PCBs 的定量误差平均为 10%，完全符合国际 AQA 要求，分析质量属国际优良级.

目前国际上推荐以 PCB_{1260}（即碳数量为 12，含氯量为 60%的联苯化物）为 PCBs 统一定量的基准物[4]，但考虑到我国多氯联苯的生产条件，氯化程度与国外比较，可能存在稍许差异，在定性定量时分析者应注意此问题.

6. 丙酮/己烷 (1:1) 是优选的溶剂，能加强对脂肪球的溶解渗透. 它可以得到最高的回收与最小的乳化. 硫酸净化采用超量，要求操作者按文中要求上下倒动，如果强烈振摇则产生浑悬胶冻，严重影响离心分离.

参 考 文 献

[1] Reggie Vaz, *Analytical Methodology Used at the Swedish National Food Administration for Analysis of Organochlorine Residues in Human Milk* (Working Paper), 1980 .

[2] Takashi Kashimoto, *J. Food Hyg. Soc. Jpn.* **20**(1), 1(1979).

[3] L. D. Sawyer, *J. Ass. Off. Anal. Chem.*, **61**(2), 272—281 (1978).

[4] WHO/UNEP Report of a Consultation on the Organochlorine Compound Components, Geneva, Nov. 18—21, 1980.

[5] 许征帆，环境保护，3，26—28 (1982).

[6] Calabrese, E. J., *Reviews on Environ. Health*, **2**(4), 285 (1977).

[7] Doguchi, M., *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **13**, 57—63 (1975).

[8] Holden, A. V., *Nature*, **228**, 1220—1221 (1970).

[9] Noren, K., *Acta Chem. Scand.*, **22**, 2289—2293 (1968).

[10] Porter, M. L., *J. Am. Off. Anal. Chem.*, **53**, 1300—1303 (1970).

[11] Stalling, D. L., *Environ. Health Perspect.*, 1, 159—164 (1972).

[12] Westoo, G., *Acta Chem. Scand.*, **24**, 1639—1644 (1970b).

含氮化合物在土壤和地下水中的迁移转化和积累

——生活污水中含氮化合物进入土壤后的动态研究

江德爱　王永华　唐懿达　杨劲松*　张洪业*

（北京大学地理系）

本研究模拟用生活污水灌溉农田，探讨各种形态的含氮化合物在土壤中的迁移、转化规律以及对地下水硝酸盐含量的影响.

一、材料和方法

我们设计了两种类型的土壤柱试验和一组有机氮的培养试验.

（一）一类土柱（第 1、2 号土柱）

1. 第 1 号土柱　采北京西郊双清路清灌菜园土壤，按其原来层次和容重，装填成 120 厘米厚的土壤柱（置内径 10 厘米的聚氯乙烯管中）. 在该柱的 15、60、105 厘米深处，分别设测试 Eh 的小孔. 用北京西郊一亩园污水泵站的生活污水淋溶土柱（见图 1），持续淋溶一个月后，取历次淋溶液测定氨态氮、硝态氮、有机氮、亚硝态氮、pH、Eh 等.

2. 第 2 号土柱　采双清路附近林中土壤，装填成 40 厘米厚的土壤柱（置内径 8 厘米的聚氯乙烯管中），用 100 毫克/升的氨态氮溶液淋溶. 共进行 9 次淋溶，取历次淋出

---

* 本系 77 级毕业生.

表 1 1 号土柱淋溶前后土壤含氮组分测定结果

土壤层次 (cm) \ 组分 含量 (ppm)	氨 氮		硝 态 氮		亚硝态氮	
	淋溶前	淋溶后	淋溶前	淋溶后	淋溶前	淋溶后
0—30	13.4	8.0	20.25	4.85	0.345	0.245
30—60	8.0	9.5	12.75	4.60	0.138	0.150
60—90	6.8	6.4	5.35	5.00	0.134	0.215
90—120	5.2	6.1	5.35	3.10	0.113	0.150

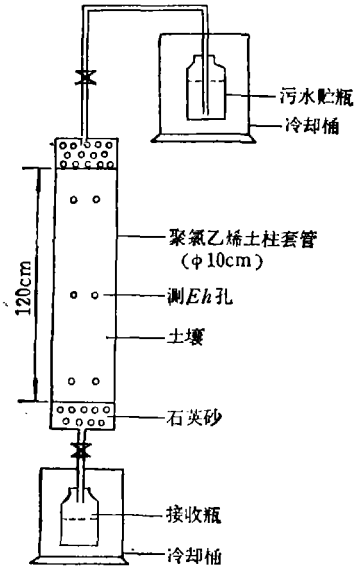

图 1 1 号土柱淋溶装置示意图

液进行分析.

(二) 第二类型土柱(第 3、4 号土柱)

取双清路附近小树林中的新鲜表土1200克(其含水量为 12%),自然风干后装入第 3、4 号土柱内. 于两土柱内分别加入浓度为 1000 毫克/升的 NH_4^+ (3 号柱)和 NO_2^- (4 号柱) 溶液各 100 毫升 (所加 NH_4^+ 和 NO_2^- 溶液的浓度均以N计, 即相当于加入 100 毫克的氨氮或亚硝态氮). 加入含氮物质后,其含水情况稍低于原来土壤的含水量. 因此, 土壤柱能保持水分不至淋出. 将 3、4 号土柱置于约 20℃ 的室温下培养 7 天,培养前和培养一周后分别测定各组分含量. 此土柱试验目的为探讨 NH_4^+ 和 NO_2^- 在土壤内常温常压下培养时的转化情况.

(三) L-谷氨酸培养试验

配制 L-谷氨酸 ($C_5H_9O_4N$, 分子量 = 147.13) 溶液 200 毫克/升. 在溶液中加入经过培养基培养的土壤提取液 (内含培养基及硝化、亚硝化细菌). 在 37℃ 常压下培养,每隔 24 小时测定有关组分. 培养试验目的是为探讨生活污水中的主要有机氮成分——氨基酸在常压下的转化情况.

二、结果与讨论

1. 生活污水中含氮物质的主要形态

一亩园污水泵站的污水为比较典型的生活污水. 其含氮组分的含量见表 2. 其中氨氮含量占 4 种形态氮的 90.9%, 有机氮含量次之, 其它两种形态氮即硝态氮和亚硝态氮含量甚微,仅占 2.3%. 从北京西郊其它两处的污水测定值(见表 3) 也得到类似的结果.

表 2 一亩园泵站生活污水各组分含量

组 分	pH	Eh	氨氮 (ppm)	有机氮 (ppm)	硝态氮 (ppm)	亚硝态氮 (ppm)	BOD
测 得 值	7.64	386	20.0	1.50	<0.5*	0.0056	9.36

* 所用硝酸根电极的检测下限.

表 3　生活污水中各含氮组分含量(ppm)

来源 \ 组分 含量	氨　氮	有机氮	硝态氮	亚硝态氮
北京西郊六郎庄	42.0	3.80	<0.2*	0.075
北京西郊皇亭子	43.0	5.00	<0.2*	0.100

* 0.2ppm 为所用硝酸根电极的检测下限.

表 4　L-谷氨酸培养试验测定结果

组分含量 \ 培养天数	0	1	3	5	7	9	11	13	15
有机氮	18	13	12		6.0	4.7	4.5	2.5	2.0
氨氮	0.66	7.6	8.0	12	9.8	8.4	8.2	5.0	3.5
硝态氮		<0.2*	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2
亚硝态氮	0.070	0.060	0.065	0.076	0.067	0.073	0.084	0.073	0.091
pH	4.8	7.14	7.68	7.67	7.88	7.99	8.06	8.29	8.57
Eh	489	416	364	358	383	397	326	355	360

* 0.2为所用电极的检测下限以上数据除 pH 和 Eh 外,其余均以 ppm 表示.

我们认为这是由于生活污水在下水道系统贮送过程中，在微生物的作用下，其中大部分易降解的有机物已氨化．又由于有机物的降解造成的厌氧条件及 NH_4^+ 的大量存在,抑制了 NH_4^+ 的进一步硝化作用.

为证实以上看法,做了有机氮化合物-谷氨酸的降解试验,结果见表 4.

L-谷氨酸经过 1—2 周的常压培养后，培养液中各种形态的氮化合物的相对含量与生活污水类似.所不同的是,谷氨酸的减少及 NH_3 的生成使溶液的 pH 值逐渐增加，造成 NH_3 易于逸出的 pH 条件．因此在培养 5 天后，溶液中氨氮含量逐步降低．因降解过程耗氧和 pH 值升高使 Eh 显著降低．而生活污水中除氨基酸等含氮有机物外，尚有其它有机物，其降解产生的有机酸和 CO_2 可以中和或部分中和 NH_3 所造成的碱性条件．因此,生活污水中的 pH 值不会太高(一亩园的污水为 7.6)．因而，可比谷氨酸培养液保留更多的氨氮.

2. 生活污水进入土壤后，四种形态氮化合物的动态

(1) 氨氮和有机氮　1 号土柱历次淋出液中各组分含量见表 5．从表 5 可以看出，生活污水中的主要含氮组分氨氮和有机氮的绝大部分被土壤吸附(或阻留)，尤其是氨氮含量在生活污水中为 20ppm (表 2)，占 4 种形态氮总和的 90.9%，而淋出液的氨氮平均含量为 0.3ppm，占 0.7%．有机氮的情况与氨氮类似.

用纯 NH_4^+ 溶液(100 毫克氨氮/升)淋溶的 2 号土柱，其淋出液及土壤测定数据见表 6．在前三次的淋出液中，氨氮含量均甚微，而在这一周内的淋溶量已达 11.9 厘米，远远超过了农田灌溉量．说明在一般的农田灌溉情况下，NH_4^+ 不易迁移至土壤根部带

表 5 第 1 号土柱历次淋出溶液中各组分含量

样 品	取样日期	淋出液		土壤柱 Eh*			氨氮 (ppm)	有机氮 (ppm)	硝态氮 (ppm)	亚硝态氮 (ppm)
		pH	Eh	上	中	下				
1	10.11		432				0.104	1.08	44.6	0.014
2	10.15		492	492	487	466	0.112	0.72	82.0	0.017
3	10.17		437				0.156		72.0	0.097
4	10.21	7.10	432	462	477	477	0.180	0.64	56.8	0.187
5	10.24	7.10	464				0.182	0.44	30.0	0.076
6	10.27	7.14	427	432	442	477	0.240	0.35	20.0	0.110
7	10.30	7.16	484				0.290	0.30	20.4	0.120
8	11.2	7.06	452				0.780	0.34	16.0	0.148
9	11.5	7.04	452	482	492	477		0.35	14.8	0.100
10	11.8	6.95	442				0.600	0.38	17.6	0.050
11	11.11	7.00	412				0.320	0.28	23.2	0.054

* Eh 值有较大误差.

表 6 第 2 号土柱(100 毫克氨氮/升淋溶)测定数据 (ppm)

样 品	取样日期	氨氮	硝态氮	亚硝态氮
1	10.30	微	3.92	0.082
2	10.31	微	4.00	0.270
3	11.4	微	1.60	0.220
4	11.6	微	1.04	0.017
5	11.9	8.40	1.08	0.051
6	11.11	4.64	2.88	0.170
7	11.13	40.0	1.76	0.244
8	11.15	38.0	3.20	0.340
9	11.17	68.0	2.80	0.460
淋溶前土壤		7.80	3.50	0.220
淋溶后 0—20cm 土壤		84.0	11.0	0.292
淋溶后20—40cm 土壤		40.0	6.1	0.230

以下.

根据以上情况，可以认为氨氮和有机氮在一般污灌情况下，不会造成对地下水的直接污染.

从表 3 可以看出氨氮和有机氮的转化情况. 谷氨酸溶液经过两周培养后,约 90% 的有机氮已经氨化,但硝态氮量未见增加.NH_4^+ 加入土壤培养一周后，土壤中硝态氮含量也未见增加. 以上两种情况说明，1—2 周内氨氮(包括从有机氮降解氨化而来的氨氮)在土壤中或溶液中没有明显的硝化作用发生. 据认为[2],这是由于硝化细菌生长繁殖缓慢，尤其在未经净化的污水样品中，在 8—10 天内硝化细菌的作用不明显.

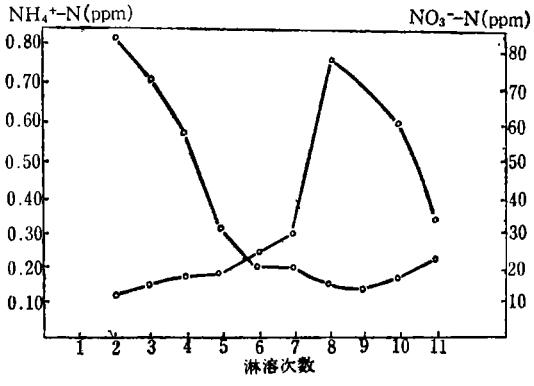

图 2 1 号柱历次淋出液中 NH_4^+-N、NO_3^--N 的变化曲线

表 7　第 3 号土柱加 NH_4^+ 培养一周前后测定结果 (ppm)

测定项目	加 NH_4^+ 培养前	加 NH_4^+ 培养后	
		上层	下层
氨氮	10.3	200	6.6
硝态氮	2.6	2.0	1.2
亚硝态氮	0.240	0.175	0.135

在 1 号土柱淋出液中，观察到氨氮开始转化为硝态氮的情况：1 号柱前几次淋出液中，硝态氮含量逐次下降．这是因土壤中硝态氮被生活污水的多次淋溶而逐渐降低，但在第 9 次淋溶后，硝态氮含量开始上升．与此相反，氨氮含量在第 8 次淋溶前是逐次上升的(因土壤吸附 NH_4^+ 的能力随 NH_4^+ 吸附量的增加而逐渐降低)，但在第 9 次淋溶后(即在生活污水中 NH_4^+ 进入土壤柱 2—3 周以后)，淋出液中的 NH_4^+-N 含量开始下降(见表 5、图 2)．这种情况，只能用 NH_4^+ 在土壤中转化为 NO_3^- 来解释．此外，土壤柱中 NH_4^+-N 的本底值明显降低(见表 1)以及 1 号土柱第 8 次淋溶后的淋出液的 pH 值逐次降低(见表 5)，都可以说明 NH_4^+ 向 NO_3^- 的转化．土壤柱的 Eh 都在 +430mV 以上，满足了 NH_4^+ 向 NO_3^- 转化的氧化环境．在灌溉的情况下，NH_4^+ 在土壤中可以起硝化作用．实验表明，明显的硝化作用是在灌溉三周以后．

以上讨论可知，在生活污水灌溉过程中，氨氮和有机氮虽然对地下水一般不至造成直接污染，但在其被土壤吸附后，在适宜条件下，最终可能以硝态氮的形式淋溶进入地下水，这是值得注意的．

(2) 不论在 1 号柱还是在 2 号柱的淋出液中，NO_2^--N 的含量大部分均在 0.1—0.2 ppm 左右(见表 5、表 6)．1 号、2 号土柱的土壤含 NO_2^--N 本底值最多也未超过 0.35 ppm．在通气条件下，土壤和水中 NO_2^- 不易积累可以解释为[3]：硝化作用的两个阶段

$$NH_4^+ \xrightarrow[\text{亚硝化细菌}]{+[O]} NO_2^- \qquad (1)$$

$$NO_2^- \xrightarrow[\text{硝化细菌}]{+[O]} NO_3^- \qquad (2)$$

其中第一阶段需经过一些中间步骤，其 ΔG = −84.0 千卡，而第二阶段则是一步反应，ΔG = −17.8 千卡．前已述及，3 号土柱加 NH_4^+ 培养一周后，土壤中的 NO_2^--N 和 NO_3^--N 均未见增加(见表 7)，而 4 号土柱加 NO_2^- 后培养一周，NO_2^--N 转为 NO_3^--N 的转化率为 80%．因此可以认为，上述硝化作用的两个过程中，(2)的速度大大超过 (1) 的速度．

表 8　第 4 号土柱加 NO_2^- 培养一周前后测定结果 (ppm)

测定项目	加 NO_2^- 培养前	加 NO_2^- 培养一周后	
		上层	下层
NH_4^+-N	10.3	11.7	5.8
NO_3^--N	2.6	50.0	2.6
NO_2^--N	0.240	0.135	1.52

3. 从上面的讨论可以认为，在四种形态的氮化合物中，NO_3^- 是对地下水最主要而直接的污染物，这是由硝酸盐的易溶性和 NO_3^- 不易被土壤吸附的性质所决定的．

从 1 号土柱淋出液可以看出，土壤中 NO_3^--N 本底值是淋出液中 NO_3^--N 的主要来源．土壤中的 NO_3^- 可以来自硝态肥料，也可以由加入的氨态肥、有机态肥在适宜条件下转化而来并贮留在土壤中，在下一次灌溉时被溶解，随重力水下渗至地下水中．因此，如何选择灌溉时间使生活污水中的主要含氮组分被作物充分吸收，是值得研究的问题．

此外，从 1 号土壤柱的 NO_3^--N (本底)的溶解量来看，大部分被前几次的淋溶液所淋出．这就提出了一个问题：施氮素肥“本底值”高的土壤(尤其经过温热季节之后)，大部分的氮肥已转化为硝态氮 (硝化作用的最

适温度为 30℃[3]). 如果此时一次灌入大量的水，则淋溶进入地下的多余水分将溶解大量的 NO_3^- 而进入浅层地下水，引起硝酸盐积累. Hook 等人[4]关于少量多次的污灌可以降低氮淋失量的研究值得探讨.

4. 生活污水污灌过程中土壤各层次的含氮化合物的含量

从 1 号土柱可以看出，未淋溶前的土壤中各种形态的氮化合物含量均随土层深度的增加而递降（见表 1). 这表明在自然条件下，表层土壤的通气条件、吸附能力、微生物活动等，有利于 NH_4^+ 的吸附和 NH_4^+ 的硝化. 再从 1 号柱淋溶前后的变化看，表土层 0—30 厘米的变化最大. 土壤表层是含氮化合物迁移、转化较活跃的层次. 在本实验中，表层 NO_3^--N 含量降低的原因表现为随重力水下落的垂直方向的迁移，而在自然条件下，则除前者外，还存在着沿地下水流向的侧向迁移.

5. 关于 Eh 值

许多学者做过关于硝化和反硝化作用时的 Eh 值条件研究. 一般认为 Eh 为 +200 毫伏时，硝化和反硝化作用可以同时进行. 在我们的淋溶试验中，土壤层的 Eh 值都在 +430 毫伏以上（这可能与淋溶过程的曝气有关），说明处于良好的硝化环境. 因此，对于土壤中的反硝化作用，我们未加探讨.

参 考 文 献

[1] Bolin, B. and Arrhenius, E. (许嘉琳译)，地理环境污染与保护译文集，7页，科学技术文献出版社，1978年.

[2] Tebbutt, T. H. Y., *Principles of Water Quality Control*, Oxford, Pergamon, 1977 (2nd ed.)

[3] 陈华葵，土壤微生物学，上海科学技术出版社，1981年.

[4] Hook, J. E. *et al.*, *J. Environ. Qual.*, 7(1), 1978.

用模糊相似优选法确定环境单元质量的相似性

李祚泳 赵邦杰

（成都气象学院）

本文在对环境单元内 n 个点位的大气、水、土三个基本要素的质量观测基础上，试用模糊相似优选的方法对不同的环境单元质量进行综合因子的比较，确定环境单元之间的质量相似程度.

一、原理与方法

模糊相似优选法原理如下[1]:

在群分析中，可以应用模糊集和模糊关系原理来决定相似选择的取舍. 首先应用模糊集概念确定相似程度比；其次建立一个关系到全部优先选择的信息的模糊相关矩阵 ***R***. 在进行比较选取的对象时，它具备两个条件:

1. 在两者中挑一是有优先程度的，但不是绝对的.

2. 所有被选中的对象仅仅是相对优于其它对象而被选上，并非绝对与固定对象相似.

把一组挑选对象作为一个集合的优择