

和氢氧化铁沉淀于溶液酸度为 pH7 和 pH9 条件下与定量微量元素共存时,使带正电荷的阳离子或带负电荷的阴离子都有严重的损失。

2. 在中性或微碱性溶液中的沉淀物,对微量元素的吸附(或其它共沉淀效应)影响一般较酸性介质中严重,其原因可能是在中性或微碱性溶液中沉淀物表面带负电荷后容易吸附溶液中带正电荷的阳离子之故。

3. 显电性或容度积极小的胶状沉淀物容易吸附电荷相反、容度积相近(或更小)、结构相似的其它元素或其对应的化合物。

4. 沉淀物对溶液中微量元素测定是否有影响,需根据沉淀物的种类、溶液酸碱度,溶液放置时间及被测元素本身在溶液中的价态等因素进行综合分析,一般先加入定量的盐酸或硝酸使溶液酸度为 pH1 左右,摇匀静置视沉淀是否消失,如仍有沉淀物存在,则每升水样中再加入 2—5ml 盐酸或硝酸,此时氢氧化铝、氢氧化铁和碳酸钙沉淀物一般都会溶解,剩下的是稀酸不溶沉淀物,如有硫化

物沉淀时,则其中一些金属离子由于生成容度积极小的硫化物后的共沉淀效应,使溶液中的某些金属离子浓度降低,甚至趋近于零而严重影响溶液中被测元素的含量,但其它酸的不溶沉淀物对酸性溶液中的常见微量元素基本无影响。

5. 对测定多元素而言,溶液中的沉淀物一般不宜采用滤纸过滤法除去沉淀物而后测定滤液中的微量元素,因为:

(1) 滤纸本身对某些微量元素(特别是 Hg(II)Ni(II) 等元素)有一定的吸附作用。

(2) 对有吸附微量元素效应的沉淀物来讲,溶液中原未被吸附的微量元素通过沉淀物层时又进一步被吸附而损失,其结果比不过滤只澄清后取上清液测定结果更差。

参 考 文 献

- [1] G. J. de Jang and U. A. Th. Brinkman, *Anal. Chim. Acta*, **98** (2), 243 (1978).
- [2] 陈同岳, *分析化学*, **7**(2), 142 (1979).

污泥中碱性氮杂环化合物的分析鉴定

徐 丽 叶淑伦

(北京市环境保护研究所)

吴 鹏 鸣

(北京市环境环保监测中心)

氮杂环化合物是近年来发现的具有较强致癌性和致变性的有机污染物^[1]。国外在分析鉴定环境样品,如海洋沉积物^[2]、淡水湖沉积物^[3]、大气飘尘^[4]以及香烟烟气冷凝物中的氮杂环化合物方面作了大量的工作,但对于污水处理厂污泥中该类化合物的分析尚未见公开报道。本研究结合国家“六五”科技攻关项目“北京市高碑店污水系统污染综合防治研究”的要求,应用 GC/MS/DS 方法对高碑店污水处理厂污泥中碱性氮杂环化合物进行

了分析鉴定,以了解污泥中所含碱性氮杂环化合物的情况和土壤中该种化合物的来源以及它们在污水的一级、二级处理过程中,污泥的一级、二级厌氧消化过程中的变化情况,据此探讨合理去除污水、污泥中碱性氮杂环化合物的途径。

一、实 验 部 分

1. 采样及样品预处理

采样点的设置见图 1。采来的原污泥样

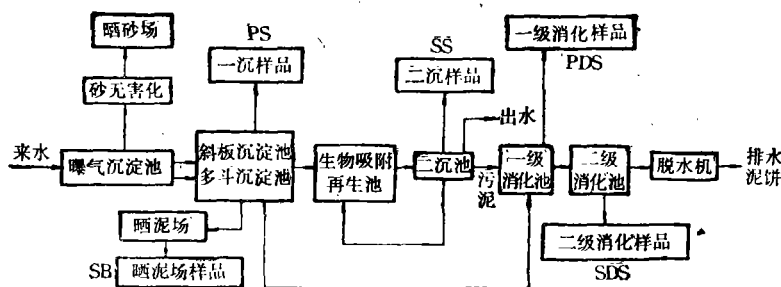


图1 污水处理试验厂工艺流程简图及采样点设置

品用聚乙烯塑料桶装,并置于冷藏室存放。

由于原污泥含水量在 97% 左右,含有大量微生物和有机质,脱水性能很差,风干时间很长,并常有发酵、发霉的现象发生。为使污泥尽快风干而又不改变其原有性质,本实验采用先离心浓缩、后经冷冻处理脱水的手段,破坏了原污泥样品的胶体性质,改善了污泥的脱水性能,使风干时间仅为七天左右,防止发酵、发霉现象的发生。

2. 干污泥样品的预分离

本实验所用试剂:二氯甲烷、浓硫酸、氢氧化钠、无水硫酸钠均为分析纯。二氯甲烷在使用前重蒸。

本实验所用的标样化合物如下:

- 3-乙酰基吡啶 (Koch-light Lab. LTD pure)
- 喹啉 (北京化工厂 A. R)
- 异喹啉 (Fluka)
- 2-甲基喹啉 (北京化工厂 A. R)
- 8-甲基喹啉 (The British Drug floures LTD 纯度大于 98%)
- 苯并(h)喹啉 (Merck)
- 吡啶 (CP)
- 苯并(f)喹啉 (纯度大于 99%)

样品的预分离程序见图 2。

3. 色谱-质谱操作条件

实验用色谱仪是岛津 GC-7A 气相色谱仪,配有氢火焰离子化检测器和 C-RIB 数

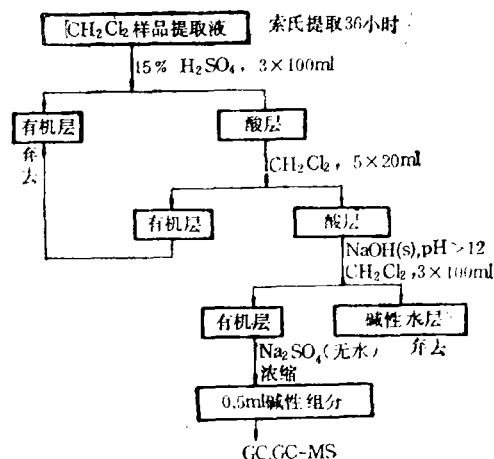


图2 样品预处理程序

细管柱,柱长 25m, 内径 0.19mm, 载气为氮气,平均线速度为 26.9m/s, 氢气和空气的流量分别为 38ml/min 和 430ml/min。柱温为 80—260℃, 升温速率为 6℃/min, 初温停留 2min。

色质联用仪是 Finningan 4510 型 GC-MS-DS 联用仪,配有 Nova 4 微处理机及 10Mb 硬磁盘机、终端、打印等数据处理系统。其操作条件如下:

- 电离方式 EI 电子能量 70eV
- 发射电流 0.25mA 倍增器电压 1250V
- 分离器温度 270℃ 扫描速度 1s
- 离子源温度 150℃ 质量扫描 45—500 amu

样品的定性结果根据计算机检索结果,选择离子检测法以及一部分标样化合物对照得出。定量分析用外标法,由数据处理器计

算得出。

4. 空白及回收率实验

对整个前处理过程进行了空白实验,未发现杂质峰。前处理的总回收率见表 1。

二、结果与讨论

(一) 定性及定量结果

1. 本研究用质谱法、选择离子检测法、计算机检索以及与标样核对的方法,配合冷冻

处理、索氏提取、液液萃取等预处理手段,对高碑店污水处理厂污泥进行了定性定量分析,建立了污泥中碱性氮杂环化合物的分析方法。其样品的典型总离子流色谱图见图 3,气相色谱图见图 4。

2. 对五种污泥样品进行了取样分析,从第一沉淀池污泥中检出 28 种碱性氮杂环化合物,从第二沉淀池污泥中检出 20 种,从一级厌氧消化污泥中检出 15 种,从二级厌氧消

表 1 前处理总回收率及重复性

化合物	次数			$\bar{x}$	σ_{n-1}	变异系数(%)
	1	2	3			
喹啉	60.5	63.4	64.5	62.8	2.1	3.3
异喹啉	50.8	52.1	53.7	52.2	1.5	2.8
2-甲基喹啉	60.8	65.1	64.8	63.6	2.4	3.8
8-甲基喹啉	50.9	52.7	48.7	50.8	2.0	3.9
2,6-二甲基喹啉	68.6	62.7	63.5	64.9	3.2	4.9
苯并(h)喹啉	90.1	93.1	94.5	92.6	2.2	2.4
吡啶	96.4	98.1	95.1	96.5	1.5	1.6
苯并(f)喹啉	77.2	74.3	75.2	75.6	1.5	2.0

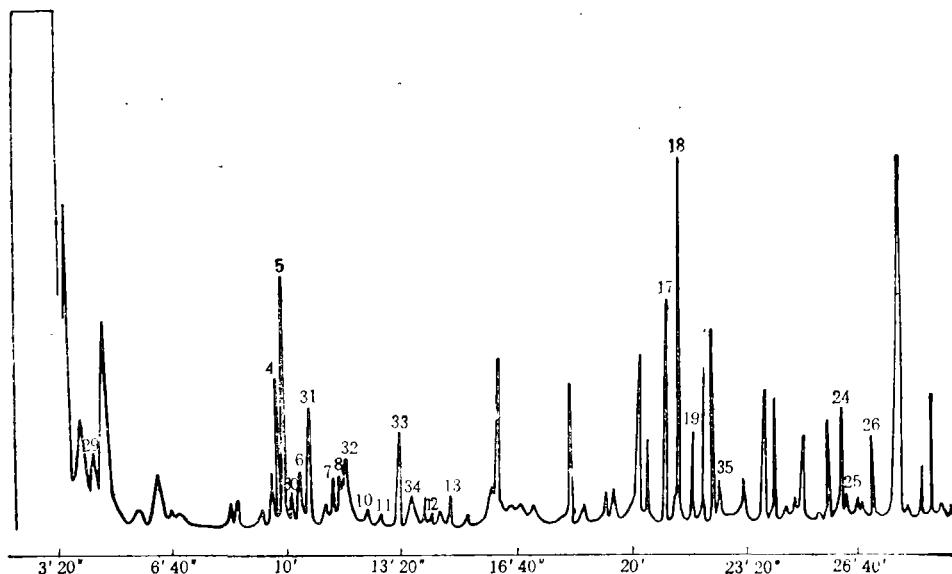


图 3 二级消化样品的总离子流色谱图 (SDS)

表 2 污泥中碱性氮杂环化合物定性结果

No.	分子置	化 合 物 名 称	PS	SS	PDS	SDS	SB	No.	分子置	化 合 物 名 称	PS	SS	PDS	SDS	SB
1	69	噻唑	✓				✓	19	179	啡啶	✓	✓	✓	✓	✓
2*	121	3-乙酰基吡啶	✓				✓	20*	179	苯并(t)噻唑	✓		✓		
3	135	噻唑[3,2-c]吡啶	✓					21	193	3-甲基苯并(t)噻唑	✓	✓	✓		
4*	129	噻唑	✓	✓	✓	✓	✓	22	193	1H-2-苯基吡啶	✓	✓	✓		
5	129	2-甲基苯乙腈	✓	✓	✓	✓	✓	23	193	1,1'-联苯-4-乙腈	✓	✓	✓		✓
6*	129	异噻唑	✓	✓	✓	✓	✓	24	203	9-氧蒽	✓	✓		✓	
7	143	甲基噻唑	✓	✓	✓	✓		25	203	氮杂芘	✓	✓		✓	
8	143	甲基噻唑	✓	✓	✓	✓	✓	26	203	氮杂蒽	✓	✓	✓	✓	
9	143	甲基噻唑	✓	✓	✓		✓	27	193	甲基吡啶	✓	✓	✓		
10*	143	2-甲基噻唑	✓	✓	✓	✓	✓	28	195	C ₇ -烷基氮杂芘	✓	✓			
11*	145	8-甲基噻唑	✓	✓	✓	✓	✓	29**	57	1-甲基氮杂丙烷	✓			✓	
12	157	二甲基噻唑	✓	✓		✓	✓	30**	129	2,3-二氧基吡啶	✓			✓	
13	157	二甲基噻唑	✓			✓	✓	31**	143	5-乙醇-4-甲基噻唑	✓			✓	
14	147	1-甲氧基吡啶	✓	✓				32**	143	β-萘胺	✓			✓	
15	147	吡啶并(2,3-d)噻唑-4-(1H)-酮	✓	✓				33**	158	二甲基噻唑	✓			✓	
16	179	9H-芴-9-亚胺	✓	✓				34**	162	吡啶-3-(1-甲基四氢吡咯)	✓			✓	
17*	179	苯并(h)噻唑	✓					35**	181	N-苯基烯基苯胺	✓			✓	
18*	179	吡啶	✓	✓											

符号说明: PS: 第一沉淀池污泥 SS: 第二沉淀池污泥 PDS: 一级消化污泥 SDS: 二级消化污泥 SB: 晒场污泥
* 为与标样核对的化合物

** No. 1-28 化合物按保留时间顺序排列, No. 29-35 为第二消化池污泥中检出的几个化合物,与保留时间顺序无关。

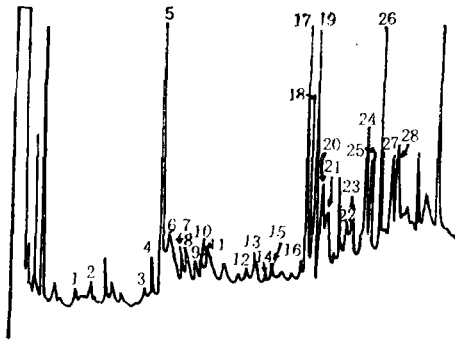


图4 第一沉淀池样品的气相色谱图 (PS)

化污泥中检出 22 种, 从晒泥场污泥中检出 13 种, 定性结果详见表 2。共检出 35 种碱性氮杂环化合物, 其中含有喹啉、五个单甲基取代喹啉、吡啶七种致癌物; 苯并(f) 喹啉、吡啶、苯并(h) 喹啉三种致变物。还对其中七种化合物进行了定量分析, 结果见表 3。

(二) 讨论

1. 原污水中含有大量悬浮颗粒物, 可通过一级污水处理除去, 而这些悬浮颗粒物吸附了许多难溶于水的有机污染物, 其中包括碱性氮杂环化合物。原污水中的碱性氮杂环

表 3 各污泥样品中七种碱性氮杂环化合物定量结果 ($\mu\text{g}/\text{kg}$ 干污泥)

No.	化合物名称	检测限 (ppb)	PS (ppb)	SS (ppb)	PDS (ppb)	SDS (ppb)	SR (ppb)
4	喹啉	3.6	281.2	273.1	24.6	38.1	71.4
6	异喹啉	10.5	243.1	246.5	19.8	44.3	91.8
10	2-甲基喹啉	3.7	243.3	591.1	32.7	53.8	192.7
11	8-甲基喹啉	1.3	37.9	92.7	11.3	73.2	55.0
17	苯并(h)喹啉	3.1	23.4	80.2	189.4	104.4	47.3
18	吡啶	3.7	14.2	161.4	295.9	130.6	21.0
19	苯并(i)喹啉	3.3	24.5	99.1	75.5	23.7	15.4

符号说明:

1. PS, SS, PDS, SDS, SR 与表 2 相同。
2. 各污泥样品中碱性氮杂环化合物含量的数据均为二次测定结果的平均值。

化合物可随同一级、二级污水处理除去的悬浮颗粒物而被除去。根据本实验的结果, 污水的二级处理对大部分碱性氮杂环化合物无明显作用。这说明这类化合物是难降解的。值得注意的是, 从污水中除去的有机污染物并没有从环境中消失, 而在污泥中高度地浓缩了。因此, 如何处置污泥即成为众所关注的问题。

2. 从本研究的实验结果可以看出, 污泥厌氧消化处理对个别碱性氮杂环化合物有一定降解作用, 如 9H-芴-9-亚胺在两个消化污泥中均未检出, 这可能是在厌氧消化过程中降解了。

3. 从晒泥场污泥样品中检出的碱性氮杂环化合物数量比其他污泥样品都少。污泥在晒泥场堆放过程中, 由于污泥中微生物和有

机质的作用, 会产生较高的温度。此外连同紫外光的照射都可能对分解氮杂环化合物有作用。另外, 晒泥场的污泥堆放一段时间后, 用作农肥, 土壤的自净能力可进一步净化污泥。用晒泥场处置污泥方法简便, 与消化方法相比, 节省资金和能源, 是一种较有潜力的处置污泥的方法。

致谢: 本工作的色质联用仪操作工作由北京市环保监测中心的王维国、李新忠二位同志协助完成, 在此表示谢意。

参 考 文 献

- [1] Hirao, K. et al., *Cancer Res.*, 36(2), 329 (1976).
- [2] Edward, T. F. et al., *Geochim. Cosmochim. Acta*, 46(8), 1385 (1982).
- [3] Wakesham, S. G. et al., *Environ. Sci. Technol.*, 18

- (9), 1118 (1979).
 [4] Dong, M. et al., *Environ. Sci. Technol.*, 11 (6), 612 (1977).

- [5] Van Durren B. L. et al., *J. Nat. Cancer Inst.*, 25 (1), 53 (1960).

土壤处理前后污水生物效应的研究

郑玉瑛 李春兰 徐 晖*

(南开大学环境科学系)

为了解土壤对天津西郊南排污河, 侯台灌区污水净化能力, 我们于 1984 年进行了研究。次年进行了土壤处理前后污水对浮游生物毒性效应的比较观察, 现将试验结果报告如下。

一、试验方法

土柱模拟装置与污水处理: 模拟土柱为 1m 高、直径 8.5cm 的玻璃柱 (图 1), 每隔 20cm 有一出水口, 接胶皮管、用霍夫曼夹控制流速、每分钟 20 滴。

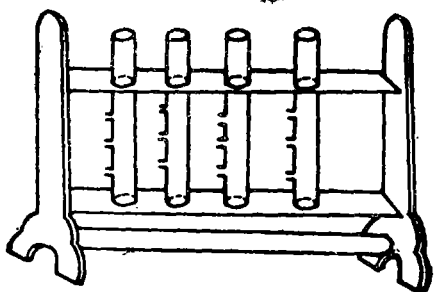


图 1 模拟土柱装置

实验用土于 1985 年 4 月取自天津西郊南排灌区、侯台村未完全成熟的稻田土。土壤类型为潮土, 微碱性, pH 值在 7.5—8.5 之间。按 0—20cm、20—40cm、40cm 以下三层取土。室内风干。捣碎后按原层次装入用双层纱布缝成的袋中。五月取本灌区渠中的污水 (原污水), 系工业废水和生活废水, 比例为 3:1。注入柱内浸泡 24h 后, 分别于 20、40cm 出水口收集滤出水。

原污水及滤出水用 0.2 μ m 孔径的微孔滤膜过滤。除去其中的悬浮物和菌类。其滤液即为实验液。其表示如下:

2——原污水 3——经 20cm 土层滤液

4——经 40cm 土层滤液

1——对照 (改良水生四号培养液)。

实验在 250ml 三角瓶中进行。取一定数量的实验液及处于对数生长期的藻种, 最终体积为 100ml。观察比较组间细胞数量及光合强度的变化。

Hg⁺⁺、As⁺⁺⁺、Pb⁺⁺ 模拟含量的毒性实验 实验在 500ml 三角瓶中进行。在改良水生四号培养液中分别加入 HgCl₂、Pb(NO₃)₂、As₂O₃ 使其相应的浓度为 2.3 μ gHg⁺⁺/l、0.1mgPb⁺⁺/l、5.2 μ gAs⁺⁺⁺/l。改良水生四号培养液为对照。同样实验液中分别加入定量处于对数生长期的藻种, 最终体积为 200ml。

以上各实验组均重复三次, 实验期间每日振荡四次。日光灯连续光照, 光强 1600—2000Lx 温度 27 $\pm$ 2 $^{\circ}$ C。

实验开始后, 按时取样测定。生长实验用细胞计数法测定。叶绿素 a 含量按 Vowles^[1] 方法测定。光合强度以放氧量计算。用上海植生所研制的薄膜溶氧仪测定。测定时光强为 5000Lx 温度 28 $^{\circ}$ C。藻类毒性试验按 Sládecěk、AWWA 等^[2-3] 方法进行, 并测定半致死量 (TLm)。

* 北京建材研究院环保所。