景点 2009 和 2010 年三种温室气体年均浓度比较,进一步验证了人类活动对温室气体变化的明显影响。说明了昆明城市温室气体变化的趋势,也指明了城市人类活动是全球温室气体减排中的一个重要内容。

(3) 由于昆明开展城市温室气体自动监测时间不长,没有更多的历史资料可以查询,在温室气体浓度变化趋势原因分析上还比较浅,也未能进行多年度变化趋势的分析说明,希望随技术手段的提高和长时间的监测,通过深入调查研究找到与昆明城市温室气体变化更多相关的源和汇,通过分析更加清晰地看出昆明城市温室气体变化的趋势。

参考文献:

[1] 维基百科编者. 温室气体 [Z]. 维基百科, 2010 (2010-11-12) [2011-04-26].
 [2] 马佳. 北京科技报 [N]. 2010-3-8.
 [3] 重庆市环境监测中心站. 臭氧、灰霾、温室气体监测试点工作阶段总结会议材料汇编 [M]. 2009.

- [4] HJ/T 193 - 2005, 环境空气质量自动监测技术规范 [S].
- [5] 刘强, 王跃思, 王明星. 北京地区大气主要温室气体的季节变化 [J]. 地球科学进展, 2004, 19 (5): 817 - 823.
- [6] 王长科, 王跃思, 郑循华, 等. 北京城市大气 N₂O 浓度及其变化 [J]. 中国环境科学, 2003, 23 (5): 557 - 560.
- [7] Alberth Christian Nahas, SUDA Kazuto. Asian GAW Greenhouse Gases Newsletter (Z). Volume No. 1, December, 2010.
- [8] Han - Cheol Lim. GHGs Monitoring Activities of Korea Global Atmosphere Watch Center in 2010 [Z]. KMA KGAWC. 2011.

A Research on Automatic Monitoring of Green House Gas in Kunming Municipality

XIANG Feng, XIE Hai - tao, YANG Liang

(Yunnan Provincial Environmental Monitoring Center, Kunming Yunnan 650034 China)

Abstract: The change of the concentration of the green house gas is depicted since the pilot work has started in Kunming City to automatically monitor the green house gas. Based on the average hourly, daily, monthly and yearly data of CO₂, CH₄ and N₂O in Kunming, it is discussed how the concentration of the three gases change after the analysis of their daily, monthly and yearly change.

Key words: green house gas; change of concentration; preliminary discussion; Kunming

(上接第 73 页)

The Health Risk Assessment of the Water Environment in Dalian Municipality

WEI Jin - bo, ZHENG Huai - jun, LIU Xin

(School of Urban and Environmental Science, Liaoning Normal University, Dalian Liaoning 116029 China)

Abstract: The model of health risk assessment proposed by United States Environmental Protection Agency is applied to assess the domestic drinking water environment in Dalian for the past five years. The potential health risk of the pollutant in the water is discussed. The maximum allowed level ($5.0 \times 10^{-5} \text{ a}^{-1}$) that is recommended by ICRP is referred to. The results show that the Cr + 6 is the main chemical carcinogen, and the health risk is above the maximum allowed level recommended by ICRP. In non - carcinogens, only the risk of the fluoride goes beyond the standards. The health risk of carcinogens is significantly higher than that of non - carcinogen. Thus, more attention should be paid to Cr + 6 in the water treatment.

Key words: water environment; health risk; assessment; Dalian Municipality

地表水自动监测中电极法测定氨氮方法确认

陆锦标

(启东市环境监测站, 江苏 启东 226200)

摘要: 为了对地表水自动监测中电极法测定氨氮进行方法确认, 采用性能试验、方法比对、使用标准物质测量的方法对该方法进行了验证。结果表明重复性误差、零点漂移、量程漂移、最低检出限、线性相关系数满足要求, 和纳氏试剂分光光度法无显著差异, 经氨氮有证标准样品测试验证, 该方法无明显的系统误差。

关键词: 氨氮; 电极法; 方法确认

中图分类号: X83 **文献标识码:** A **文章编号:** 1673-9655 (2012) 05-0106-03

实施水质自动监测, 可以实现水质的实时连续监测和远程监控, 在水质变化趋势分析、水污染预警、预报等方面发挥了重要作用。氨气敏电极法测定氨氮具有响应时间快速、测试量程广、抗干扰能力强、可实现连续测试等优点, 因此电极法更加适用于在线测试分析。为验证水质自动监测数据的准确性、可靠性和可比性, 按文献 [1]、[2] 要求, 对启东汇龙地面水厂水质自动监测系统中电极法测定氨氮进行方法确认。

1 方法确认技术的选择

文献 [1] 5.4.2 条款指出“在引入检测或校准之前, 实验室应证实能够正确地运用这些标准方法”, 文献 [2] 5.3.2 条款指出“实验室应确认能否正确使用所选用的新方法”。因此, 必须对新开展的电极法测定氨氮进行方法确认。文献 [1] 5.4.5.2 注 2 对于方法确认的技术作了规定, 据此, 本次方法确认试验采用对氨气敏电极加入法测定氨氮进行性能试验、与纳氏试剂分光光度法 [3] 进行方法比对、氨氮有证标准样品测试验证 3 种技术手段^[4], 以《氨氮水质自动分析仪技术要求》HJ/T101-2003 (简称《技术要求》)、《江苏省环境水质(地表水)自动监测预警系统验收办法(试行)》(简称《验收办法》)要求为依据, 对方法试验结果进行判定。

2 试验

2.1 主要分析仪器、试验试剂和试验条件 (表 1)

表 1 氨气敏电极加入法方法确认主要仪器、试验试剂和试验条件

	纳氏试剂分光光度法	氨气敏电极加入法
主要仪器	723 分光光度计 (上海某分析仪器厂)	JAWA-1005 型氨氮自动水质分析仪
主要试剂	无氨水、纳氏试剂、酒石酸钾钠、硫代硫酸钠等	无氨水、量程校正液、电极法氨氮标准液等
试验条件	室温 21℃, 波长 nm, 20mm 比色皿	室温 22℃, 温度变化幅度 ± 2℃, 相对湿度 (65 ± 9)%

2.2 试验仪器的准备和校准

2.2.1 氨氮自动水质分析仪的准备

检查电极液、电极膜, 如超过说明书更换时限, 则予以更换; 如电极沾污, 采用洗涤剂、0.01mol/L 的盐酸洗涤后, 用流水充分洗净; 如需更换新电极, 则预先将电极浸入水中浸泡过夜后, 将电极电线的 BNC 接头接入电极信号放大板, 接通电源将氨氮自动水质分析仪预热 30min 以上。

2.2.2 分光光度计的准备

检查分光光度计是否在检定有效期内, 为使分光光度计处于良好的工作状态, 试验前对分光光度计进行了光源强度调节和灵敏度检查^[5]。

2.2.3 氨氮自动水质分析仪的校准

按仪器说明书的方法, 用标准液 1 (低浓度 N = 1.4mg/L) 和标准液 2 (高浓度 N = 5.6mg/L) 交替进行校准, 直到测定核查样时测定值与已知核查样浓度值的误差在 ± 5% 以内, 说明仪器工作状态正常。如核查值误差超出 ± 5%, 应对仪器进行清洗、更换试剂、电极维护等相应的维护和维修。

2.2.4 分光光度计的校准

比对实验前用标准光谱法进行波长校准, 用碱性重铬酸钾标准溶液进行吸光度校准。

3 方法确认试验结果

3.1 氨气敏电极加入法测定氨氮性能试验结果

收稿日期: 2012-02-07

作者简介: 陆锦标 (1965-), 男, 江苏启东人。大专学历, 工程师, 现从事环境监测工作。

3.1.1 重复性误差

在表1测定条件下,测定零点校准液6次,各次测定值作为零值。测定已知浓度氨氮校准液6

次,以各次测量值扣除零值后计算测量值,6次平行测定RSD为2.9%,满足《技术要求》±5%要求。

表2 重复性误差测定结果

测定值/mg·L ⁻¹						平均值 /mg·L ⁻¹	测试液浓度 /mg·L ⁻¹	SD /mg·L ⁻¹	相对误差 /%	RSD /%
1	2	3	4	5	6					
1.35	1.40	1.42	1.43	1.44	1.47	1.42	1.40	0.041	1.4	2.9

3.1.2 零点漂移、量程漂移

零点漂移采用零点校准液(无氨水)连续测定24h,以最初3次测定值的平均值作为初期零值,计算最大变化幅度相对于量程值的百分率。量程漂移采用3.00 mg/L的校准液,于量

程试验前后分别测试3次,计算平均值,由减去零点漂移成分后的变化幅度,求出相对于量程值的百分率。由表3可知,零点漂移值为1.7%,量程漂移值为2.3%,均满足《技术要求》±5%要求。

表3 零点、量程漂移测定结果

零点漂移实验/mg·L ⁻¹			量程漂移实验前/mg·L ⁻¹			量程漂移实验后/mg·L ⁻¹			量程漂移		
初期零值	变化幅度	/%	1	2	3	平均值	1	2	3	平均值	/%
0.07	0.05	1.7	3.01	3.03	3.02	3.02	3.12	3.14	3.16	3.14	2.3

3.1.3 最低检出限

按《验收方法》要求,以仪器3倍检出限浓度配制标准溶液,测定6次,计算仪器测试实际获得的检出限:

$$DL = \frac{k}{b} \times S_b$$

式中:k为常数,取3;b为校准曲线斜率0.970。

计算得检出限DL为0.05 mg/L,达到仪器说明书要求。

表4 最低检出限测量结果 (mg/L)

测定值						平均值	测试液 浓度	Sb	DL
1	2	3	4	5	6				
0.14	0.15	0.17	0.17	0.18	0.18	0.17	0.14	0.015	0.05

3.1.4 相关系数

按仪器测量范围均匀选择6个浓度的标准溶液,按样品方式进行测试,计算相关系数为0.9997(见表

5),满足《验收办法》r≥0.9990要求。

表5 线性检查测定结果 (mg/L)

测定序号	1	2	3	4	5	6
标准溶液浓度	0.00	0.14	0.28	1.40	2.80	5.60
仪器测定浓度	0.00	0.18	0.32	1.47	2.69	5.51

y=0.049+0.970x r=0.9997 其中:x为标液浓度,y为仪器测定浓度

3.2 在线条件下模拟水样比对实验

分别以JAWA-1005型氨氮自动水质分析仪用氨气敏电极加入法和723分光光度计用纳氏试剂分光光度法对水样在低、中、高3种浓度水平进行比对实验,次数为12次,计算水样相对误差绝对值的平均值(A)。

$$A = \frac{\sum |X_n - B|}{nB} \times 100\%$$

低浓度A值为4.3%,中浓度A值5.3%,高浓度A值4.8%,满足《技术要求》±10%要求。

表6 水样比对试验结果

浓度	方法	测定值/mg·L ⁻¹												A值/%
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
低浓度	光度法	0.96	0.98	0.91	0.90	0.81	0.78	0.82	0.81	0.83	0.94	0.83	0.82	4.3
	电极法	0.97	0.94	0.95	0.93	0.84	0.82	0.79	0.84	0.79	0.96	0.90	0.89	
中浓度	光度法	1.66	1.38	1.40	1.38	1.39	1.38	1.39	1.35	1.35	1.31	1.38	1.46	5.3
	电极法	1.75	1.44	1.46	1.44	1.46	1.42	1.32	1.29	1.26	1.21	1.29	1.56	
高浓度	光度法	3.21	2.89	2.46	2.31	2.26	2.38	2.12	2.15	2.34	2.54	2.65	3.25	4.8
	电极法	3.32	3.02	2.34	2.18	2.39	2.47	2.02	2.04	2.49	2.39	2.78	3.38	

3.3 标准样品测定

将氨氮有证标准样品当作“未知量值的样品”，在表1试验条件下采用氨气敏电极加入法进行平行测定，计算平均值和相对标准偏差 RSD 用

来进行方法评价。经测试平均值为 0.774 mg/L，在标准物质标准值及不确定度范围内；RSD 为 2.0%，满足《技术要求》±5%要求。

表7 标准样品测定结果

水质氨氮（编号 200549）标样测定值/mg·L ⁻¹						标准值 /mg·L ⁻¹	不确定度 /mg·L ⁻¹	测定均值 /mg·L ⁻¹	标准偏差 /mg·L ⁻¹
1	2	3	4	5	6				
0.76	0.78	0.79	0.77	0.75	0.78	0.778	0.042	0.774	0.0152

4 结论

氨气敏电极加入法测量地面水中氨氮经性能试验，其重复性误差、零点漂移、量程漂移、最低检出限、线性相关系数满足《技术要求》和《验收办法》要求；水样比对实验结果符合《技术要求》，和纳氏试剂分光光度法无显著差异；经氨氮有证标准样品测试结果验证评价，该方法无明显的系统误差。该方法不受色度、浊度及悬浮物的影响，无需对样品进行预处理，而且具有操作简便、线性范围宽等优点，适宜应用于地面水自动监测氨

氮在线测定。

参考文献：

- [1] CNAS - CL01, ISO/IEC17025: 2005, 检测和校准实验室能力认可准则 [S].
- [2] 中国国家认可监督管理委员会. 实验室资质认定评审准则 [M]. 北京: 中国标准出版社, 2006.
- [3] HJ535 - 2009, 水质氨氮的测定纳氏试剂分光光度法 [S].
- [4] 袁力. 浅谈环境监测方法确认及其应用 [J]. 环境监测管理和技术, 2008, 20 (5): 9 - 10.
- [5] 手册编写组. 环境水质监测质量保证手册 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1994: 111 - 115.

Verification of Using Electrode Method to Detect Ammonia Nitrogen in Automatic Monitoring of Surface Water

LU Jin - biao

(Qidong Municipal Environmental Monitoring Station, Qidong Jiangsu 226200 China)

Abstract: The electrode method is verified for detecting the ammonia nitrogen in the automatic monitoring of the surface water by means of performance test, comparison of methods, and testing of reference material. The results show that this method meets the requirements in respect of reproducibility error, zero drift, span drift, the lowest detection limit and the linear correlation coefficient, and the method produces little difference from the Nessler's reagent spectrophotometry. After the verification of testing the certified standard sample of ammonia nitrogen, there is no significant system error with this method.

Key words: ammonia nitrogen; electrode; verification of method

如何提高压差法测定 BOD₅ 标样考核合格率

张莉萍

(耿马县环境监测站, 云南 临沧 677500)

摘要: 针对压差法测定生化需氧量的技术特点, 通过总结日常分析、标样考核取得的经验, 提出了想要提高压差法测定 BOD 标样考核合格率应注意的问题。

关键词: 压差法; BOD; 考核; 问题; 建议

中图分类号: X83 **文献标识码:** A **文章编号:** 1673-9655 (2012) 05-0109-02

生化需氧量 (以下简称 BOD) 是指在规定的条件下, 微生物分解在水中的某些可氧化物质, 特别是有机物所进行的生物化学过程中消耗溶解氧的量。BOD 作为水和废水的必测项目, 其原经典的测定方法是 BOD₅ 稀释接种法 GB7488-87; 环境保护部发布的新标准是 HJ505-2009 BOD₅ 的测定稀释与接种法。目前实验室大多利用 BOD 测定仪 (WTW) 来测定 BOD 含量。其原理是样品中的有机物经过生物氧化作用, 转变为氮、碳、硫的氧化物, 在这一过程中, 从水样中释放出来的唯一气体二氧化碳被氢氧化钠吸收, 培养瓶中空气压力减少的量, 相当于微生物所消耗的溶解氧量, 样品 BOD 值与培养瓶中空气压力减少的程度成正比, 通过测定空气压力的变化可以得到 BOD 值。

经典法和仪器法的相同点: 培养时间 5d、温度 20 ± °C。由于仪器法较经典法具有快速、操作简单、节省试剂等显著优势, 越来越多的环境监测实验室已将 BOD 测试仪作为必备仪器。随着仪器法的大量推广使用, 如何制备接种液、样品稀释等问题逐渐暴露出来, 特别是标样考核, 合格率不是太高。笔者认为做好仪器法测定 BOD 标样考核应注意以下问题:

1 玻璃器皿及搅拌子、密封橡胶套的清洗

所需要的玻璃器皿应彻底洗净晾干备用。棕色培养瓶、搅拌子清洗时禁用杀菌剂, 先用自来水冲洗后再用蒸馏水冲洗, 晾干 (控干) 后待用; 分析地表水后如有顽固的污垢先用刷子去除, 分析工业废水后可用中性洗洁精加温水去除油脂, 再用 0.1mol 稀盐酸浸泡; 密封橡胶套因有残留的 NaOH 先用自来水浸泡, 再用软刷清洗后用蒸馏水清洗, 晾干后待用; 培养瓶盖用软湿布擦拭。

2 缓冲溶液及营养液的保存时间

磷酸盐缓冲溶液、硫酸镁溶液、氯化钙溶液、氯化铁溶液的配制和经典法相同, 但必须在 0 ~ 4°C 冰箱中保存, 可稳定 6 个月, 若发现任何沉淀或微生物生长应弃去, 重新配制。若营养液配制时间过长或有微生物生长还继续使用, 造成的结果是: ①实验空白值升高; ②培养瓶内微生物生长所需的营养成份减少。此两种结果都会使 BOD 值的准确度受到影响。

3 葡萄糖—谷氨酸标准溶液配制

将葡萄糖和谷氨酸在 103°C 温度下干燥 1h, 冷却后各称取 150mg, 用稀释接种液溶解, 定容至 1L。此标液的 BOD 值为 180 ~ 230mg/L, 临用前配制, 考核标样时最好使用国家标准样品 (已知样), 和未知考核样一起测定。

4 NaOH 加入量

用镊子往橡胶套中加入 2 粒 (供应商提供) 约 0.4g 的 NaOH, 圆形的 NaOH 更容易吸收 CO₂ 气体; 如加一般市售片状或粉状的 NaOH, 加入量为 2g/瓶。

5 稀释水的准备

在 5 ~ 20L 玻璃瓶内装入一定量的蒸馏水 (水温控制在 20°C 左右), 用泵曝气 2 ~ 8h 或纯氧曝气 (无曝气装置的实验室, 可人工摇动玻璃瓶 40min 左右的方法曝气, 实验表明, 此法可行), 使水中溶解氧接近饱和, 瓶口盖上纱布, 置于 20°C 培养数小时 (使水中溶解氧达 8mg/L 左右), 临用前每升水加入上述 3 种营养液和 1 种缓冲溶液各 1ml, 并混合均匀。

6 接种液制备

可选用以下其中一种方法获得: 其一是表层土壤浸出液, 制备方法是取 100g 花园或植物生长土

壤加入1L蒸馏水，溶解，沉淀后，取其10ml上清液，用蒸馏水稀释至1L，制得接种液；每升稀释水加入5ml接种液，即得稀释接种液，用此法获得的接种液，微生物数量相对稳定，测定BOD值准确度高。其二是城市污水接种液，获得的方法是采取生活污水200ml，在室温下放置一昼夜，取上清液使用，加入量视其生活污水浓度高低而定，一般每升水中加入2~5ml即可。此法缺点是微生物繁殖比较快，浓度不稳定，加入的量难以把握，如能在平时测定样品时，积累一定经验，使用此法获得的接种液用于标准样考核，也同样能达到理想效果。接种稀释水配制后应立即使用。

7 稀释接种液空白值的控制

考核时空白BOD值最好控制在2~3mg/L，在此范围，标样考核合格率机会更大。

8 已知样（质制样）稀释倍数的确定

样品制备是用标准大肚移液管吸取20ml已知样，放入500ml容量瓶中，再用蒸馏水定容至刻度，摇匀备用。

(1) $BOD_5 = 95.5 \pm 5.5 \text{ mg/L}$ ，1个稀释倍数（4.32倍）。100ml已知样 + 332ml稀释接种液得432ml样品，同法做2个平行样；250ml已知样 + 830ml稀释接种液即得1080ml样品，培养体积取432ml，做2个平行样。

$BOD_5 =$ 按S键读取第5d的数值（平均值） \times 4.32 - 稀释接种液 BOD_5 空白值

(2) $BOD_5 = 148 \pm 9 \text{ mg/h}$ ，1个稀释倍数（8.64倍）。50ml已知样 + 382ml稀释接种液，即得432ml样品，同法做2个平行样；250ml已知样

+ 1910ml稀释接种液 = 2160ml样品，培养体积432ml，做2个平行样。

$BOD_5 =$ 按S键读取第5d的数值（平均值） \times 8.64 - 稀释接种液 BOD_5 空白值

(3) $BOD_5 = 33.9 \pm 3.7 \text{ mg/L}$ ，2个稀释倍数（2.88倍和4.32倍），培养体积432ml。

①2.88倍，150ml已知样 + 282ml稀释接种液，即得432ml样品；

$BOD_5 =$ 按S键读取第5d的数值 \times 2.88 - BOD_5 空白值

②4.32倍，100ml已知样 + 332ml稀释接种液，得432ml样品，同法做2个平行样。

$BOD_5 =$ 按S键读取第5d的数值（平均值） \times 4.32 - BOD_5 空白值

$BOD_5 = (\text{①} + \text{②}) \div 2$ 。

9 考核样品稀释倍数确定

样品制备同已知样；一般考核未知样浓度范围在5~180mg/L，稀释2个倍数（4.32倍、8.64倍），如浓度低再加1个倍数（2.88倍）。

(1) 4.32倍：用大肚吸液管吸取100ml未知样放入培养瓶中，再加入332ml稀释接种液，同法做2个平行样。

BOD_5 值 = 按S键读取第5d数值（平均值） \times 4.32 - BOD_5 空白值

(2) 8.64倍：用大肚吸液管吸取50ml未知样放入培养瓶中，再加入382ml稀释接种液，做2个平行样。

BOD_5 值 = 按S键读取第5d数值（平均值） \times 8.64 - BOD_5 空白值

How to Improve the Acceptance Rate of Assessing Differential – Pressure Method in Detecting the Standard Sample of BOD_5

ZHANG Li – ping

(Gengma County Environmental Monitoring Station, Lincang Yunnan 677500 China)

Abstract: In view of the technological features of the differential – pressure method in BOD detection, the points of attention are identified in this article for improving its acceptance rate during the assessment, based on the working experience of regular analysis and assessment with standard sample.

Key words: differential – pressure method; BOD; assessment; issue; suggestion

连续流动分析仪测定地表水中挥发酚的方法探讨

封晓杰, 顾旻晨, 叶 露

(上海市嘉定区环境监测站, 上海 嘉定 201822)

摘要: 使用连续流动分析仪测定地表水中挥发酚, 实验结果表明在测定地面水时, 该方法线性关系良好, 方法检出限为 $1.2\mu\text{g/L}$, 方法稳定性好, 准确度和精密度高, 加标回收率符合要求, 分析速度快, 适合大批量测定地表水中的挥发酚。同时探讨了该方法在实际样品分析工作中的一些应用问题, 如基线的波动与稳定、高低浓度样品交叉测定的影响等, 并提出了解决办法。

关键词: 连续流动分析; 挥发酚; 测定; 地表水; 探讨

中图分类号: X83 **文献标识码:** A **文章编号:** 1673-9655 (2012) 05-0111-03

酚类化合物主要来自焦化、煤气制造、石油精炼、木材防腐及石油化工等工厂排放的废水。天然水除了受上述污染外一般极少含有酚。国家标准饮用水中挥发酚含量不应超过 $0.002\text{mg/L}^{[1]}$, 《GB3838-2002 地表水环境质量标准》中规定 II、III 类水 0.002mg/L 和 $0.005\text{mg/L}^{[2]}$ 。目前一般实验室测定水中挥发酚都采用传统方法: 4-氨基安替比林直接比色法、4-氨基安替比林萃取分光光度法^[3]。这两种方法在做大批量样品时耗时较长, 1 个样品测试一般需要 1~2h。人力物力消耗也比较大, 而且在试验中也会用到三氯甲烷, 对人体以及环境都有比较大的危害。连续流动分析仪试剂用量相对传统方法较少, 并且不使用有机溶剂, 测定大批量样品时有较大的优势^[4]。

1 方法原理

1.1 流动注射分析仪工作原理

试剂与样品在蠕动泵的推动下进入分析模块, 试样与试剂在密闭的管路中按特定的顺序和比例混合, 进行蒸馏、消解等反应, 显色完全后进入流动检测池进行光度检测, 测定试样中被测物品的含量^[5]。

1.2 化学反应原理

酚类化合物在 $\text{pH} = 10.0 \pm 0.2$ 介质中, 在铁氰化钾存在时, 与 4-氨基安替比林反应生成橙红色的安替比林染料, 在 $500 \sim 510\text{nm}$ 波长下被检测^[3]。

2 仪器与试剂:

仪器: 荷兰 SKALAR 公司 SKALAR SAN++ 型连续流动分析仪。

蒸馏试剂: 在 300ml 无酚水中, 加入 50ml 浓磷酸, 待溶液冷却后加水至 500ml。

无酚水: 无酚水应贮于玻璃瓶中, 取用时, 应避免与橡胶制品(橡皮塞或乳胶管等)接触。

4-氨基安替比林溶液: 溶解 0.065g 4-氨基安替比林于 80ml 无酚水中, 移取 0.1ml 10mg/L 酚标准溶液, 定容至 100ml。

铁氰化钾溶液: 在 80ml 无酚水中, 溶解铁氰化钾、硼酸和氯化钾各 0.2g , 并用 1mol/L 的氢氧化钠调节溶液到 $\text{pH} = 10.3$, 最后定容至 100ml。

酚标准使用液 (10mg/L): 用干燥移液管取国家环境保护部标准样品研究所的酚标准液体 (500mg/L) 10.0ml 于 500ml 容量瓶中, 用无酚水定容至刻度, 其浓度为 10mg/L 。

3 实验步骤

校准系列的制备。于一组 7 个 100 ml 容量瓶中, 分别加入 50 ml 无酚水, 依次加入 0、0.10、0.20、0.40、0.80、1.20、2.00 ml 酚标准使用液 (10mg/L), 再用无酚水分别定容至 100.0 ml。

流程。自动进样器——蠕动泵——挥发酚分析模块——检测器——数据处理模块。

测定步骤。按操作手册开机连接好管路, 打开水浴锅, 打开加热器并设置温度默认为 155°C , 盖上各泵盖, 将相应的试剂泵管放入相应的试剂瓶内, 打开蠕动泵, 打开气体控制阀控制流量在 $70 \sim 80\text{ml/min}$, 设置进样时间 (Sampletime) 为 70s, 清洗时间 (Washtime) 为 120s, 空气时间 (Airtime) 为 1s。

4 结果与讨论

4.1 标准曲线

依次配制浓度分别为 10.0 μg/L、20.0 μg/L、40.0 μg/L、80.0 μg/L、120 μg/L、200 μg/L 标准溶液，测定结果见表 1。

表 1 挥发酚的校准曲线

标准溶液浓度/μg·L ⁻¹	0	10.0	20.0	40.0	80.0	120	200
相对峰高 (Corr. ht)	-287	2034	4340	8789	18056	26864	45019

实验结果说明，挥发酚浓度与峰高值在 0 ~ 200 μg/L 浓度范围内线性关系好，(相关系数 r = 0.9999)，所得校准曲线方程为 y = 226.3x + 221。

为了考察校准曲线的稳定性，在 3 个月中先后 7 次配制标准溶液进行测试，校准曲线的线性相关系数均在 0.9995 以上，斜率为 214.7 ~ 247.0，平均值为 229.9，相对标准偏差为 4.7%，说明校准曲线比较稳定，相关性良好。具体数据见表 2。

表 2 挥发酚校准曲线稳定性的有关数据

测定日期	3.10	4.11	4.22	5.11	5.24	6.02	6.20
斜率 b	226.1	241.3	226.3	227.5	247.0	226.3	214.7
截距 a	-474	-351	-221	-104	-466	-221	-409
相关系数 r	0.9999	0.9999	0.9999	0.9999	0.9999	0.9999	0.9997

4.2 检出限

配制浓度为 10.0 μg/L 的挥发酚标准溶液，进行 7 次平行测定，结果分别为 9.82 μg/L、10.0 μg/L、9.67 μg/L、10.3 μg/L、10.5 μg/L、9.38 μg/L、10.2 μg/L，标准偏差 S = 0.39 μg/L，根据 MDL = t(n - 1, 0.99) × S，计算出方法检出限为 1.2 μg/L。

根据 HJ168 - 2010 《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》中附录 A 的要求进行判断，该检出限合理有效。

4.3 精密度和准确度

4.3.1 标准样品分析

对国家环境保护部标准样品研究所的不同挥发酚标准样品进行测定，结果见表 3。数据说明，不同标准样品的测定值均在允许范围内，变异系数 < 5%，平行性好，精密度高，准确度高。可见用该方法具有较高的稳定性和重复性。

表 3 挥发酚标准样品的测定结果 (μg/L)

标准样品编号	标准保证值	实测值			平均值	标准偏差	变异系数/%
202307	66.4 ± 4.6	69.1	69.6	64.9	66.6	2.8	4.3
		65.6	68.3	62.3			
200333	119 ± 8	112	113	120	114	3.1	2.7
		113	116	112			

4.3.2 实际样品的加标回收率

取不同的地表水样品，对样品加标定容至 100ml，并对其做加标回收率试验，结果见表 4。

表 4 加标回收率测定结果 (n = 6) (μg/L)

样品	加标量	样品浓度	加标后浓度	回收率/%
1	1.00	3.6	13.4	94.4
2	0.50	4.5	9.9	109
3	1.00	2.8	12.9	101
4	0.50	4.6	9.33	94.6
5	10.0	3.2	12.5	93

由表 4 可知，应用连续流动分析仪测定地表水中挥发酚，加标回收率能够满足 85% ~ 115% 的要求。

4.4 方法比较

随机选取若干地表水水样，同时用 HJ503 - 2009 中 4 - 氨基安替比林萃取分光光度法与连续流动分析仪方法进行测定，结果见表 5。

表 5 两种方法的对比实验结果 (μg/L)

样品	4 氨基安替比林萃取分光光度法测定结果	连续流动分析仪测定结果
1	4.0	3.6
2	2.6	3.0
3	3.2	3.4
4	2.8	3.8
5	2.5	3.3
6	3.7	4.0
7	3.4	3.3
8	3.7	2.8
9	3.5	4.2
10	3.1	3.9
11	1.4	1.3
12	2.2	1.7
13	16.6	17.2
14	16.2	18.4
15	17.4	17.7
16	5.9	7.1
17	4.9	3.8
P (T < = t) 双尾	0.125894508	
t 双尾临界	2.119905285	

传统的 4 - 氨基安替比林萃取分光光度法与连续流动分析仪对 17 个样品进行测试，然后计算出 t 值 (0.344)，查 t 检验临界值表，t_{0.05(16)} = 2.201，t < t_{0.05(16)}，P > 0.05，说明两组数差别无统计学意义。

5 问题及讨论

(1) 管路中的任何一项试剂都不可走空，否则会出现基线漂移的状态影响测试，需重新稳定基

线后才可再次开始测试。

(2) 在进行大批量测试时, 后排样品往往会出现轻微的偏差现象, 导致样品数据偏低的情况, 用封口膜将进样杯封口可以比较有效地改善这种情况。封口时候封口膜也需拉紧, 不然容易出现进样针被封口膜黏住将进样杯带出导致机器卡住的问题。

(3) 长时间的测定基线会出现些许的偏移, 导致在做低浓度样品时候出现比较大的误差。建议在每 10~20 个样品后加一个空白校核点对基线位置重新校核, 从而避免这种误差。

(4) 氮气的流量也同时会影响到基线的漂移, 应尽量保持钢瓶送气的压力不变且稳定。

(5) 在实践过程中笔者做到浓度较高的点, 如曲线最高点 200ppb 时, 如果直接做样品, 都会对下一个样品产生一定的干扰。于是笔者做了一下测试, 在高浓度样品之后带上 2 个空白点, 得到的数据如表 6 所示。从表 6 中可见, 在高浓度样品之后的下一个样品会受到之前高浓度样品的干扰, 从而导致数据偏高, 而第三个样品受影响的情况则相对非常小, 所以在高浓度样品之后建议加入 2 个空白点以去除前一个高浓度样品对下一个测试样的影响。

表 6 高浓度样品之后带 2 个空白点得到的数据 ($\mu\text{g/L}$)

	样品	空白 1	空白 2
	199	25.9	2.1
	197	11.8	0.7
浓度	199	10.8	1.9
	201	27.9	3.7
	510	423	1.7

(6) 连续流动分析仪不太适合应急事故中水样的测试, 从第 5 点我们可知道高浓度样品会对下

一个样品有干扰, 而应急事故往往是浓度比较高或者未知浓度的样品, 所以很难保证前一个样品是否会对下一个样品造成干扰, 而且由于机制的关系, 等第一个样品出来的时候已经是接近 0.5h 之后, 在找到适合校准曲线的稀释比之前花的时间无法估计, 可能会超传统方法更多的时间, 而且传统方法的样品蒸馏量较大, 一次蒸馏可分多次测试。对于应急事故样品的测定, 一般在提倡准确的同时也非常注重效率, 所以此方法在应急测试中不如传统的萃取法更有效率。

6 结论

(1) 连续流动分析仪测定水中挥发酚有良好的线性关系, 方法检出限为 $1.2 \mu\text{g/L}$, 满足《GB3838-2002 地表水环境质量标准》中 II、III 类水 0.002mg/L 和 0.005mg/L 的测试要求。

(2) 该方法稳定性高、准确度高、精密度高, 与传统光度法相比, 分析数据之间均无显著差异。

(3) 该方法在测大量地面水样时具有分析效率高, 试剂和样品消耗少, 解放人力物力, 并且避免使用氯仿, 减少了对人体健康的危害等优点, 适合大批量高、低浓度水样分析工作。

(4) 该方法在应急事故的样品测定时, 不如传统萃取分光光度法有效率。不适合在应急事故中使用。

参考文献:

- [1] GB5749-2006, 生活饮用水水质卫生标准 [S].
- [2] GB3838-2002, 地表水环境质量标准 [S].
- [3] HJ503-2009, 水质 挥发酚的测定 4-氨基安替比林分光光度法 [S].
- [4] 方肇伦. 流动注射分析法 [M]. 北京: 科学出版社, 1999.
- [5] 《水质氨氮的测定 连续流动分析法》编制组. 《水质氨氮的测定 连续流动分析法》[Z]. 2010.

A Discussion about the Methods in Determining Volatile Phenols in Surface Water by Continuous Flow Analyzer

FENG Xiao-jie, GU Min-chen, YE Lu

(Jiading District Environmental Monitoring Station, Shanghai 201822 China)

Abstract: The experiments show that when used for determining the volatile phenols in the surface water, the continuous flow analyzer is stable with high accuracy and precision. Its linear correlation is good, and the detection limit is $1.2\mu\text{g/L}$. Its satisfying recovery and fast speed of analysis make the equipment suitable for large-batch detecting the volatile phenols in the surface water. In addition, some application problems, such as baseline fluctuations and stability, low- and high-concentrated sample contamination are discussed and the relevant solutions are given.

Key words: continuous flow analysis; volatile phenol; detection; surface water; discussion

离子选择电极法测定土壤中氟前处理的改进初探

李娅萍, 杨小珊

(昆明市环境监测中心, 云南 昆明 650228)

摘要: 用离子选择电极法测定土壤中的氟的前处理过程中, 将使用标准步骤与省略在电炉上加热至近沸这一步骤进行对比实验并进行数理统计, 结果表明省略在电炉上加热至近沸这一步骤更为简便和安全。

关键词: 离子选择电极法; 土壤; 氟; 前处理; 改进

中图分类号: X83 **文献标识码:** A **文章编号:** 1673-9655 (2012) 05-0114-02

用离子选择电极法测定土壤中的氟的前处理过程中, 样品放入马福炉中加热经沸水溶解, 加入盐酸后, 在电炉上加热至近沸这个过程中, 在实际监测中, 控制不当会造成样品喷溅, 而且存在安全隐患。为达到简便和安全的消解处理和得到理想的测定结果, 我们采用使用标准步骤与省略在电炉上加热至近沸这一步骤进行对比实验, 检验之间是否存在差异。

1 方法原理

样品用氢氧化钠在高温熔融后, 用热水浸取, 并加入适量盐酸, 使有干扰作用的阳离子变为不溶的氢氧化物, 经澄清除去。然后调节溶液的 pH 至中性, 在总离子强度缓冲液存在的条件下, 直接用氟电极法测定。

2 试剂及仪器

2.1 试剂

氟标准储备液, 浓度 $100\mu\text{g/ml}$; 土壤标准样品 ESS-4, 保证值 $590 \pm 42\text{mg/kg}$; 总离子强度缓冲液, 1mol/L 柠檬酸钠 (TISAB I); (1+1) 盐酸溶液; 氢氧化钠; 溴甲酚紫指示剂。

2.2 仪器

氟离子选择电极和饱和甘汞电极; 磁力搅拌器; 聚乙烯杯; 镍坩埚; 马福炉。

3 土壤标准样品测定

实验用的土壤标准样品为 ESS-4, 保证值 $590 \pm 42\text{mg/kg}$ 。用标准物质样品分别使用标准步骤与省略在电炉上加热至近沸这一步骤进行样品前处理实验, 各重复 20 次测定。

结果见表 1、表 2。

表 1 使用在电炉上加热至近沸步骤结果

(mg/kg)

次数	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	均值
标准步骤	548	625	589	596	585	565	589	569	588	586	584
次数	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	
标准步骤	582	591	571	578	624	563	574	562	590	614	

表 2 省略在电炉上加热至近沸步骤结果表

(mg/kg)

次数	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	均值
省略步骤	601	589	575	562	560	618	550	551	609	572	587
次数	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	
省略步骤	599	593	576	599	612	605	617	592	572	579	

4 实验结果分析与统计学检验

标准物质 (590 ± 42) 经使用标准步骤与省略在电炉上加热至近沸这一步骤进行样品前处理实验的结果用数理统计学 t 检验法检验。

4.1 分别检验使用标准步骤与省略在电炉上加热

至近沸这一步骤进行样品前处理实验的结果与保证值有无显著差异

使用标准步骤与省略在电炉上加热至近沸这一步骤进行样品前处理实验的监测值的总体分别遵从于正态分布 $N(\mu, \sigma^2)$, 其中 σ^2 为已知值。 x_1, x_2, \dots, x_n 为来自总体的一组测量值, 其样本均值为

\bar{x} , 样本方差为 s^2 。当 μ_0 为一已知常数时, 总体均值 μ 与 μ_0 相等的统计检验进行显著差异 t 检验。

(1) 检验使用标准步骤进行样品前处理实验的结果与保证值有无显著差异

① $H_0: \mu = 590$ (双侧检验)

② $\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \chi_i = 584, s = 20, f = n - 1 = 19$

③ $t = \frac{\bar{x} - \mu_0}{s/\sqrt{n}} = \frac{584 - 590}{20/\sqrt{20}} = -1.341$

④ 给定 $\alpha = 0.05$, 由 t 表查得 $t_{0.05(19)} = 2.093$ 。

⑤ $|t| = 1.341 < 2.039$, 故接受 H_0 , 即测定结果与保证值无显著差异。

(2) 检验省略在电炉上加热至近沸这一步骤进行样品前处理实验的结果与保证值有无显著差异

① $H_0: \mu = 590$ (双侧检验)

② $\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \chi_i = 587, s = 21, f = n - 1 = 19$

③ $t = \frac{\bar{x} - \mu_0}{s/\sqrt{n}} = \frac{587 - 590}{21/\sqrt{20}} = -0.639$

④ 给定 $\alpha = 0.05$, 由 t 表查得 $t_{0.05(19)} = 2.093$ 。

⑤ $|t| = 0.639 < 2.039$, 故接受 H_0 , 即测定结果与保证值无显著差异。

结果显示, 分别检验使用标准步骤与省略在电炉上加热至近沸这一步骤进行样品前处理实验的结果与保证值无显著差异。

4.2 检验使用标准步骤与省略在电炉上加热至近沸这一步骤进行样品前处理实验测得的结果有无显著差异

使用标准步骤与省略在电炉上加热至近沸这一步骤进行样品前处理实验测得的两组监测值的总体分别遵从于正态分布 $N(\mu_1, \sigma_1^2)$ 和 $N(\mu_2, \sigma_2^2)$, 其中 σ_1^2, σ_2^2 未知但相等, 两组监测值的样本容量为 n_1 和 n_2 , 样本均值为 \bar{x}_1 和 \bar{x}_2 。当 d 为一已知常数时, $\mu_1 - \mu_2 = d$ 的统计检验进行显著差异

t 检验。

① 检验 $\sigma_1^2 = \sigma_2^2$

② $H_0: \mu_1 - \mu_2 = 0$ (或 $\mu_1 = \mu_2$) (双侧检验)

③ \bar{x}_1 为使用标准步骤测定结果, \bar{x}_2 为省略在电炉上加热至近沸这一步骤测定结果。 $\bar{x}_1 = 584, \bar{x}_2 = 587; s_1^2 = (20)^2; s_2^2 = (21)^2; f = n_1 + n_2 - 2 = 38$

④ 由给定显著性水平 $\alpha = 0.05$, 由 t 表查得 $t_{0.05(38)} = 2.021$ 。

⑤ $t = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2 - d}{\sqrt{(n_1 - 1) s_1^2 + (n_2 - 1) s_2^2}}$
 $\sqrt{\frac{n_1 n_2 (n_1 + n_2 - 2)}{n_1 + n_2}} = 0.463$

⑥ 统计推断

否定 H_0 : 若 $|t| > t_\alpha(f)$, 则认为 $\mu_1 - \mu_2 \neq d$ 差异显著。

接受 H_0 : 若 $|t| \leq t_\alpha(f)$, 则认为 $\mu_1 - \mu_2 = d$ 差异不显著。

$|t| = 0.463 < 2.021 = t_{0.05(38)}$, 故接受 H_0 , 即认为使用标准步骤与省略在电炉上加热至近沸这一步骤进行样品前处理实验测定结果无显著差异。

5 小结

(1) 结果表明省略在电炉上加热至近沸这一步骤更为简便和安全。

(2) 分别检验使用标准步骤与省略在电炉上加热至近沸这一步骤进行样品前处理实验的结果与保证值无显著差异。

(3) 使用标准步骤与省略在电炉上加热至近沸这一步骤进行样品前处理实验测定结果无显著差异。

(4) 每批进入马福炉消解的样品都必须带土壤标准样同时消解, 以保证监测结果的可靠性和准确性。

A Research on Improving the Pretreatment for Fluoride Detection in Soil by Ion Selective Electrode

LI Ya - ping, YANG Xiao - shan

(Kunming Municipal Environmental Monitoring Centre, Kunming Yunnan 650228 China)

Abstract: The experiment is conducted to compare the two steps during the process of the pretreatment for detecting the fluoride in soil by ion selective electrode. One is just the standard step, while there is no heating on an electric stove to boiling in the other step. The mathematical statistics show that the omission of heating makes the pretreatment simple and safe.

Key words: ion selective electrode; soil; fluoride; pretreatment; improvement

火焰原子吸收法测定弥勒县磷电、焦化行业废水中铜、铅、锌含量

尚晓华

(弥勒县环境保护局, 云南 弥勒 652300)

摘要: 为防止重金属的污染和危害, 通过测定数据, 摸清弥勒县磷电、焦化行业铜、铅、锌的浓度范围, 为弥勒县防治铜、铅、锌污染提供依据。

关键词: 污染防治; 重金属; 铜; 铅; 锌; 弥勒

中图分类号: X83 **文献标识码:** A **文章编号:** 1673-9655 (2012) 05-0116-03

重金属随废水排出, 即使浓度很低, 也可以在底泥中积累。重金属不能被土壤微生物分解, 可被生物富集, 是土壤中不断积累的污染物, 甚至可以转化为毒性更大的甲基化合物。通过食物链, 重金属的浓度最终可以在人体内蓄积达到有害的程度。为作好重金属污染的防治工作, 弄清弥勒县可能产生重金属的磷电、焦化行业废水中铜、铅、锌的含量范围是很有必要的。

弥勒县地处红河州北部, 县境内有 1 个黄磷厂、2 个焦化厂。由于原材料磷矿和原煤中可能含有一定量的铜、铅、锌, 在生产过程中会进入到冷却废水和熄焦废水中。弄清楚其中的含量和范围, 对弥勒县防止铜、铅、锌的污染有积极的作用。

1 方法原理

火焰原子吸收法是用火焰将分析试样转化为原子蒸气, 在特定的波长 (一般是待测定元素的共振线波长) 下, 测定原子蒸气对光的吸收, 在一定条件下, 这一吸收符合朗伯—比尔定律 ($A = KC$)。被测废水中铜、铅、锌含量浓度高低不清。浓度太低时, 被测试样会被燃气、助燃气稀释, 对待定元素的离解和原子化效率有不利影响, 但对弥勒县初步摸清磷电、焦化行业废水中铜、铅、锌含量范围不会产生显著影响。

直接从弥勒县黄磷厂废水循环池、吉成焦化厂废水循环池、嘉麟焦化厂循环池中采取水样, 直接吸入火焰。火焰中被测试样形成的原子蒸气对光源发射的特征波长或电磁辐射产生吸收, 把被测试样的吸光度与标准溶液的吸光度进行比较, 确定试样中被测元素的含量。

2 实验部分

2.1 仪器

美国 Thermo, SOLAAR 原子吸收光谱仪。经云南省计量技术研究院检定合格。

2.2 参数 (表 1、表 2) 及检出限

表 1 SOLAAR M 火焰技术参数 (mg/L)

	铜	铅	锌
特征浓度	0.041	0.1	0.19
信号浓度	3.7	9.4	20
检出极限	0.0045	0.013	0.016

火焰浓度: 使用 50mm 燃烧头使光谱仪产生 0.0044A 吸收的该元素标准浓度; 火焰特征信号强度: 使用 50mm 燃烧头使光谱仪产生 0.4A 的该元素标准溶液浓度。

表 2 测定铜、铅、锌仪器基本参数

	Cu	Pb	Zn
波长/nm	324.8	217	213.9
通带/nm	0.5	0.2	0.2
灯电流/%	75	75	75
燃烧器高度/mm	7	7	7
火焰类型	Air - C ₂ H ₂	Air - C ₂ H ₂	Air - C ₂ H ₂
燃气流量/L · min ⁻¹	1.1	1.1	1.1

铜检出极限 (324.8nm): 0.0045mg/L; 铅检出极限 (217nm): 0.013mg/L; 锌检出极限 (213.9nm): 0.0033mg/L。

2.2 试剂

- ① 硝酸 (优级纯);
- ② UP 纯水;
- ③ 燃气: 乙炔, 纯度不低于 99.6%;
- ④ 助燃气: 空气, 由空气压缩机供给;
- ⑤ 金属标准贮备液: 国家环境保护部标准样品研究所标样:

铜 (GSB - 07 - 1257 - 2000 100505) 1000mg/L;

铅 (GSB - 07 - 1258 - 2000 100505)
1000mg/L;

锌 (GSB - 07 - 1283 - 2000 100505)
500mg/L。

⑥ 混合标准液：用1%硝酸稀释上述金属标准贮备溶液，使配成的混合液每1ml含铜、铅、锌分别为50、90、10mg。

3 操作步骤

仪器预热。

开启计算机电源→进入 WINDOWS 界面→打开光谱仪主机电源并观察主机指示灯是否正常→启动 SAOAAR 操作软件→建立火焰分析方法→点亮相应的空心阴极灯预热 20min 以上→调整光路→点火进样分析。

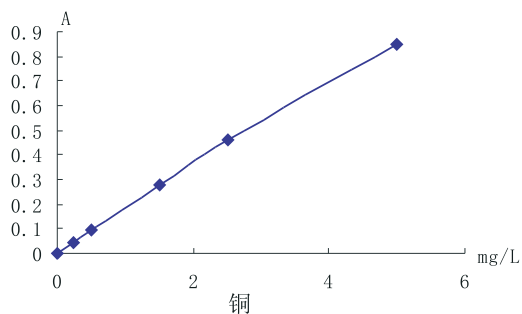
3 校准曲线绘制

吸取混合标准液 0、0.50、1.00、3.00、5.00 和 10.00ml，分别置入 6 个 100ml 容量瓶中，用 0.2% 硝酸稀释定容至标线，此混合标准系列如表 3。

表 3 铜、铅、锌标准溶液系列

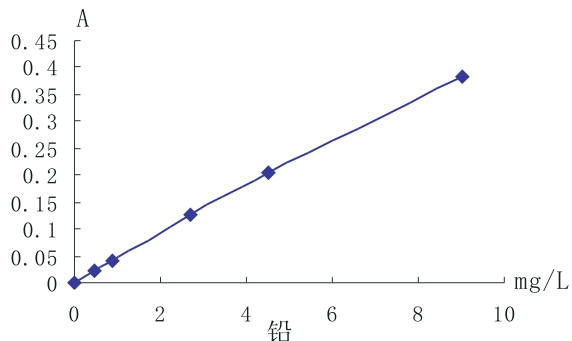
	混合液体积/mg · L ⁻¹					
	0	0.50	1.00	3.00	5.00	10.00
铜金属浓度/mg · L ⁻¹	0	0.25	0.50	1.50	2.50	5.00
信号 Abs - A ⁰ bs	0	0.0467	0.0963	0.2807	0.4579	0.8512
铅金属浓度/mg · L ⁻¹	0	0.45	0.90	2.70	4.50	9.00
信号 Abs - A ⁰ bs	0	0.0211	0.0425	0.1251	0.2028	0.3823
锌金属浓度/mg · L ⁻¹	0	0.05	0.10	0.30	0.50	1.00
信号 Abs - A ⁰ bs	0	0.0474	0.0906	0.2658	0.4015	0.7717

按表 2 参数选择分析线、调节火焰。仪器用 UP 纯水和 0.2% 的硝酸调零，吸入空白和试样，测量其吸光度 (Abs)。扣除空白样吸光度 (A⁰bs) 后，以 mg/L 为 X，(Abs - A⁰bs) 为 Y 绘制校准曲线。



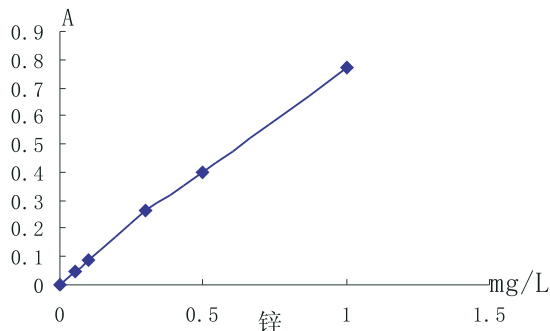
铜：回归方程 $y=0.0115+0.1706x$ 相关系数 $r=0.9991$

图1 铜校准曲线



铅：回归方程 $y=0.0046+0.04252x$ 相关系数 $r=0.9991$

图2 铅校准曲线



锌：回归方程 $y=0.0136+0.7667x$ 相关系数 $r=0.9991$

图3 锌校准曲线

5 样品测定

除黄磷厂样品试样测定锌时取 1.0ml 稀释定容至 100ml 后，按校准曲线步骤测量吸光度外，其余样品试样直接按校准曲线步骤测量吸光度，从曲线上查出试样中的金属浓度后，得出原试样浓度或按稀释比换算成原试样浓度。

6 测定结果与分析

铜标准液保证值：1.69 ± 0.06 (mg/L)，测定均值：1.71 (mg/L)；

铅标准液保证值：1.68 ± 0.06 (mg/L)，测定均值：1.73 (mg/L)；

锌标准液保证值：0.494 ± 0.025 (mg/L)，测定均值：0.507 (mg/L)。

表4 测定结果

(mg/L)

测量次数	黄磷厂污水循环池			吉成焦化厂污水循环池			嘉麟焦化厂污水循环池		
	Cu	Pb	Zn	Cu	Pb	Zn	Cu	Pb	Zn
第1次	0.0283	1.62	40.3	0.000914	0.0730	0.030	-0.00548	-0.0125	-0.0128
第2次	0.0288	1.66	41.7	0.000925	0.0725	0.036	-0.00552	-0.0210	-0.0132
第3次	0.0285	1.69	39.9	0.000910	0.0727	0.033	-0.00550	-0.0220	-0.0126
平均值	0.0285	1.67	40.6	0.000916	0.0727	0.033	-0.00550	-0.0185	-0.0129

表5 铜铅锌含量范围

(mg/L)

企业名称	铜范围	铅范围	锌范围
黄磷厂	0.0045	1.62 ~ 1.69	39.9 ~ 41.7
吉成焦化厂	0.0045	0.072 ~ 0.073	0.030 ~ 0.036
嘉麟焦化厂	0.0045	0.013	0.0033

嘉麟焦化厂的原材料原煤中铜、铅、锌的含量较低。由于吉成焦化厂、嘉麟焦化厂两个工厂生产工艺的差异，导致两个厂循环池废水中的铜、铅、锌含量也有差异。

参考文献:

- [1] 本书编委会. 水和废水监测分析方法 (第二版) [M]. 北京: 环境科学出版社, 2002.
- [2] 魏复盛. 水和废水监测分析方法指南 (中册) [M]. 北京: 环境科学出版社, 1994.
- [3] 孟浪. 简明环境科学词典 (第一版) [M]. 北京: 海洋出版社, 1990.

7 结束语

通过以上分析结果可以看出, 铜、铅、锌的含量浓度同弥勒县磷电、焦化行业原料使用情况是相符的。弥勒县黄磷厂的原材料磷矿属伴生矿, 其中含有一定量的铅、锌, 铜含量较低。吉成焦化厂、

Determination of Copper, Lead and Zinc of Phosphorus Power and Coking Industries by Flame Atomic Absorption Spectrometry in Mile County

SHANG Xiao - hua

(Mile County Environmental Protection Bureau, Mile Yunnan 652300 China)

Abstract: The concentration range of copper, lead and zinc of the phosphorus power and coking industries is known through the determination, in order to provide a basis for preventing the pollution of the heavy metals and their hazards.

Key words: pollution prevention and control; heavy metal; copper; lead; zinc; Mile

环境空气自动监测质量管理探讨

师莉莉, 向峰

(云南省环境监测中心站, 云南 昆明 650034)

摘要:以云南省城市空气自动监测站质控考核为依据,对考核中发现的问题进行了详细分析,探讨如何做好空气自动监测质量管理。

关键词:空气;自动监测;质控考核;质量管理

中图分类号:X83 **文献标识码:**A **文章编号:**1673-9655(2012)05-0119-03

空气污染严重影响人类健康和环境。空气质量自动监测站是空气质量监测非常有效和重要的手段。从20世纪70年代开始,发达国家相继建立起环境空气质量连续自动监测系统。我国从20世纪80年代开始引进国外的系统设备,90年代起投入大量资金用于空气自动站的建设。为掌握城市空气质量变化趋势,真实反映环境空气主要污染物质量指标,满足广大市民的知情权,为宏观管理决策提供科学及时的依据,空气自动监测站发挥了重要作用。云南省抓住机遇,利用各级财政资金实施城市空气自动监测的能力建设,截止2011年末,云南省的空气自动监测子站达到了57个。空气质量自动监测站的质量管理直接影响到监测数据的准确性和可靠性,为保证空气自动监测数据的质量,除每年参加中国环境监测总站对113个重点城市的考核外,自2005年以来,云南省环境监测中心站连续7a组织了全省城市环境空气自动监测站质控考核。

1 云南省空气自动监测质量管理情况

1.1 云南省空气自动监测系统建设情况

自从2001年云南省第一个空气自动监测站在玉溪市安装运行,目前已有超过57个空气自动监测子站覆盖全省16个州/市,其中有城市空气自动站、国家农村空气自动站和温室气体试点站、国家大气背景站、车载空气自动站等,制造商有热电、API、大西比、先河、天虹、大地安科等公司。

1.2 云南省空气自动监测质控考核

1.2.1 考核内容及评价方法

2005~2011年,每年考核项目为SO₂、NO和PM₁₀采样流量,考核同时检查自动站运行管理情况。考核依据《环境空气质量自动监测方法(HJ/

T 193-2005)》、《空气和废气监测分析方法(第四版)》和国家相关管理和技术文件规定。

SO₂和NO考核使用环保部标准样品研究所生产的浓度为30~80μmol/mol的钢瓶标准气体,作为盲样,要求连续3次测量SO₂和NO钢瓶气盲样的平均值。测试结果与标准值相比,误差≤3%的为优秀,误差>3%但≤5%的为良好,误差>5%但≤10%的为合格,误差>10%的为不合格。

PM₁₀采样流量考核使用检定有效期内的标准流量计在现场对PM₁₀的采样流量进行检测,评判参考JJG956-2000《大气采样器》检定规程的计量性能要求,凡流量误差不超过±5%(即16.7±0.84L/min)的为合格。若流量考核为不合格,现场对流量进行校准直到合格为止。PM₁₀采样流量考核统计采用未经校准前的流量检查结果。

监测子站设备运行管理检查内容包括运行记录、运检/校准记录、维护记录、PM₁₀流量自检查和在用钢瓶标气有效期检查等。在质控考核的同时,对空气自动监测上岗证过期或未持证人员进行理论和操作考核,要求做到持证上岗。

1.2.2 质控考核结果

对2006~2011年的全省自动站质控考核结果进行汇总分析,可以了解自动站监测质量状况。从表1可以看出SO₂的监测质量非常好,NO比较好,但PM₁₀流量不是很满意,钢瓶气有效率不够稳定。子站各项运行管理记录基本满意。

2 质控考核中发现的问题、分析和对策措施

2.1 工作钢瓶气

工作钢瓶气过期是个老生常谈的问题,一些监测站因经济原因,长期使用过期标气。经考核证

实,使用过期标气将导致监测结果偏离。因此对过期标气,必须按规定在超期的6个月内至少进行一

次标准传递和核查鉴定,建议与其它子站在有效期内的标气进行比对,并计算其相对误差 σ :

表1 2006~2011年云南省空气自动站质控考核结果统计

考核项目	SO ₂			NO			PM ₁₀		在用标气有效率/%
	参考站数	优秀率/%	合格率/%	参考站数	优秀率/%	合格率/%	参考站数	合格率/%	
2006	14	78.6	100	13	92.3	100	13	69.2	75
2007	11	54.6	90.9	11	63.6	81.8	4	75	60
2008	18	77.8	94.4	18	66.7	83.3	13	61.5	61
2009	29	72.4	93.1	29	75.9	93.1	26	88.5	70
2010	22	86.4	100	19	57.9	94.7	19	52.6	100
2011	19	57.9	100	19	57.9	100	18	88.9	58

$$\sigma(\%) = (V_2 - V_1) / V_1 \times 100$$

式中 V_2 为过期标气响应值, V_1 为过期标气原标准值,若 V_2 与 V_1 之间的百分误差(σ)在 $\pm 1.5\%$ 范围内,过期标气可不需修正继续使用;若 $\sigma > 1.5\%$,则必须修正后方可使用^[1,2]。

2.2 PM₁₀采样流量

2009年以前云南省大部分自动站没有自己的流量校准装置,PM₁₀流量校准主要依靠仪器供应商巡检时或省站现场考核时帮助校准。2009年省环保厅给16个州/市监测站分别配置了1套采样流量校准装置,此后PM₁₀采样流量考核合格率明显提高。但考核合格率仍不是很满意。因此对于仪器设备中使用的流量显示及控制装置应根据工作标准(参考标准)要求至少每半年进行1次校准;对于稳定性较差的仪器,每1~2个月应至少进行1次校准;对于用做工作标准的流量计或流量校验装置,应按检定周期送检,或用经国家有关部门传递过的标准每半年进行1次间接传递。

2.3 内部管理

(1) 一些站不同程度存在管理和运行经费不到位的问题;由于缺少运行经费,导致有的站因无钱维护而致使设备长期带病运行。

(2) 个别站不能保证按周检规定进行仪器校标和校零,不能对仪器的维护活动进行纪录,管理工作不能完整地记录备查。

(3) 个别自动站操作人员流动过快,不利于监测数据质量的提高和做好仪器的管理维护工作。

(4) 为加强云南省城市空气自动站管理,统一管理制度,规范记录,云南省环境监测中心站于2011年4月向全省各城市空气自动站下发了《云

南省空气质量自动监测系统质量管理规定》,要求从下发之日起实施,并在随后的质控考核中检查执行情况。《云南省空气质量自动监测系统质量管理规定》详细说明了如何进行质量控制,并对空气自动监测全过程各个环节相关的记录表格进行了统一和规范。此管理规定有助于提高云南省环境空气质量监测质量,规范空气质量自动监测系统的管理,防范系统运行中的一些错误,使监测数据更具代表性、可比性和准确性。省站将在未来的质控考核工作中加强管理和培训宣贯,以期全面提高全省的空气自动化监测质量。

3 延伸探讨

云南省已有超过57个空气自动监测站,形成了城市空气质量监测网络。这样的网络布局依然存在一些问题,可能影响监测数据的质量,影响数据的五性,即代表性、准确性、精密性、可比性和完整性。

(1) 监测点位的分布不够合理,虽在点位设置时考虑了城市功能区划、发展总体规划、污染源分布等方面,在实际选点时受可操作性、安全性、经济等多种因素影响,并且随着城市的建设发展,点位周围环境发生变化,导致覆盖面积不够,点位代表性不足。

(2) 监测指标不够充足,从而可能影响空气质量的完整性。目前,各监测子站的主要监测指标为SO₂,NO_x和PM₁₀。但O₃,CO,VOCs和PM_{2.5}等能够反映区域空气污染的特征污染物需要纳入日报体系。2010年,云南省环保厅为每个州/市配备1套O₃和CO监测设备专门用于空气自动站,希望这两个指标能够纳入自动站常规监测项目并向省环

境监测中心站报日报数据。随着新的《环境空气质量标准》(GB3095-2012)的发布, O₃ 和 CO 自动监测的质量保证和考核也已迫在眉睫。

(3) 监测手段简单。目前空气质量监测侧重于地表状况, 而缺少流动观测和立体观测的手段。现在德国、美国等发达国家^[3]已经对空气质量采用激光雷达监测技术测定污染物的立体分布。由于激光雷达监测技术成本昂贵, 目前在我国主要用于研究工作。

(4) 监测数据质量需要提高。现在的质控考核和管理措施已相对成熟, 但尚未完全形成非常严格的质量保证和质量控制系统, 质控考核方法也不够

充分, 因此还不能完全保证高质量的监测数据。

(5) 人员业务素质需要提高。面对新形势、新任务, 自动监测质量管理体系要不断地完善。而人, 作为这个体系中非常重要的一环, 应积极树立质量意识, 加强培训, 全方位提高业务技能。

参考文献:

- [1] HJ/T 193-2005, 环境空气质量自动监测方法 [S].
- [2] 国家环境保护局. 空气和废气监测分析方法(第四版) [M]. 中国环境科学出版社, 2003: 259-261.
- [3] 钟流举. 空气质量监测网络发展现状与趋势分析 [J]. 中国环境监测, 23 (2): 113-117.

A Study on Quality Management of Automatic Monitoring of Ambient Air

SHI Li-li, XIANG Feng

(Yunnan Provincial Environmental Monitoring Center, Kunming Yunnan 650034 China)

Abstract: Based on the quality management assessment of the automatic monitoring of the urban ambient air in Yunnan, a detailed analysis is carried out of the problems identified during the assessment. It is discussed on how to improve the quality management of the automatic monitoring of the ambient air.

Key words: ambient air; automatic monitoring; quality control assessment; quality management

超高效液相色谱法测定地表水中多环芳烃 实验分析测量不确定度评定

张明, 唐访良, 徐建芬, 陈峰, 余波
(杭州市环境监测中心站, 浙江 杭州 310007)

摘要: 对超高效液相色谱法测定地表水中 16 种多环芳烃过程的不确定度进行了评定。通过数学模型分析并计算测试过程中的不确定度分量, 最后计算出相对合成标准不确定度和相对扩展不确定度。据分析, 在引起不确定度的诸多因素中, 回收率引入的不确定度分量最大, 其次是测量重复性和标准物质引入的不确定度。

关键词: 液相色谱; 多环芳烃; 地表水; 不确定度

中图分类号: X83 **文献标识码:** A **文章编号:** 1673-9655 (2012) 05-0122-06

多环芳烃 (PAHs) 是广泛分布于自然界的一类痕量有机污染物, 具有致癌、致畸和致突变性^[1,2]。目前, 世界各地都不同程度受到了 PAHs 污染。近年来, 国内外学者已对各地饮用水中 PAHs 污染特性展开了大量的研究工作^[3,4]。其含量的检测分析亦已成为饮用水安全中百姓关心、政府关注的重要问题, 因此污染物检测数据的准确性显得至关重要。为了提供更科学、更完整的检测数据, 测量不确定度逐渐受到各检测实验室的重视。我国于 1999 年发布了《测量不确定度评定与表示》^[5], 据此各检测实验室对有关测量不确定度的问题进行了广泛的研究与讨论。笔者结合检测方法和实际操作, 参照相关方法^[6]对液相色谱测定地表水中多环芳烃污染物的不确定度进行了评定。本文仅评定分析过程的测量不确定度。

1 实验

1.1 仪器与试剂

Waters Acquity 超高效液相色谱仪 (UPLC); 色谱柱: Aquity UPLC BEH RP₁₈ 1.7 μ m 2.1mm \times 150mm。

多环芳烃标准溶液 (200 μ g/ml, 美国 Accustandard 公司); 乙腈、正己烷为色谱纯, 无水硫酸钠 (分析纯) 经马弗炉 400 $^{\circ}$ C 烘 8h; 超纯水由 Mill-Q A-10 纯水仪制备。

1.2 实验步骤

摇匀水样并量取 1000ml, 倒入 2000ml 分液漏

斗中, 加入 50ml 正己烷, 振摇 5min, 静置分层, 收集有机相, 重复萃取一遍, 合并有机相, 加入无水硫酸钠至有流动的无水硫酸钠存在, 放置 30min, 脱水干燥。30 $^{\circ}$ C 氮吹浓缩至约 1ml。用乙腈转换溶剂, 定容 1ml。

色谱条件: 柱温 45 $^{\circ}$ C; 流速 0.6ml/min; 流动相乙腈/水, 梯度洗脱。

1.3 数学模型

水中多环芳烃质量浓度的计算公式:

$$y = a + bc, \quad c_x = c \times V_1/V_2$$

式中: y - 试样中多环芳烃的峰面积;

a - 标准曲线的截距;

b - 标准曲线的斜率;

c - 标准样品质量浓度, μ g/L;

c_x - 样品质量浓度, μ g/L;

V_1 - 样品萃取液浓缩后定容的体积, ml;

V_2 - 样品取样体积, ml。

由检测方法和数学模型分析, 各不确定度分量之间互不相关, 按不确定度传播律, 得到其合成不确定度为:

$$u_{\text{rel}} = \sqrt{u_{\text{rel}}^2(m_1) + u_{\text{rel}}^2(m_2) + u_{\text{rel}}^2(m_3) + u_{\text{rel}}^2(m_4) + u_{\text{rel}}^2(R_B)}$$

式中: $u_{\text{rel}}(m_1)$ - 前处理引入的相对不确定度;

$u_{\text{rel}}(m_2)$ - 多环芳烃标准溶液及其配制过程引入的相对不确定度;

$u_{\text{rel}}(m_3)$ - 校准曲线拟合引入的相对不确定度;

$u_{\text{rel}}(m_4)$ - 重复测定样品引入的相对不确定度;

收稿日期: 2012-02-29

作者简介: 张明 (1981-), 男, 硕士, 工程师, 主要研究方向为环境监测。

$u_{\text{rel}}(\bar{R}_B)$ - 回收率引入的相对不确定度。

2 不确定度分量的评定

2.1 前处理引入的相对不确定度 $u_{\text{rel}}(m_1)$

2.1.1 取样过程引入的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(V_2)$

取样过程的不确定度主要由 1000 ml 量筒的体积校准和实验室温度变化引入的不确定度。1000 ml 量筒在 20℃ 时满刻度最大误差为 10ml；一般实验室温度变化在 $\pm 2^\circ\text{C}$ ，水在室温（20℃）的体积膨胀系数 $1.80 \times 10^{-3}/^\circ\text{C}$ 。按均匀分布考虑，采用 B 类评定，则不确定度：

$$u_{11}(V_2) = 10 \text{ ml}/\sqrt{3} = 5.774 \text{ ml}$$

$$u_{12}(V_2) = \frac{2^\circ\text{C} \times 1.80 \times 10^{-3}/^\circ\text{C} \times 1000 \text{ ml}}{\sqrt{3}} =$$

2.078 ml

则取样引入的相对标准不确定度为：

$$u_{\text{rel}}(V_2) = \frac{\sqrt{2u_{11}^2(V) + 2u_{12}^2(V)}}{V} =$$

$$\frac{\sqrt{2 \times (5.774 \text{ ml})^2 + 2 \times (2.078 \text{ ml})^2}}{1000 \text{ ml}} = 0.00868$$

2.1.2 浓缩过程引入的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(V_1)$

主要是由 1.0 ml 氮吹浓缩管的体积校准及实验室温度变化引入的不确定度。1ml 氮吹浓缩管的允差为 $\pm 0.05 \text{ ml}$ ，同 2.1.1 按均匀分布计算得不确定度：

$$u_{21}(V_1) = 0.05 \text{ ml}/\sqrt{3} = 0.0289 \text{ ml}$$

$$u_{22}(V_1) = \frac{2^\circ\text{C} \times 1.80 \times 10^{-3}/^\circ\text{C} \times 1 \text{ ml}}{\sqrt{3}}$$

$$= 0.00208 \text{ ml}$$

则浓缩过程引入的相对标准不确定度为：

$$u_{\text{rel}}(V_1) = \frac{\sqrt{2u_{21}^2(V_1) + 2u_{22}^2(V_1)}}{V_1} =$$

$$\frac{\sqrt{2 \times (0.0289 \text{ ml})^2 + 2 \times (0.00208 \text{ ml})^2}}{1 \text{ ml}} = 0.0410$$

2.2 回收率引入的相对不确定度 $u_{\text{rel}}(\bar{R}_B)$

回收率引入的不确定度的主要来源是样品在提取、浓缩、转移过程中的损失、沾污及基体效应等。为了检验该不确定度，对空白样品进行样品加标测定，加标量为 0.60 μg ，结果见表 1。

表 1 回收率引入的相对不确定度结果

(μg)

组分	平均回收量 c_T / μg	加标回 收率/%	标准偏 差 s_T	$u_{\text{rel}}(\bar{R}_A)$	$u(\bar{R}_A)$	t	$u_{\text{rel}}(\bar{R}_B)$	$u(\bar{R}_B)$
萘	0.525	87.5	0.02706	0.0419	0.0367	3.406	0.0925	0.0810
蒽	0.494	82.4	0.02337	0.0416	0.0343	5.129	0.130	0.107
二氢蒽	0.487	81.2	0.02406	0.0418	0.0339	5.540	0.140	0.114
芴	0.500	83.3	0.02460	0.0418	0.0348	4.799	0.123	0.102
菲	0.507	84.5	0.02506	0.0418	0.0353	4.389	0.114	0.0962
蒽	0.491	81.8	0.02321	0.0416	0.0341	5.343	0.135	0.110
荧蒽	0.511	85.1	0.02318	0.0415	0.0353	4.217	0.109	0.0930
芘	0.505	84.2	0.02390	0.0416	0.0351	4.506	0.116	0.0977
屈	0.522	87.0	0.02337	0.0415	0.0361	3.603	0.0957	0.0833
苯并 [a] 蒽	0.514	85.8	0.02304	0.0415	0.0356	3.990	0.104	0.0894
苯并 [b] 荧蒽	0.520	86.6	0.02162	0.0413	0.0357	3.748	0.0984	0.0852
苯并 [k] 荧蒽	0.515	85.9	0.02095	0.0412	0.0354	3.982	0.103	0.0888
苯并 [a] 芘	0.494	82.3	0.02038	0.0413	0.0340	5.213	0.131	0.108
二苯并 [a, h] 蒽	0.490	81.6	0.02785	0.04236	0.0346	5.324	0.137	0.112
茚并 [1, 2, 3-c, d] 芘	0.495	82.5	0.02316	0.0416	0.0343	5.098	0.129	0.107
苯并 [g, h, i] 芘	0.493	82.1	0.02552	0.0420	0.0344	5.195	0.133	0.109

200 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 多环芳烃标准溶液的相对不确定度为 4%，将数据代入回收率不确定度计算公式，则：

$$u_{\text{rel}}(\bar{R}_A) = \sqrt{\frac{s_T^2}{n c_T^2} + \left[\frac{u(c_s)}{c_s} \right]^2}$$

$$u(\bar{R}_A) = u_{\text{rel}}(\bar{R}_A) \bar{R}$$

对上式计算结果，我们采用 t 检验法对平均回收率与理论回收率（100%）是否有显著性差异进行检验。统计量 t 为： $t = \frac{|1 - \bar{R}|}{u(\bar{R}_A)}$ 。

本实验 $n = 6$ ，自由度 $f = n - 1 = 5$ ，查 t 分布表

(双侧) 得 $t_{(0.05,5)} = 2.571$ 。由于计算的统计量 t 的绝对值均 > 2.571 , 因此, 在概率 $p = 95\%$, 可认为所得平均回收率与理论回收率有显著性差异。由于环境监测中, 并不要求使用回收率修正测量结果, 在实验所得平均回收率与理论回收率有显著性差异的情况下, 方法回收率的不确定度则为:

$$u(\bar{R}_B) = \sqrt{\left(\frac{1-R}{k}\right)^2 + u^2(\bar{R}_A)}$$

$$u_{rel}(\bar{R}_B) = \frac{u(\bar{R}_B)}{R}$$

回收率引入的相对不确定度结果见表1。

2.3 多环芳烃标准溶液及其配制过程引入的相对不确定度 $u_{rel}(m_2)$

用乙腈稀释多环芳烃标准溶液, 得到一系列浓度的标准使用溶液, 相应的标准溶液、容量瓶、移液器量取体积引入的不确定度分别计算如下:

2.3.1 标准溶液的相对不确定度

多环芳烃标准溶液的相对不确定度均为 4% , $u_{rel}(c_s) = 0.040$ 。

2.3.2 各种量器引入的测量不确定度

容量瓶、移液器的不确定度均包括体积校准和实验室温度变化引入的不确定度。采用B类评定, 按均匀分布考虑, 各不确定度分量计算如下:

2.3.2.1 0.1 ml 移液器引入的不确定度 $u_{rel}(V_1)$

0.1 ml 移液器在 20°C 时的容量允许误差为 $\pm 2\mu\text{l}$, 一般实验室温度变化在 $\pm 2^\circ\text{C}$, 二氯甲烷的体积膨胀系数 $1.37 \times 10^{-3}/^\circ\text{C}$, 按均匀分布考虑, 采用B类评定, 则不确定度:

$$u_{11}(V) = 2\mu\text{l}/\sqrt{3} = 1.155\mu\text{l}$$

$$u_{12}(V) = \frac{2^\circ\text{C} \times 1.37 \times 10^{-3} \times 100\mu\text{l}}{\sqrt{3}} = 0.158\mu\text{l}$$

则0.1 ml 移液器引入的相对标准不确定度为:

$$u_{rel}(V_1) = \frac{\sqrt{u_{11}^2(V_1) + u_{12}^2(V_1)}}{V_1} =$$

$$\frac{\sqrt{(1.155\mu\text{l})^2 + (0.158\mu\text{l})^2}}{100\mu\text{l}} = 0.0116$$

2.3.2.2 0.2 ml 移液器引入的不确定度 $u_{rel}(V_2)$

0.2 ml 移液器在 20°C 时的容量允许误差为 $\pm 3\mu\text{l}$, 同2.3.2.1 计算, 则不确定度:

$$u_{21}(V_2) = 3\mu\text{l}/\sqrt{3} = 1.732\mu\text{l}$$

$$u_{22}(V_2) = \frac{2^\circ\text{C} \times 1.37 \times 10^{-3} \times 200\mu\text{l}}{\sqrt{3}}$$

$$= 0.316\mu\text{l}$$

则0.2 ml 移液器引入的相对标准不确定度为:

$$u_{rel}(V_2) = \frac{\sqrt{u_{21}^2(V_2) + u_{22}^2(V_2)}}{V_2} =$$

$$\frac{\sqrt{(1.732\mu\text{l})^2 + (0.316\mu\text{l})^2}}{200\mu\text{l}} = 0.00880$$

2.3.2.3 1.0 ml 移液器引入的不确定度 $u_{rel}(V_3)$

1.0 ml 移液器在 20°C 时的容量允许误差为 $\pm 10\mu\text{l}$, 同2.3.2.1 计算, 则不确定度:

$$u_{31}(V_3) = 10\mu\text{l}/\sqrt{3} = 5.774\mu\text{l}$$

$$u_{32}(V_3) = \frac{2^\circ\text{C} \times 1.37 \times 10^{-3} \times 1000\mu\text{l}}{\sqrt{3}}$$

$$= 1.582\mu\text{l}$$

则1.0 ml 移液器引入的相对标准不确定度为:

$$u_{rel}(V_3) = \frac{\sqrt{u_{31}^2(V_3) + u_{32}^2(V_3)}}{V_3} =$$

$$\frac{\sqrt{(5.774\mu\text{l})^2 + (1.582\mu\text{l})^2}}{1000\mu\text{l}} = 0.00599$$

2.3.2.4 2ml 容量瓶引入的相对不确定度 $u_{rel}(V_4)$

2ml (A级) 容量瓶容量误差为 $\pm 0.015\text{ ml}$, 多环芳烃标准溶液以乙腈为溶剂, 其体积膨胀系数 $1.37 \times 10^{-3}/^\circ\text{C}$, 实验室的温差一般变化在 $\pm 2^\circ\text{C}$, 采用B类评定, 按均匀分布考虑, 则不确定度

$$u_{41}(V_4) = 0.015\text{ml}/\sqrt{3} = 0.00866\text{ml}$$

$$u_{42}(V_4) = \frac{2^\circ\text{C} \times 1.37 \times 10^{-3} \times 2\text{ml}}{\sqrt{3}}$$

$$= 0.00316\text{ml}$$

则2ml 容量瓶引入的相对标准不确定度为:

$$u_{rel}(V_4) = \frac{\sqrt{u_{41}^2(V_4) + u_{42}^2(V_4)}}{V_4} =$$

$$\frac{\sqrt{(0.00866\text{ml})^2 + (0.00316\text{ml})^2}}{2\text{ml}} = 0.00461$$

2.3.2.5 10ml 容量瓶引入的相对不确定度 $u_{rel}(V_5)$

10ml (A级) 容量瓶容量误差为 $\pm 0.020\text{ ml}$, 同2.3.2.4 计算, 则不确定度

$$u_{51}(V_5) = 0.020\text{ ml}/\sqrt{3} = 0.0115\text{ ml}$$

$$u_{52}(V_5) = \frac{2^\circ\text{C} \times 1.37 \times 10^{-3} \times 10\text{ml}}{\sqrt{3}} =$$

$$0.0158\text{ ml}$$

则10ml 容量瓶引入的相对标准不确定度为:

$$u_{rel}(V_5) = \frac{\sqrt{u_{51}^2(V_5) + u_{52}^2(V_5)}}{V_5} =$$

$$\frac{\sqrt{(0.0115\text{ml})^2 + (0.0158\text{ml})^2}}{10\text{ml}} = 0.00195$$

稀释过程中用 0.1ml 移液器移取 0.1ml 多环芳烃标准溶液 1 次, 用 0.2ml 移液器移取 0.2ml 多环芳烃标准的乙腈溶液 2 次, 用 1.0ml 移液器移取

1.0ml 多环芳烃标准的乙腈溶液 3 次, 2ml 容量瓶用了 5 次, 10ml 容量瓶用了 1 次。多环芳烃标准溶液的相对不确定度均为 4%, $u_{rel}(c_s) = 0.040$ 。

$$u_{rel}(m_2) = \sqrt{u_{rel}^2(c_s) + u_{rel}^2(V_1) + u_{rel}^2(V_2) \times 2 + u_{rel}^2(V_3) \times 3 + u_{rel}^2(V_4) \times 5 + u_{rel}^2(V_5)}$$

$$= \sqrt{0.040^2 + 0.0116^2 + 0.00880^2 \times 2 + 0.00599^2 \times 3 + 0.00461^2 \times 5 + 0.00195^2}$$

$$= 0.0459$$

2.4 标准曲线拟合引入的相对标准不确定度 $u_{rel}(m_3)$

浓度为 1.00、10.0、100、500、1000 $\mu\text{g/L}$, 每个点测定一次。得多环芳烃线性回归方程 $y = bc + a$ 。结果见表 2。

采用液相色谱法测定多环芳烃, 曲线各点质量

表 2 多环芳烃标准系列测定结果

组分	标准浓度					峰面积 (A)		
	5.00	10.0	100	500	1000	b	a	γ
萘	139686	271504	2570720	13406260	26252072	26328	24022	0.9999
蒽	470	876	9351	46741	93639	93.65	-33.19	1.0000
二氢蒽	158591	305461	2921089	15461175	30216964	30327	16954	0.9999
芴	917010	1790908	17220836	89831353	175952244	176481	139230	0.9999
菲	271851	532845	5199012	26778447	51980016	52158	105397	0.9999
蒽	1196937	2340449	21389929	113731749	217079334	218300	636822	0.9997
荧蒽	125685	248986	2422140	12542208	24578520	24647	22407	0.9999
芘	741594	1469524	14201844	73487915	144284573	144656	113353	0.9999
屈	174662	341020	3301308	17200889	33643471	33749	31451	0.9999
苯并 [a] 蒽	345300	681815	6524355	34072803	65685021	65975	151810	0.9998
苯并 [b] 荧蒽	159357	315863	3074551	15996185	31358777	31451	22223	0.9999
苯并 [k] 荧蒽	1831451	3626492	35134087	181705073	355592152	356604	394598	0.9999
苯并 [a] 芘	1843145	3644613	35693548	185104116	360078052	361350	556655	0.9999
二苯并 [a, h] 蒽	1100018	2205873	21412566	109682113	211456206	212266	609374	0.9998
茚并 [1, 2, 3-c, d] 芘	56757	114987	1098480	5897388	11494331	11546	3027	0.9999
苯并 [g, h, i] 芘	407326	812119	7848271	41079595	78950214	79677	158678	0.9998

由标准曲线求标准不确定度, 按下式计算:

$$U(c_x) = \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(c_x - c)^2}{\sum_{i=1}^n (c_i - c)^2}}$$

$$s_R = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n [y_i - (bc_i + a)]^2}{n - 2}}$$

式中: s_R —标准曲线的剩余标准差;

a, b —标准曲线的截距和斜率;

p —实际样品测定次数, $p = 1$;

n —标准曲线的浓度点数, $n = 5$;

c_x —实际样品中多环芳烃质量浓度, $\mu\text{g/L}$;

c_i —标准曲线各点质量浓度, $\mu\text{g/L}$;

c —标准系列标准使用液的质量浓度的平均值,

$c = 323 \mu\text{g/L}$;

标准曲线拟合引入不确定度见表 3。

表 3 多环芳烃样品测定结果

组分	$C_x / \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	s_R	$U(C_x) / \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	$u_{rel}(m_3)$
萘	525	147802	6.290	0.0120
蒽	494	42.46	0.5048	0.00102
二氢蒽	487	193026	7.079	0.0145
芴	500	982866	6.209	0.0124
菲	507	394077	8.435	0.0166
蒽	491	2625806	13.387	0.0273
荧蒽	511	131414	5.957	0.0116
芘	505	704679	5.435	0.0108
屈	522	712675	5.409	0.0106
苯并 [a] 蒽	515	619846	10.504	0.0204
苯并 [b] 荧蒽	520	167609	5.964	0.0115
苯并 [k] 荧蒽	515	2009027	6.300	0.0122
苯并 [a] 芘	494	2574414	7.934	0.0160
二苯并 [a, h] 蒽	490	1952597	10.236	0.0209
茚并 [1, 2, 3-c, d] 芘	495	84156	8.118	0.0164
苯并 [g, h, i] 芘	493	719531	10.054	0.0204

2.5 重复测定样品引入的相对标准不确定度 $u_{rel}(m_4)$

重复测定6份加标量为0.60 μg空白加标样,记录对应的质量浓度值 c , 计算重复测定样品的标准差。以第一组数据为 c_x 。

$$S(c) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (c_i - \bar{c})^2}{n-1}}$$

$$u_{rel}(m_4) = \frac{s(c)}{c_x}$$

表4 多环芳烃水样加标样测定结果

组分	测定浓度/μg·L ⁻¹						s(c)	u _{rel} (m ₄)
	1	2	3	4	5	6		
萘	558	523	495	553	495	525	27.118	0.0486
蒽	523	489	473	522	470	490	23.158	0.0443
二氢蒽	520	481	463	511	462	485	24.108	0.0464
芴	533	494	476	525	474	497	24.539	0.0460
菲	540	503	483	532	479	505	24.876	0.0461
蒽	519	491	469	514	461	492	23.229	0.0448
荧蒽	539	510	490	533	480	513	23.129	0.0429
芘	536	506	483	525	473	507	23.975	0.0447
屈	546	519	498	552	496	521	24.353	0.0446
苯并[a]蒽	540	512	492	543	489	512	22.940	0.0425
苯并[b]荧蒽	533	516	499	555	497	519	21.821	0.0409
苯并[k]荧蒽	527	508	498	552	497	510	20.973	0.0398
苯并[a]芘	495	492	476	530	474	495	20.126	0.0407
二苯并[a,h]蒽	481	466	489	542	493	468	27.766	0.0577
茚并[1,2,3-c,d]芘	485	479	489	542	492	484	23.370	0.0482
苯并[g,h,i]芘	486	472	489	542	493	474	25.563	0.0526

2.6 合成标准不确定度

地表水中多环芳烃测定的各不确定度分量相互

独立, 则相对合成标准不确定度为:

$$u_{rel}(c) = \sqrt{u_{rel}^2(m_1) + u_{rel}^2(m_2) + u_{rel}^2(m_3) + u_{rel}^2(m_4) + u_{rel}^2(\bar{R}_B)}$$

$$u_i(c) = u_{rel}(c) \times c, u = 2u_i(c)$$

16种多环芳烃的测量相对合成标准不确定度、扩展不确定度如表5所示。

表5 水中多环芳烃各组分的合成不确定度和扩展不确定度

组分	(mg/L)			
	c	u _{rel} (c)	u _i (c)	u
萘	0.53	0.122	0.065	0.13
蒽	0.50	0.151	0.075	0.15
二氢蒽	0.49	0.161	0.079	0.16
芴	0.50	0.146	0.073	0.15
菲	0.51	0.139	0.071	0.15
蒽	0.50	0.158	0.078	0.16
荧蒽	0.52	0.133	0.068	0.14
芘	0.51	0.139	0.071	0.15
屈	0.53	0.123	0.065	0.13
苯并[a]蒽	0.52	0.130	0.067	0.14
苯并[b]荧蒽	0.52	0.124	0.065	0.13
苯并[k]荧蒽	0.52	0.127	0.066	0.14
苯并[a]芘	0.50	0.151	0.075	0.15
二苯并[a,h]蒽	0.49	0.162	0.080	0.16
茚并[1,2,3-c,d]芘	0.50	0.152	0.076	0.16
苯并[g,h,i]芘	0.50	0.157	0.078	0.16

3 结论

通过对超高效液相色谱法测定地表水中多环芳烃不确定度的评定, 得到16种多环芳烃测量的相对扩展不确定度。结果表明, 在引起不确定度的诸多因素中, 回收率引入的不确定度分量最大, 其次是测量重复性和标准物质引入的不确定度。不确定度分量的大小, 可为质量控制提供参考依据, 即要控制引入不确定度分量大的因素。因此, 在目前的检测水平下, 应采取各种措施, 改进前处理程序, 提高样品回收率, 从而提高检测精度。

参考文献:

[1] Witt G. Polycyclic aromatic hydrocarbons in water and sediments of the Baltic Sea [J]. Mar Pollut Bull, 1995, 31 (4-12): 237-248.

[2] 刘淑琴, 王鹏. 多环芳烃与致癌性 [J]. 环境保护, 1995, (9): 42-45.

[3] 吕爱娟, 沈加林, 沈小明, 等. 固相萃取-高效液相色谱法测定地下水中多环芳烃的技术研究 [J]. 中国环境监测, 2009, 25 (4): 19-22.

[4] 叶鹏飞, 李大义, 何德文, 等. 基于固相微萃取技术的 GC 法测定水中多环芳烃 [J]. 干旱环境监测, 2010, 24 (4): 202 - 204.

[5] JJF1059 - 1999, 测量不确定度评定与表示 [S].

[6] HJ478 - 2009, 水质 多环芳烃的测定 液液萃取和固相萃取高效液相色谱法 [S].

An Evaluation of the Measuring Uncertainty in Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in the Surface Water by the Ultra - Performance Liquid Chromatography (UPLC)

ZHANG Ming, TANG Fang - liang, XU Jian - fen, CHEN Feng, YU Bo
(Hangzhou Environmental Monitoring Centre, Hangzhou Zhejiang 310007 China)

Abstract: The study is to evaluate the uncertainty of measuring 16 Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in the surface water with UPLC through the analysis and calculation by the mathematical modeling. The uncertainty of the relative synthesis standard and relative expansion are finally calculated. The analysis reveals that among the different causes of the uncertainty, the recovery is the biggest contributor, that is followed by the repeat of measuring and reference material.

Key words: UPLC; PAHs; surface water; uncertainty

欢迎订阅

《环境科学导刊》杂志

《环境科学导刊》, 投稿及联系邮箱: ynhjkk@yies.org.cn; 电话 (传真): 0871 - 4142389; 国内统一刊号: CN53 - 1205/X; 国际标准刊号: ISSN1673 - 9655。

《环境科学导刊》(原《云南环境科学》)创刊于 1982 年, 是云南省环境保护厅主管, 云南省环境科学研究院主办, 全国公开发行的环保科技期刊。本刊主要刊登环境科学学术性论文、环境科研报告及介绍环境工程应用技术的文章。主要栏目有: 科研专题研究、环境管理、水环境保护、生态环境保护、污染防治、污染治理技术、农业环境保护、环境与人体健康、环境监测、环境影响评价等。适合所有从事环境保护工作的人员和大专院校有关专业的师生阅读, 也可供规划、农、林、水、土、卫生等部门的有关人员参阅。

《环境科学导刊》为双月刊, 每双月 25 日出版, 全年定价 60 元。读者可通过邮局汇款到本刊编辑部或通过银行转帐到云南省环境科学研究院订阅。

邮局汇款

邮政编码: 650034

汇款地址: 昆明市西山区气象路王家坝 23 号

收款人: 《环境科学导刊》杂志社

电 话: 0871 - 4142389

银行转帐

开 户 名: 云南省环境科学研究院

开户银行: 建行昆明市西园南路支行

帐 号: 53001615637050309169

E - mail: ynhjkk@yies.org.cn

ASTAR IR-200 红外三波数测油仪自校方法

邓飞宇, 林杰

(昆明市五华区环境保护监测站, 云南 昆明 650031)

摘要: 针对 ASTAR IR-200 红外三波数测油仪, 提出仪器的自校方法。

关键词: 红外三波数; 测油仪; 校验方法

中图分类号: X85 **文献标识码:** A **文章编号:** 1673-9655 (2012) 05-0128-03

ASTAR IR-200 红外三波数测油仪 (以下简称仪器) 是根据中华人民共和国国家标准 GB/T16488-1996《水质 石油类和动植物油油的测定 红外光度法》和 GB18483-2001《饮食业油烟排放标准》的要求而专门设计的仪器。

1 仪器工作原理

红外分光光度法测量原理: 在 2930cm^{-1} 、 2960cm^{-1} 和 3030cm^{-1} 3 个波数位置上测量被测样品的吸光度, 然后通过数据处理, 直接显示出被测样品的光谱图形和油份浓度, 仪器由光学系统、机械系统、电学系统及计算机等部分组成。

现在我们实验室一般所用方法是非分散红外光度法测试: 利用油类物质的亚甲基 ($-\text{CH}_2$) 在 2930cm^{-1} 处有特征吸收的特性进行测定, 预置波数选择在 2930cm^{-1} 。仪器中设定的预置波数, 必须根据被测物质的要求, 选择该物质特征吸收峰所在的波数位置, 如油类为 2930cm^{-1} , 甲苯为 3030cm^{-1} 。

1.1 标准曲线法

设定预置波数为 2930cm^{-1} , 根据所需测量的浓度范围, 相应配制 5 个已知浓度 C 的标准样品溶液, 并分别测出它们的吸光度 A , 得到 5 组 C 和 A 的数据, 按最小二乘法原理建立一元线性回归方程:

$$y = a + bx$$

式中: y —被测样品的吸光度;

x —被测样品的浓度值;

a —回归方程的截距;

b —回归系数。

如果测量出被测样品的吸光度, 则可由上式计算出被测样品的浓度值。

我们用相关系数表示计算的偏差, 当 $r \geq 0.9995$ 时表示计算结果符合使用要求。

1.2 比例系数法 (试用)

比例系数法也称单点法, 测量时只测一个已知浓度标准样品的吸光度, 建立比例系数为: $K = A/C$ 。

测出被测样品的吸光度 A , 则可计算得出被测样品的浓度值 C 为: $C = A/K$ 。

2 技术要求

(1) 外观: 新制造仪器外壳应光洁、平整、色泽均匀, 无划伤、脱落、凹陷、污蚀; 面板上文字、符号、标志应端正、清晰; 接插件、开关、旋钮接触良好, 机械连接部分紧密牢固; 主机外型尺寸: $480 \times 290 \times 190\text{mm}$; 主机重量: 16kg。

(2) 波数测量范围: $4000 \sim 2500\text{cm}^{-1}$ 。

(3) 浓度测量范围: $0 \sim 800\text{mg/L}$ (四氯化碳萃取液)。

(4) 标准曲线的线性: 标准曲线的相关系数应不小于 0.995。

(5) 仪器的检出限: 0.04 mg/L 。

(6) 仪器的重复性: 用油标准溶液在同一条件下, 平行测定 7 次, 其变异系数不大于 5%。

(7) 仪器的示值误差: 选用规定浓度范围的相应标准物质进行校验, 仪器的示值误差限为 $\pm 5\%$ 。

(8) 精密度 (相对标准偏差): $\leq 5\%$ (40mg/L 四氯化碳萃取液)。

3 校验条件

3.1 校验用设备和器材

(1) 电子交流稳压器, 0.5kW 以上。

(2) 比色皿: 1cm 、 4cm 石英比色皿。

(3) 容量瓶、分度吸管、单标线吸管, 均为 A 级。

3.2 校验环境条件（实验室的要求和工作条件）

- (1) 实验室应清洁，并装有良好的排风装置。
- (2) 实验室应具备处理在校验中产生废四氯化碳的装置。校验所用的玻璃器皿使用前均需经 1 + 1 盐酸浸泡 24h 以上，并用去离子水清洗干净。
- (3) 供电电压为 $220 \pm 22V$ 。
- (4) 环境温度为 $20 \pm 5^\circ C$ 。
- (5) 相对湿度不大于 80%。
- (6) 仪器背面距墙壁距离不小于 15cm，仪器不能受阳光直射。

4 校验项目和校验方法

4.1 外观检查

按前述各条款逐一检查。

4.2 标准曲线的线性校验

待仪器稳定后，配制油标准溶液 0.00、5、20、40、100、200、500mg/L，按照仪器操作规程进行测定，各浓度平行测量 2 次。测量完成后，仪器自动进行相关系数计算，要求 $r \geq 0.995$ 。

4.3 仪器检测限校验

测定最少 20 次空白值，仪器满足最小检出浓度值应 $> 0.04\text{mg/L}$ 。

$$L = 3\sigma_{wb}$$

式中：L—检测限； σ_{wb} —空白平行测定（批内）标准偏差。

$$\sigma_{wb} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (C_i - \bar{C})^2}{n-1}}$$

式中： σ_{wb} —标准偏差；

C_i —第 i 次测量值；

\bar{C} — n 次测量数值的算术平均值；

n —测量次数。

4.4 重复性校验

按照仪器操作规程对浓度为 5.0mg/L 的油标准溶液平行测定 6 次，测得浓度值为 $y_1, y_2, y_3, \dots, y_6$ ，并按项中公式进行计算。

要求：变异系数 $C \cdot V$ 不大于 5%。

$$C \cdot V = \frac{\sigma_{wb}}{y_i} \times 100\%$$

式中： $C \cdot V$ —变异系数；

σ_{wb} —标准偏差；

y_i —测量值的平均值。

4.5 示值误差

依次测量 3 种不同浓度的油标准，重复测量 6 次，取算术平均值作为仪器的测量值，计算仪器的示值误差 δ ，结果应符合要求。

$$\delta = \frac{\bar{C} - C_s}{C_s} \times 100$$

式中： \bar{C} —仪器 6 次测量值的平均值，mg/L；

C_s —油标准物质的标准值，mg/L。

5 校验记录

仪器型号：ASTAR IR-200；校验环境温度： $20 \pm 5^\circ C$ ；校验环境湿度：81%。

5.1 外观及常规检查

正常。

5.2 标准系列的相关性（表 1）

表 1 标准系列的相关性

浓度/mg · L ⁻¹	0	5	20	40	100	200	500
相关系数	0.9997						

5.3 示值误差测量（表 2）

5.4 重复性测定（表 3）

表 2 示值误差测量

油标准物质 浓度值/mg · L ⁻¹	示值 1	示值 2	示值 3	示值 4	示值 5	示值 6	均值	示值误差
5	5.142	5.093	4.910	5.241	5.169	5.009	5.094	1.88
40	42.002	41.284	41.560	41.098	41.159	41.864	41.494	3.74
200	206.987	208.654	207.247	200.912	204.009	205.197	205.501	2.75

表 3 重复性测定

油标准物质 浓度值/mg · L ⁻¹	示值							相对标准偏差
	1	2	3	4	5	6	7	
5	5.142	5.093	4.910	5.241	5.169	5.009	5.094	0.1188

5.5 检测限测定

表4 20次空白溶液测定值

序号	测定值	序号	测定值	序号	测定值	序号	测定值
1	0.074	6	0.069	11	0.067	16	0.071
2	0.065	7	0.071	12	0.081	17	0.075
3	0.070	8	0.076	13	0.074	18	0.069
4	0.084	9	0.074	14	0.082	19	0.074
5	0.074	10	0.079	15	0.070	20	0.069

$$\sigma_{wb} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (C_i - \bar{C})^2}{n-1}} = 0.0054$$

$$L = 3\sigma_{wb} = 0.0162$$

$L = 0.0162$ 满足测定最少 20 次空白值，仪器满足最小检出浓度值应大于 0.04mg/L。

6 校验结果

合格。

参考文献：

- [1] 冯刚. 智能红外测油仪 [D]. 吉林: 长春工业大学硕士学位论文, 2007.
- [2] 李兆汉. 红外分光测油仪及分析方法的改进 [J]. 环保科技, 2010, (4): 64-69.
- [3] 安卫东, 何秉站, 韩晓飞, 等. 红外分光测油仪性能评价方法的探讨 [J]. 化学分析计量, 2006, 15 (2): 50-51.

Self – Calibration of ARSTAR IR – 200 Infrared Oil Content Analyzer

DENG Fei – yu, LIN Jie

(Wuhua District Environmental Monitoring Station, Kunming Yunnan 650031 China)

Abstract: The methods are proposed for the self – calibration of ARSTAR IR – 200 infrared oil content analyzer.

Key words: ARSTAR IR – 200; oil content analyzer; method of calibration

南宁市医用Ⅲ类射线装置使用及防护现状调查

梁小丽

(南宁市环境保护监测站, 广西南宁 530012)

摘要: 采用现场检查和机房周围环境监测相结合的方法, 对南宁市 195 家 291 台Ⅲ类医用射线装置的防护状况进行了检查和监测。经过整改后, 医疗单位射线装置检测合格率为 100%。应从宣传培训、制度管理、监督监测等方面加强Ⅲ类医用射线装置放射防护工作。

关键词: Ⅲ类射线装置; 防护; 调查; 南宁

中图分类号: X34 **文献标识码:** A **文章编号:** 1673-9655 (2012) 05-0131-03

南宁市单纯使用医用Ⅲ类射线装置单位大约有 200 家。从 2009 年 3 月 1 日起, 《广西壮族自治区辐射安全许可管理办法》明确规定使用Ⅲ类射线装置辐射工作单位的许可证, 由设区市级环境保护行政主管部门负责核发。2010 年至 2011 年, 为了配合南宁市《辐射安全许可证》核发工作, 加强对辐射单位的监管, 南宁市核与辐射安全监督管理站对辖区内 195 家医疗单位的 291 台Ⅲ类医用射线装置的防护状况进行了发证前监督检查和监测。并依据国家相关标准对其进行了辐射防护评价。

1 内容和方法

1.1 检查方法及内容

检查采用查看档案资料和现场检查落实相结合的方式。按环保部门颁发《辐射安全许可证》的要求, 重点检查医用射线装置的综合管理(管理制度、应急预案、安全操作规程、受检查防护规定等)、场所设施(隔室操作、门窗防护、电离辐射警示标志、指示灯、候诊位设计等)、辐射防护档案(包括培训、工作人员体检档案)、监测设备(个人剂量计)进行检查。

1.2 监测仪器

白俄罗斯产 AT1123 型 X- γ 射线剂量仪, 测量范围: 10nSv/h ~ 10Sv/h; 精度: 读数 $\pm 15\%$; 能量响应: $\pm 20\%$ (15keV ~ 10MeV); 响应时间: 10ns ~ 30ms 的脉冲时间。仪器使用前经中国计量科学研究院检定, 在检定有效期内。

1.3 监测布点

依据相关标准在 X 射线机机房周围的环境敏

感点设置监测点位。主要布点: 防护门表面及门缝、观察窗中间、操作位置、机房通风窗、候诊区及相邻房屋敏感点。

1.4 监测方法

依据《环境地表 r 辐射剂量率测定规范》、《医用 X 射线诊断卫生防护标准》、《电离辐射防护与辐射源安全基本标准》进行布点监测。在摄片操作状态下, 每个监测点取测量最大值, 再乘上仪器的刻度因子, 所得结果作为该点的监测结果。

1.5 评价依据

依据《电离辐射防护与辐射源安全基本标准》(GB18871-2002) 进行监测评价^[1]。该标准规定: 职业照射年有效剂量 ≤ 20 mSv, 公众照射年有效剂量 ≤ 1 mSv。本次评价从辐射防护最优化原则出发, 取上述剂量的 1/4 作为年剂量管理约束值, 即取 5 mSv 作为职业人员的年剂量管理约束值, 取 0.25 mSv 作为公众成员年剂量管理约束值。

2 结果

2.1 检查结果

共检查 195 家医疗单位的 291 台Ⅲ类医用 X 射线机。所检查的 195 台Ⅲ类医用射线装置中有牙科 X 射线机、医用诊断 X 射线机、全身 CT 扫描机、高频 X 射线机、床边机、C 形臂。291 台医用诊断 X 射线机分布情况见表 1。

监督检查重点是检查Ⅲ类医用 X 射线机的综合管理、场所设施、辐射人员档案、个人监测设备等情况。从检查结果得知, Ⅲ类射线装置使用单位大都制定了辐射事故应急预案、仪器操作规程、工作人员安全培训制度等管理规章制度; 建立了辐射工作人员情况档案, 从业人员取得自治区辐射安全培训考核合格证; 按规定设置电离辐射警示标志,

收稿日期: 2012-04-10

作者简介: 梁小丽 (1971-), 女, 广西南宁人, 工程师, 从事环境监测及管理工作。

在机房门口有工作状态指示灯；工作人员配有个人剂量计、铅衣等个人防护用品。但乡镇医院在放射防护设施上较为薄弱。主要表现在以下几个方面：

(1) 地址选择不合理

X 射线机房的选址没有考虑周围环境的安全，机房没有设在建筑物底层的一端或单独设置。有的机房设置在楼房中间，有的机房与居民楼靠得很近，并且有的还在机房与居民楼相临的墙壁上留有窗户，窗户只装有普通挡风玻璃而未加其他防护。

(2) 机房面积不合要求

大部份 X 射线机房的面积过小，只有 10 ~ 20 多 m²，离标准要求相距甚远。

表 1 医用诊断 X 射线机分布情况^[2]

	X 射线机 (台)			CT 机 /台	牙科 X 射线机/台	总数 /台
	≤200 mA	200 ~ 500 mA	≥ 500 mA			
青秀区	9	0	5	1	9	24
江南区	9	0	4	0	0	13
兴宁区	8	3	12	4	7	34
西乡塘区	13	3	11	1	8	36
邕宁区	5	1	7	2	2	17
良庆区	9	0	4	1	1	15
马山县	8	0	6	3	0	17
宾阳县	21	1	10	3	0	35
隆安县	12	1	5	3	1	22
上林县	13	0	7	1	0	21
横县	22	0	7	0	0	29
武鸣县	12	1	4	1	0	18
华投	0	1	0	0	0	1
相思湖区	2	1	0	0	1	4
经开区	4	0	0	0	1	5
合计	147	12	82	20	30	291

(3) 机房布局不合理

大部份 X 射线机房是根据需要将原有的闲置房间进行简单的改造后投入使用，并未按专用 X 射线机房的设计来建造，没有考虑机房布局合理问题。部分医院不分别设置工作人员和病人出入口。候诊位置选择不适当，没有相应的防护措施。有的医院医生操作仪器时，就在机房内，没有隔室操作。机房墙壁未用硫酸钡进行粉刷，墙壁厚度未达到要求。

(4) 机房门窗设置不合理

这是最为普遍的问题。机房的门窗没有按照要求有与其所在墙壁相同的防护厚度，很多 X 射线机房的门窗设置根本达不到要求，导致射线泄漏较为严重。

(5) 对人员的防护不到位

对医生的个人防护和个人剂量监测不到位。在

明知机房防护不符合要求的情况下，不采取适当的个人防护措施而直接进行曝光操作；没有佩带个人剂量计或未按要求进行个人剂量计的定期检测。对公众的保护意识不强，首先表现在机房的防护设施简陋上，另外就是医技人员贪图便利，不负责任，在没有将防护门关闭好的情况下匆忙操作，也不提醒候检者或其他无关人员适当远离机房。

2.2 X 射线机机房环境辐射水平检测结果

2.2.1 检测结果的评价方法

检测结果的评价方法是 X 射线装置运行状态下机房周边的周围剂量当量率与医院工作人员、公众年估算最大接触时间的乘积算出年有效剂量同《电离辐射防护与辐射源安全基本标准》(GB18871 - 2002) 中医院工作人员和公众年剂量管理约束值进行比较，评价是否符合标准要求。

2.2.2 检测结果

在监测中，一些 X 射线装置机房辐射防护做得较差，主要表现在：医用诊断 X 射线机机房防护门所使用的铅皮厚度未达到国家标准；门上的铅皮宽度也不够，不能将门与门框之间的缝隙有效覆盖；门与门框的搭接不严密；有的医院的门甚至没有覆盖铅皮，仅仅是在门上包裹一层普通铁皮；或什么都没有，就一扇木门。在机房内留有大面积的通风窗且未加任何防护，窗户用普通玻璃、木板、窗帘遮挡；或通风窗高度不够且正对着公众经常出现的场所。观察窗铅当量未达到国家标准，有的采用的是普通玻璃，或观察窗铅玻璃开裂老化。对这些防护不到位的 X 射线装置使用单位，都要求其限期整改，经过整改后，此次检测的 195 家医疗单位的医院工作人员和公众年剂量管理约束值都能达到《电离辐射防护与辐射源安全基本标准》(GB18871 - 2002) 的要求，检测合格率为 100%。

3 原因分析

3.1 领导重视不够，经费不足

某些乡镇级医院领导及放射工作人员对 X 射线产生的危害认识不足，认为放射科工作量不大，从而产生防护可有可无的麻痹思想，在机房防护上的重视程度不够，投入也不够。有很多医疗机构因为经费不足，没有能力也不愿意在机房防护上按标准的要求来建设。

3.2 未执行环评及落实“三同时”的要求^[5]

由于此次监测都是为补办环评手续监测，医院在建设 X 射线机房的时候，在机房的选址建造中不重视对周围环境的影响，未按专用 X 射线机房的设

计来选址建造,导致机房的位置布置不科学。同时,由于缺乏专业的指导,很多医院领导也不知道该如何做好机房的防护工作。在新建、改建、扩建 X 射线机房时,未落实“三同时”的要求,大多数医院没有考虑到 X 射线机房防护的同时设计、同时施工、同时竣工验收。一些工程是由没有设计能力和没有施工条件的单位进行设计和施工的,使得一些医疗卫生单位的 X 射线机房设计和建设存在严重缺陷。

3.3 相关辐射及环保法律法规意识淡薄

部分医疗机构法制观念淡薄,对相关辐射及环保法律法规知之甚少,辐射防护制度制定不严格、不落实。

3.4 责任心不强,不重视工作人员及公众的防护

部分医疗机构没有认识到 X 射线危害的严重性及放射防护工作的重要性,责任心不强,不重视工作人员及公众的防护,没有采取切实可行的防护措施,落实放射工作人员健康监护和加强陪护及候诊者的防护。

4 对策

4.1 加大辐射及环保法律法规、辐射防护知识的宣传和教

育,提高整体防护意识^[6]
对医疗单位的领导及放射工作人员进行辐射及环保法律法规培训,使他们了解国家相关政策、法规、标准及辐射基本知识,认识到辐射危害的严重性及放射防护工作的重要性,增加责任感,采取切实可行的防护措施加强对工作人员及公众的防护。同时对公众进行辐射基本知识的宣传,树立自我防范意识,避免不必要的照射。

4.2 严格执行环境影响评价、“三同时”以及竣工验收制度

对新建、扩建、改建的 X 射线机房及其放射防护

设施,严格按照环境影响评价、“三同时”以及竣工验收制度的要求进行审查,不符合要求的,不得发放《辐射安全许可证》,并做好日常的监督复查。

4.3 加强行政协调和监督监测力度^[7]

Ⅲ类射线装置原来由卫生部门管理,现在改为环保部门管理,并要求办理《辐射安全许可证》。由于目前卫生部门仍对Ⅲ类射线装置的使用进行职业放射防护的监测,两类不同管理范畴的监测加重医院负担,环保部门应该积极与卫生行政部门协调,明确职责,避免重复监测,减轻医疗机构的负担特别是农村医疗单位的经济负担,争取政府财力支持,增大乡镇医疗单位放射防护投入。同时加强在放射防护管理工作方面监督监测力度,提高监督覆盖率,增加监督频率,每年对医疗机构设备、场所、设施进行防护检测。做好技术指导,最好在监督监测时结合医院实际情况对射线装置防护的技术问题进行指导,提高医用 X 射线机防护监督监测水平,进行规范管理。

参考文献:

- [1] GB18871 - 2002, 电离辐射防护与辐射源安全基本标准 [S].
- [2] 闫革彬. 北京市昌平区放射诊疗单位现状调查及分析 [J]. 中国辐射卫生, 2007, 6 (2).
- [3] 易井萍. 2008 年舟山市放射卫生监测结果分析 [J]. 中国公共卫生管理, 2009, (6).
- [4] 陈玉. 海南省 31 台 CT 机机房辐射防护状况调查分析 [J]. 中国职业医学, 2007, 34 (6).
- [5] 刘祥铨. 福州市医用诊断 X 射线机使用及放射卫生防护状况调查 [J]. 中国辐射卫生, 2007, 16 (4).
- [6] 苏首勋. 濮阳市乡镇卫生院医用诊断 X 射线工作防护现状及对策 [J]. 中国职业医学, 2005, 32 (5).
- [7] 王伟. 宁夏医用 X 射线机防护监督监测中的问题与建议 [J]. 中国辐射卫生, 2007, 16 (4).

An Investigation of the Current Use and Safeguard of the Medical Grade III Radial Apparatus in Nanning Municipality

LIANG Xiao - li

(Nanning Municipal Environmental Monitoring Station, Nanning Guangxi 530012 China)

Abstract: The check and monitoring are carried out of the 291 medical Grade III radial apparatus in 195 medical work units. The field visit and the monitoring of the ambient environment of the equipment room are done. After reform for improvement, all the apparatus being checked pass the test. It is suggested to enhance the safeguarding of the medical Grade III radial apparatus through awareness building, training, institutional management, supervision and monitoring.

Key words: Grade III radial apparatus; safeguarding; investigation; Nanning

热释光测量法在云南省辐射 环境质量监测中的应用

杨渐文¹, 文自富¹, 李程²

(1. 云南省辐射环境监督站, 云南 昆明 650034; 2. 云南省安全生产监督管理局, 云南 昆明 650041)

摘要:介绍了热释光测量法, 分析了2010、2011年云南省应用热释光测量法测量辐射环境空气质量的数据结果, 认为该方法是一种很好的方法。

关键词:热释光; 辐射环境监测; 应用; 云南

中图分类号: X34 **文献标识码:** A **文章编号:** 1673-9655 (2012) 05-0134-03

热释光剂量计 (thermoluminescent dosimeter, 简称 TLD) 是 20 世纪 60 年代发展起来的一种新型固体剂量计, 可用于测量 α 、 β 、 γ 、X 等多种射线, 具有灵敏度及精确度高、体积小、重量轻、可多次重复使用等特点, 得到了广泛应用。其测量环境辐射累计剂量的原理^[1,2]是: 某些物质具有热释光性, 即它们受到放射性辐照后物质结构内部的电子能级发生变化, 部分电子跃迁到较高的能级, 并被由于晶体掺杂后的缺陷所形成的陷阱所俘获, 把经过照射的材料加热, 受热激发的电子返回基态能级, 同时把储存的能量以光的形式释放出来, 热释光测量系统将光强度转换成能量值自动读出所受照射量。

1 实验部分

1.1 热释光测量系统及 TLD 的选取

热释光测量系统主要由热释光剂量计 (型号为 BR1000)、FJ427A1 型热释光读出器、FJ411B 退火炉及 FJ-417 型辐照器组成。由于 LiF (Mg, Cu, P)^[3,4] 材料具有组织等效性好、灵敏度高、信噪比较理想等优良的剂量学特性, 本实验选取的 TLD 元件均是 LiF (Mg, Cu, P) 材料的。

1.2 TLD 的筛选及准备

筛选的目的主要是选取分散性小、灵敏度和本底较一致的探测器, 通常选择分散性在 5% 以内的探测器备用。筛选过程包括退火、测量 TLD 本底、筛选、辐照、筛选、退火, 即: 首先将探测器放入预热过的退火炉中在 240°C 条件下退火 10min (退火时间不够, 剂量片本底难以消除; 退火时间过长, 影响了剂量片内部结构, 造成剂量片无效), 然后放在铝板上迅速冷却, 将探测器转入读出器中

测出探测器自身本底值, 选取一批本底值接近的探测器在大剂量和小剂量下反复照射 2~3 次, 再次测量, 与预设辐照量对比剔除读数偏大或偏小的片子, 选出分散性在 5% 以内的探测器再次退火, 待其温度降至室温后, 迅速装入密封的自封袋中 (避免受潮), 用黑色胶带缠绕避光, 再次装入自封袋中, 编号, 放入事先准备好的铅罐备用。通常每个测点放置 3 个探测器。

1.3 TLD 的布设与回收

选取 TLD 元件的布放位置很重要, 应尽量选取周围地势开阔的地方, 距离建筑物至少 10m, 将 TLD 装入自制的铁栅栏 (小铁笼) 后悬挂在离地 1m 的地方, 避免太阳直射及雨淋, TLD 布设 2~5 个月以后回收。回收时, 取下 TLD 后迅速放入铅罐中, 带回实验室测量。同时, 为了做对比, 布置 TLD 时, 用 BH3103B 型 γ 辐射剂量率仪在相应同点位分别测量了布置地的瞬时 γ 剂量率, BH3103B 型 γ 辐射剂量率仪生产厂家为北京核仪器厂。

1.4 TLD 的实验室测量

在计算机上, 将热释光测量系统专用软件界面调至“测量”状态, 把收回的热释光剂量片用干净的镊子依次夹入热释光读出器加热盘中读出剂量片的值。由于每个地方布设 3 个剂量片, 所以每个地方的环境累积剂量值是 3 个剂量片读数的平均值。值得注意的是, 此时热释光读出器的测出值是仪器自动扣除了仪器本底和剂量片本底后的净值。

2 结果与分析

2010 年和 2011 年在云南省境内布设了 9 个测点利用热释光法进行环境 γ 辐射累积剂量的监测, 每年分上半年和下半年共 2 次, 同时在每次挂出剂量片时用 BH3103B 型 γ 辐射剂量率仪对每个测点进行测量, 测点多布置于各地气象站。

表1 热释光法测量结果及 γ 剂量率仪测量结果

监测点位	时间	累积时间/h	累积剂量/ μGy	累积剂量率 $/10^{-8}\text{Gy}\cdot\text{h}^{-1}$	BH3103B 测量结果 $/10^{-8}\text{Gy}\cdot\text{h}^{-1}$
云南省辐射环境 监督站楼顶	2010年上半年	1791.3	161.2	9.0	9.3
	2010年下半年	941.3	76.27	8.1	8.9
	2011年上半年	2154.6	190.2	8.8	9.2
怒江气象站	2010年上半年	1603.3	140.3	8.8	9.4
	2010年下半年	785.7	59.9	7.6	10.6
	2011年上半年	2213.0	176.5	8.0	9.7
香格里拉气象站	2010年上半年	1655.6	213.7	12.9	9.5
	2010年下半年	888.3	87.8	10.0	11.1
	2011年上半年	2157.5	235.7	10.9	10.6
丽江气象站	2010年上半年	1626.8	192.0	11.8	11.6
	2010年下半年	892.3	90.2	10.1	10.8
	2011年上半年	2159.5	226.0	10.5	10.7
大理气象站	2010年上半年	1637.5	161.8	9.9	9.1
	2010年下半年	822.1	54.1	6.5	9.9
	2011年上半年	—	—	—	—
昆明市太华山气象站	2010年上半年	1656.4	145.7	8.8	9.3
	2010年下半年	930.1	68.1	7.3	8.9
	2011年上半年	1996.0	149.8	7.5	8.6
临沧气象站	2010年上半年	1627.7	244.5	15.0	13.9
	2010年下半年	767.0	119.8	15.6	16.0
	2011年上半年	2257.5	329.5	14.6	15.8
西双版纳气象站	2010年上半年	1633.4	160.2	9.8	11.3
	2010年下半年	912.7	111.8	12.2	11.4
	2011年上半年	2426.2	257.7	10.6	11.0
玉溪气象站	2010年上半年	1577.3	173.3	11.0	11.2
	2010年下半年	957.8	97.3	10.2	11.0
	2011年上半年	2473.1	270.2	11.0	11.1

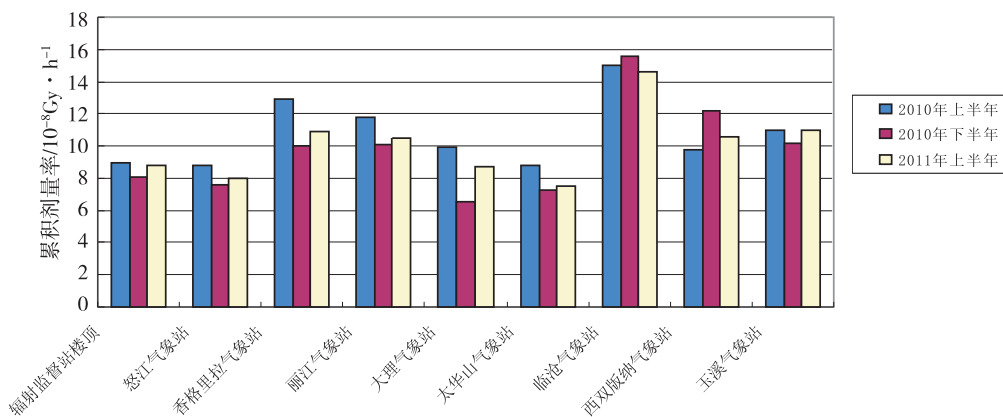


图1 热释光法测量9个点位累积剂量率结果柱状图

(1) 从表1数据看, 所测9个点的 γ 辐射水平在正常范围内波动, 且2010年上半年、下半年及2011年上半年用热释光法所测9个点 γ 辐射累积剂量率和用 γ 辐射剂量率仪直接测出的结果较为一致的, 说明两种方法都比较稳定, 在环境辐射

水平监测中能起到相互对比的作用。

(2) 从表1数据看, 大多数监测点用热释光法测出值小于 γ 辐射剂量率仪的测出值。可能是通常将热释光剂量片悬挂在气象站百叶箱下, 百叶箱对射线造成一定的遮挡作用, 而用 γ 辐射剂量

率仪测量点位于气象站开阔地,造成了测量值的差异。另外,热释光法测量 γ 累积剂量率值是环境 γ 辐射的一个长期稳定值,用 γ 辐射剂量率仪测出的则是瞬时值,本身两种测量方法原理不同,也会导致结果的差异。

(3)从图1看,9个测点在2010年上半年、下半年及2011年上半年用热释光法测出的累积剂量率值较为稳定,表明该方法测出结果连续性及稳定性较好。

3 质量控制

(1)每年由中国科学计量研究院刻度热释光测量系统并发放检定证书,接受其剂量检验及刻度系统的线性,二者均达到标准要求。

表2 2011年剂量检验结果

射线质	辐照值/mGy	实测值/mGy	相对误差/%
$^{137}\text{Cs}\gamma$ 辐射	1.80	1.85	2.60

表3 2011年线性刻度结果

辐照剂量/mGy	0.20	0.40	0.60	2.00	3.00
变异 (Hi + Ij) / Ha	0.98	1.03	1.03	1.10	1.10
系数 (Hi - Ij) / Ha	0.90	0.94	0.97	1.04	0.99

(2)每个监测点位均布设3个及以上剂量片,测值求平均值,以保证数据的准确性。

(3)操作人员均经过培训持证上岗,能够做到熟练操作。

4 注意事项

(1)筛选剂量片过程中,无论是辐照、读数还是退火,尽量保持片子不翻面,避免在盘子里发生较大的滑动摩擦,否则会影响测量结果。若发生上述情况,应视情况重做该部分实验。

(2)在实验准备过程中,认真测量仪器本底和剂量片自身本底,并在测量时扣除本底值,以保证

数据的准确性。

(3)在计算某段时间内的累积剂量值时,要扣除从筛选剂量片结束到挂片以及从取片到测量这两个时间段内放置于铅罐内剂量片的附加剂量。

(4)挂片选取地点时,尽量选择气象站观测坪,气象站地势开阔,地点及内部设施不易受外界因素发生变迁。形成专人看守联系制度,若TLD发生被盗丢失时,接到丢失报告后重新挂片,以保证数据的延续和完整性。

(5)筛选出的热释光剂量片一定要用自封袋或者用其他材料密闭包装好,以免受潮,最好用黑色不透明胶带缠绕避光。

5 结语

云南位于中国西南边陲,矿物资源较为丰富,省内开展了多个核技术应用项目,且与两个拥有核能力的国家印度和巴基斯坦相邻。用热释光法测量环境辐射累计剂量对于掌握全省辐射环境质量状况和变化趋势有着十分重要的意义,同时也为政府加强辐射环境管理提供了技术支持。随着社会的发展,核技术应用项目日渐增多,人们对云南省辐射环境质量状况越来越关注,加强核与辐射环境质量监测和监管显得尤为重要。热释光法测量环境 γ 辐射累积剂量值较为简便,稳定性好、灵敏度高,在辐射环境监测中起到了不可替代的作用。

参考文献:

- [1] GB10264-88, 个人和环境监测用热释光剂量测量系统 [S].
- [2] GB8998-88, 环境热释光剂量计及其使用方法 [S].
- [3] NaKajima T. Development of a new highly sensitive LiF thermoluminescence dosimeter and its application [J]. Nucl Instrum Methods, 1978, (157): 155.
- [4] Horowitz YS. LiF: Mg, Ti Versus LiF: Mg Cu, P: The Competition Heats up [J]. Radiat prot Dosim, 1993, (47): 114, 135.
- [5] 王海军. 热释光测量在环境 γ 辐射水平调查中的应用 [J]. 海军医学杂志, 2006, 27 (2): 110-112.

The Application of Thermoluminescence Measurement in the Monitoring of Radiation Environmental Quality in Yunnan

YANG Jian-wen¹, WEN Zi-fu¹, LI Cheng²

(1. Yunnan Provincial Radiation Environment Supervision Station, Kunming Yunnan 650034 China)

Abstract: The thermoluminescence measurement is introduced in this article. The analysis of its measurement data about the radiation environmental air quality in Yunnan from 2010 to 2011 shows that it is a good method.

Key words: thermoluminescence; environmental radiation monitoring; application; Yunnan