

从图2鸥类羽毛总汞含量的不同年代看,1961—1962年含量最高,因当时蓟运河河口尚未建闸,是潮汐河流。潮汐对含汞废泥有较强的推移作用,渤海湾汞污染较重,此时采到的鸥类羽毛中的汞含量最高。建防潮闸后,汞对渤海湾的污染减少(因汞主要沉积在该厂的排污口附近)。1980—1981年鸥类羽毛的总汞含量比1955—1956年鸥类羽毛总汞含量稍低,这与永定新河、潮白河、蓟运河上建防潮闸有关,另一方面,该厂近年来采取了治理措施,加之1980年以前鸥类标本羽毛的水分含量要比刚采的少,因此1980—1981年鸥类羽毛汞含量稍低。从不同年代羽毛的汞含量看这几年渤海湾受汞的污染比以前轻。从吃鱼鸟类的羽毛中汞含量的多少,可以了解当时鱼类受汞污染的情况。所以从不同年代鸥类羽毛的汞含量可以看出不同年代蓟运河内汞对渤海湾污染的轻重程度。

小 结

通过对渤海湾生态系中各营养级生物对汞的富集、迁移及鸥类羽毛含汞量的研究,了解到渤海湾中各营养级生物对总汞和甲基汞均有较强的富集能力和较高的浓缩系数,并都有随食物链等级的升高、富集量增高、浓缩系数增大的趋势。不同营养级生物体内甲基

汞占总汞的比例不同,按营养级生物计算平均值一般在65.9—84.9%之间,按生物种类计算平均值在46.9—89.3%之间。汞入海后被生物富集有一条沿食物链迁移的途径。从不同年代鸥类羽毛的汞含量,可以看出不同年代蓟运河内汞含量对渤海湾污染的程度。建防潮闸前,潮汐河流对渤海湾污染较重;建防潮闸后,水库式河流对渤海湾污染较轻。

参 考 文 献

- [1] 修瑞琴等,卫生研究,2,27(1980).
- [2] 蔡宏道,环境污染与卫生监测,人民卫生出版社,1981年.
- [3] 章申等,环境科学学报,1(4),349(1981).
- [4] 陈叙龙等,海洋环境科学,1,66(1982).
- [5] 修瑞琴等,环境科学,2,27(1982).
- [6] Jensen, S. and Jernlov, A., *Nature*, **223**, 753 (1969).
- [7] Hartung, et al., *Environmental Mercury Contamination*, 172(1972).
- [8] Tsuguyoshi, S. et al., *Bulletin of Environment Contamination and Toxicology*, **10**(6), 347 (1973).
- [9] Miettinen, J. K., In *Ecological Toxicology Research*, A. D. McLntyre and C. F. Mills, Eds., Plenum Press, pp. 215—229, 1975.
- [10] Tsai Shan-Ching et al., *Bulletin of Environment Contamination and Toxicology*, **13**(2), 188(1975).
- [11] 早津産哉,生体濃縮 微量有害物質の生体内運命,里柳製本株式会社,1975.
- [12] Kudo, A. et al., *Environmental Pollution*, **19**, 239(1979).

影响金属汞、氧化汞、硫化汞 溶解度因素的研究

吴敦虎 齐少华

(中国科学院长春地理研究所)

汞及其化合物是环境中重要的污染物,无机汞在一定条件下可以转化为有机汞^[1],因此研究影响金属汞、氧化汞、硫化汞溶解度的因素,是综合防治汞污染的基础工作之一。

河流与湖泊沉积物中的汞,主要以硫化汞等形式存在^[2-4],无论采用何种治理方案,均涉及到金属汞、氧化汞、硫化汞等的稳定性。本文选择11种无机、有机配位体,在不

同的浓度、温度、放置时间下,比较金属汞、氧化汞、硫化汞的溶解度,为研究汞在天然水体中的行为提供了依据。

一、仪器和试剂

F-732 型测汞仪,康氏电动振荡机,离心机,恒温水浴。

H_2SO_4 , HNO_3 , HCl , NaOH , Hg 为优级纯, SnCl_2 , CdSO_4 , NaCl , Na_2S , KSCN , 硫脲, HgS , 橙红色 HgO , 黄色 HgO 为分析纯, 硫代乙醇酸为化学纯, L-半胱氨酸, DL-胱氨酸, 蛋氨酸为生化试剂, 富里酸和腐殖酸经纯化(由中国科学院化学研究所提供)。

分析纯 HgCl_2 溶于 0.5M H_2SO_4 中, 制成 1 毫克/ 1 毫升汞的标准储备液。标准稀溶液使用前临时配制。

二、操作步骤

取 $30-40$ 毫升纯化过的 HgS , Hg 和 HgO , 分别放入有磨口塞子的 50 毫升带刻度

的派力斯玻璃试管中, 各加入一定浓度含配位体的溶液, 迅速加水至 50 毫升, 振荡 5 分钟, 在室温 ($17\pm 1^\circ\text{C}$) 放置 $1-2$ 天, 取上清液离心 20 分钟 (3000 转/分)。用 F-732 型测汞仪(气液平衡静态注射法)^[5] 测定试液的汞浓度。 0°C 和 $30\pm 0.2^\circ\text{C}$ 分别采用冰浴和恒温水浴控制, 其他操作同前。

三、实验结果

1. 不同配位体对 Hg , HgO , HgS 溶解度的影响

讨论 (1) S^{2-} 作为配位体可与 Hg 生成难溶的 HgS , 同时 S^{2-} 的同离子效应也是造成 HgS 溶解度降低的原因。(2) L-半胱氨酸和硫代乙醇酸均含 $-\text{SH}$, $-\text{SH}$ 与汞有强烈的络合作用, 故 L-半胱氨酸与硫代乙醇酸对汞溶解度的影响明显地大于硫脲和 DL-胱氨酸。(3) 在不同的配位体中, 黄色氧化汞的溶解度一般高于橙红色氧化汞(数据略), 说明与微观结构有关。(表 1 中配位体 Cl^- 与 S^{2-}

表 1 不同配位体对 Hg , HgO , HgS 溶解度的影响

配位体 配位体浓度 溶解度	Cl ⁻		S ²⁻		SCN ⁻		硫 脲	DL-胱氨酸
	<5000 (ppm)	>5000 (ppm)	S ²⁻ ↑(<1ppm)		SCN ⁻ ↑ (<10 ⁻² M)		(10 ⁻⁶ -10 ⁻² M)	(10 ⁻⁶ -10 ⁻³ M)
Hg	↑*	↓**	↓(出现极值)		↑		不 明 显	↑(缓)
橙红色 HgO	↑	↓	不 明 显		↑		↓(有最低值)	先↓后↑
HgS	↑	↑	↓(出现极值)		↑		不 明 显	↑(缓)

配位体 配位体浓度 溶解度	L-半胱氨酸		硫代乙醇酸		蛋 氨 酸		富 里 酸	腐 殖 酸
	↑	>10 ⁻⁴ M	↑	>10 ⁻² M	<10 ⁻³ M	>10 ⁻³ M	(1-80ppm)	(1-80ppm)
Hg	↑(缓)	↑***	↑↑	↓	不明显	↑↑	↑	↑(缓)
橙红色 HgO		↑↑	↑↑	↓	不明显	↑↑	↑↑	不 明 显
HgS	↑(缓)		不 明 显		不 明 显		不 明 显	↑(缓)

* 增高; ** 降低; *** 明显增高

表 2 在各种配位体中不同放置时间 Hg、HgO、HgS 的溶解度

配 位 体	HgS 溶解度 汞(ppm)/放置时间(天)			橙红色 HgO 溶解度 汞(ppm)/放置时间(天)			Hg 溶解度 汞 (ppm)/放置时间(天)		
50ppm Cl ⁻	0.009/11	0.015/21	0.015/52	55.4/15	108.4/30	208/60	0.252/15	0.211/30*	
5000ppm Cl ⁻	0.024/11	0.047/21	0.048/52	104/15	210.0/30	438/60	0.500/15	0.584/30	
1×10 ⁻³ M L-半胱氨酸	0.020/11	0.036/21	0.059/52	23.9/8	33.8/17	49.2/55	0.094/7	0.031/15	0.004/60
1×10 ⁻³ M DL-半胱氨酸	0.139/11	0.100/21	0.098/52	111.6/8	126.4/17	144.5/55	5.5/7	5.8/17	0.22/60
0.02ppm S ²⁻	0.027/11	0.040/21	0.034/52	38.0/8	33.0/17	55.2/55	0.043/7	0.024/15	0.026/60
1.0ppm S ²⁻	0.004/11	0.009/21	0.008/52	37.8/8	37.8/17		<0.001/7	0.004/15	
1×10 ⁻⁴ M 硫代乙醇酸	0.031/11	0.018/21	0.006/52	16.4/15	13.6/30	3.88/60	3.90/15	4.22/30	3.74/60
1×10 ⁻² M 硫代乙醇酸	0.030/11	0.023/21	0.112/52	98.4/15	41.8/30	0.30/60	20.4/15	54.8/30	
1×10 ⁻³ M 蛋氨酸	0.028/13	0.010/33		40.8/13	40.8/33		0.044/14	0.050/33	
1×10 ⁻³ M DL-胱氨酸	0.070/15	0.009/43		14.4/15	26.0/43		0.063/15	0.083/43	
1×10 ⁻³ M KSCN	0.051/13	0.059/33		46.8/13	41.0/33		0.087/14	0.077/33	
1×10 ⁻³ M 硫脲	<0.001/13	0.010/33		28.4/13	39.0/33		0.042/14	0.030/33	
1ppm 风化煤富里酸	0.013/11	0.011/21	0.035/52	31.4/15	35.3/30	51.2/60	0.171/15	0.094/30	0.030/60
20ppm 风化煤富里酸		0.016/21	0.016/52	43.0/15	43.6/30	72.4/60	0.200/15	0.167/30	0.089/60
1ppm 泥炭富里酸	0.050/15	0.105/43		36.0/15	57.8/43		0.065/15	0.109/43	
1ppm 腐殖酸	0.079/15	0.103/43		39.4/15	46.8/43		0.073/15	0.083/43	

* 5ppmCl⁻

对汞溶解度的影响为中性条件.)

2. 放置时间对 Hg、HgO、HgS 溶解度的影响

由于溶解与沉淀,吸附与解吸,胶凝和胶溶,络合与解离等相互转化尚未达到平衡,故 Hg、HgO、HgS 溶解度随放置时间而变化,当趋于平衡时,溶解度为一定值,见表 2。

3. 温度对 Hg、HgO、HgS 溶解度的影响

随着温度的升高, (1) HgS 溶解度增加的顺序是 0.02ppmS²⁻ > 1×10⁻³M 蛋氨酸 ≈ 1ppm 腐殖酸 > 水 > 1×10⁻⁵M KSCN > 1ppm 风化煤富里酸 ≈ 1×10⁻³M L-半胱氨酸 > 10ppm 风化煤富里酸。 (2) Hg 的溶解度增加的顺序是 1×10⁻³M L-半胱氨酸 > 1×10⁻⁵M 蛋氨酸 ≈ 0.02 ppm S²⁻ > 水 > 1×10⁻³M DL-胱氨酸 ≈ 1×10⁻³M 硫脲。 (3) 汞的溶解度先增加后减小的顺序是 1×10⁻²M 硫代乙醇酸 > 1×10⁻⁴M 硫代乙醇酸 > 5000 ppmCl⁻ > 50 ppmCl⁻。 (4) 温度升高到 30℃ 橙红色 HgO 和黄色 HgO 在多数配位体中溶解度明显增大。

四、小 结

1. 水中 5000 ppmCl⁻ 比 50 ppmCl⁻ 更有利于固相 Hg、HgO、HgS 转化为水相汞, 在高 Cl⁻ 中的稳定性顺序为 HgS > Hg > HgO。

2. S²⁻ 浓度为 0—1 ppm 时,不利于 Hg、HgO、HgS 的溶解, 有利于固相汞的稳定。

3. 随着放置时间的增加,沉淀与溶解,解吸与吸附,络合与解离等逐渐趋于平衡。橙红色氧化汞在 L-半胱氨酸中生成的巯基汞络合物随放置时间的增加而增多,故溶解度增大。但在硫代乙醇酸中溶解度降低。

4. 在相同温度、浓度条件下, HgS、Hg 在腐殖酸中溶解度大,而橙红色 HgO 在风化煤富里酸中溶解度大。

5. 在上述配位体中,橙红色 HgO 比黄色 HgO 稳定,但最稳定的是 HgS, 其次是 Hg。

6. 温度是影响各种配位体对 Hg、HgO、HgS 溶解度大小的重要因素之一,如果水相

中络合态的汞稳定,升高温度有利于固相中的汞转向水相。

综上所述,由于自然环境复杂,有待进一步研究多因素与 Hg, HgO, HgS 溶解度的相关性,以便为综合防治沉积汞的污染提供基础依据。

参 考 文 献

- [1] Jernelöv, A., *Environmental Mercury Contamination*, pp.167—172, Ann Arbor Science publishers 1972.
- [2] 庞淑薇等,环境科学学报, 1, 234(1981).
- [3] 饶莉丽等,中国环境科学, 5, 36(1982).
- [4] 藤木素土,精神神经学雜誌(日), 3, 74(1972).
- [5] 俞穆清等,环境科学, 5, 46(1979).

地下水中苯并(c)吡啶和苯并(a)吡啶的分离鉴定

雷世寰 卞有生 刘士勋 赵秀茹

(北京市环境保护科学研究所)

目前环保和卫生工作者对多环芳烃研究较多的是苯并(a)芘,对氮杂环多环芳烃的研究尚少,后者不少种类与苯并(a)芘同样具有致癌、致畸、致突变作用。如苯并(c)吡啶^[1]。国外一些科学工作者对大气飘尘中的含氮杂多环芳烃进行过测定^[2-5],但对于水,特别是地下水的测定,尚未见文献报道。

我们在他人工作的基础上,将方法做了改进,用于地下水中氮杂环多环芳烃的测定。检出了苯并(c)吡啶和苯并(a)吡啶。将分离出的该二物质用单离子监视质谱测定并用荧光光谱法进行了确证和定量分析。

一、主要仪器与试剂

荧光分光光度计 日立 MPF-4 型,带微处理机。氧化铝 G, E. Merck 公司产,分析纯。所用有机试剂均经荧光检查合格。

二、操作步骤

取 5 升水样(其中被污染的河水 1 升)分别置于 5 个 1 升的分液漏斗中,各加入 50 毫升氯仿,振荡 10 分钟,静止分层后分出有机相,再重复萃取一次。合并两次的氯仿提取液,用 2×60 毫升 30% H₂SO₄ 连续提取两次,

合并酸提取液,用 2×50 毫升乙醚洗涤两次。将洗涤后的酸相转移至 1000 毫升烧杯中,用 20% NaOH 调 pH 为 10。再用 2×50 毫升氯仿萃取两次,用二次水将氯仿提取液洗涤两次,分出氯仿后加入无水硫酸钠脱水,用 K. D. 浓缩器浓缩至约 0.2 毫升。将该浓缩液点在经活化处理的氧化铝 G 薄板上,用混合溶剂(正戊烷:乙醚=19:1, V/V)展开,在紫外灯下观察待测物的层析谱图。

三、样品分析

1. 定性鉴定

按上述步骤对北京市某地区的地下水进行了检测,得到薄层层析图,见图 1。样品出现上、下两排紫兰色的斑点,上排斑点的 R_f 值和苯并(c)吡啶标样的 R_f 值相等。为进一步确证该斑即为苯并(c)吡啶,分别将此二排斑点小心地刮下,用氯仿洗脱至 Al₂O₃ 粉末无荧光,待洗脱液挥发后,再用正戊烷定溶,进行质谱单离子监视测定和荧光光谱分析。质谱分析表明洗脱液中二种物质的分子量均为 229,这正是苯并(c)吡啶和苯并(a)吡啶的分子量。而荧光光谱表明,该二种化合物的激发与发射光谱均与文献^[2]的标准