

**HUANJING KEXUE YU
JISHU YANJIU**



环境科学与 技术研究

《环境科学与技术研究》编委会 编

第二届广州高校环境科学学术研讨会论文集

**HUANJING KEXUE YU
JISHU YANJIU**



环境科学与 技术研究

《环境科学与技术研究》编委会 编

第二届广州高校环境科学学术研讨会论文集

中山大学出版社

版权所有 翻印必究

图书在版编目(CIP)数据

环境科学与技术研究:第二届广州高校环境科学学术研讨会论文集/《环境科学与技术研究》编委会编.—广州:中山大学出版社,2002.4

ISBN 7-306-01922-8

I.环… II.环… III.环境科学-研究-广东省-文集 IV.X-126.5

中国版本图书馆(CIP)数据核字(2002)第 021790 号

中山大学出版社出版发行

(地址:广州市新港西路 135 号 邮编:510275

电话:020-84111998、84037215)

广东新华发行集团发行

南海系列印刷公司印刷

(地址:广东省佛山市市东下路 6 号 邮编:528200 电话:0757-2233651)

889毫米×1194毫米 16开本 16.25印张 577千字

2002年4月第1版 2002年4月第1次印刷

定价:50.00元

如发现因印装质量问题影响阅读,请与承印厂联系调换

内容提要

本书汇集了“第二届广州地区高等学校环境科学学术讨论会”所有学术论文。内容涵盖环境研究的各个领域，包括：高校环境教学，环境分析，水、土壤、大气环境及其污染控制，环境化学，环境生态学，环境毒理学，固体废弃物处理，环境评价及管理。

该论文集可供环境研究者、环境管理部门以及大专院校师生参阅。

《环境科学与技术研究》

——第二届广州高校环境科学学术研讨会论文集

序

环境是人类生存和社会发展的基本条件。随着社会经济的高速发展，环境污染日趋严重，引起了各国科学家们的高度重视。

广东经济发展迅猛，工业化程度高，由此引起的生态环境恶化，将严重制约广东经济的可持续发展。开展环境领域里的科学研究，对于广东经济社会发展具有十分重要的意义。

广东高校科研条件优越，人才优势明显，联合开展环境领域的重大项目的攻关，具有良好的优势。

广东省教育厅十分重视广东高校环境科学协作组工作。环境协作组自 1985 年成立以来，为提高我省环境科学研究与技术水平、推动我省环保事业的发展做了大量而深入的研究工作，取得了一系列较高水平的研究成果。1997 年 1 月召开的“第一届广州地区高等学校环境科学学术讨论会”之后，广州各高校在环境科学与技术领域又有了长足的进展。为了展示、总结各高校环境科学教学与研究的最新成果，提高学术研究水平，探讨在新世纪我国加入世界贸易组织后广东省可持续发展战略中环境科学研究所面临的机遇与挑战，进一步加强各高校间环境科学研究的交流与合作，由广东省教育厅资助、广东省高等学校环境科学协作组组织的“第二届广州地区高等学校环境科学学术研讨会”于 2002 年 4 月 26~27 日在中山大学成功召开。

为记录并反映广州地区各高校在环境领域的最新研究动态及研究成果，进一步扩大省内外学术交流，将此次会议详细摘要编辑成册并正式出版是十分必要和有意义的。

此次编辑出版的研究论文基本涵盖了环境科学协作组近年来在环境科学领域里开展的各个方面研究。与第一次会议相比，这次会议所提交的论文，无论在数量或质量都更多更高，表明我省高校环境科学研究有了新的进展，取得了新的成绩，确实令人兴奋。但是，我们的研究工作还没取得重大突破，对广东经济建设贡献力度还不够大。希望广东高校环境科学工作者继续努力，扎实工作，勇攀科技高峰，为我省“蓝天碧水”工程的早日完成，为广东经济建设社会发展做出更大的贡献。

罗远芳

2002 年 4 月于广州



目 录

特 邀 报 告

1 珠江三角洲地区环境中的难降解有机污染物研究述评

傅家谟 盛国英 彭平安 肖贤明 张 干 王新明
麦碧娴 冉 勇 陈繁忠 彭先芝

2 若干水处理技术研究进展和趋势
朱锡海

环 境 分 析

3 大气中单个硝酸盐颗粒的检出方法及其在城市大气中的应用

兰善红 钱公望

5 固相微萃取-高效液相色谱联用分析环境水样中的多环芳烃

陶敬奇 王超英 李碧芳 李攻科

7 气相色谱法定测肉、鱼中的有机磷农药残留量

赵秋香 郑志雯 杨培慧 张 峰 冯德雄

9 室内空气气相尼古丁、3-乙炔基吡啶的测定

谢觉新 王新明 傅家谟 盛国英 张茂林 向同寿
邹世春

11 微波辅助萃取和固相微萃取技术用于环境样品痕量扑草净的分析

杨 云 栾 伟 关碧晖 李攻科

13 库仑法测定中山大学珠海校区岁月湖水的 COD 值

朱国雄 陈嘉鑫 何林煜 王贤厚 马志玲 邹小勇
黄 滨 李毅能 李雄飞

15 流动注射-氢化物发生原子吸收法测定天然水中丁基锡化合物

伍文波 林 洁 邹世春

17 高效液相色谱法测定降水中的酚酸酯

郭璇华 高瑞英 余奕东

19 活性炭吸附原子吸收法测定地质样品中微量铊

杨春霞 陈永亨 彭平安 谢长生

21 2-羟基-5-磺酸基苯基重氮氨基偶氮苯与铊(III)显色反应的分光光度研究

曹小安 陈永亨 廖带娣

23 自动 SPME/GC 联用测定水中 PCBs 的研究

栾天罡 蓝崇钰 聂湘平 周化立 黄铭洪

25 空气中醛酮类污染物的检测

唐建辉 王新明 冯艳丽 盛国英 傅家谟 邹世春

27 小波包在检测信号去噪中的应用

安韶君

大气污染与控制

30 直接超声振荡快速萃取大气气溶胶中的有机组份

邹世春 吴京洪 黄 滨 张展霞 何建辉 李顺诚

31 广东东莞地区大气中挥发性有机物浓度及分布

邹世春 王新明 肖 健 黄 滨 汪 丽 张展霞

33 室内装修空气污染调查

吴京洪 李淑君 岑静云 吴雪颖 毛宗万

35 酸雨对广州市湿地生态系统果林土壤中铝溶出的影响

陈志澄 徐建华 张秋莉 丘 汾 罗伟强

37 管道煤气燃烧对室内空气污染状况影响的研究

苏政权 连晓蔚 陈志澄

39 韶关发电厂的 SO₂ 排放控制与管理措施初探

罗建中 朱又春

41 深圳市典型街道-深南东路大气污染状况研究

彭 松 李攻科 陈洪伟 张展霞

43 深圳市典型街道大气污染的数值模拟研究

彭 松 李攻科 张展霞

45 广东沿海地区大气中的甲磺酸粒子

吴 娟 钱公望

47 广州大气颗粒物及其毒性金属元素研究

吕玄文 刘瑞芝 付 钰 黄如秋 钟平生 刘志伟

49 广州市大气颗粒物中有机污染物的分析研究

王 坚 卢家骏 陈东文

51 广州地区大气中 VOCs 与光化学污染的研究

李攻科 陈洪伟 李 核 张展霞 王伯光 李 拓

53 深圳市郊秋季大气光化学污染状况及防治对策

陈洪伟 李攻科 彭 松 张展霞 何 龙

55 深圳市区大气污染状况及防治对策研究

李攻科 彭 松 陈洪伟 张展霞 何 龙 林楚雄

57 大气粒子在酸沉降形成中的作用

蓝惠霞 钱公望

59 广州地区酸雨对土壤及农作物的影响初探

梁镰銮 何 泮

61 20 世纪末广东省酸雨特点及成因研究

陈玉娟

63 煤矿、煤矸石对酸雨形成的贡献初探

杨冰仪 陈志澄 柳 岸 黄丽玫 刘秋玲

65 粤北地区酸雨现状和发展分析

罗建中 张新霞 黄赵平 叶剑涛 姚立维

67 铁帽型铁矿尾砂对酸雨形成的影响

毋福海 柳 岸 林静佳 陈志澄

69 广州地区硫化物的分布规律研究
王雪梅
71 生物法净化油烟废气实验研究
廖 雷 钱公望 蓝惠霞
73 白云区大气中不同粒度颗粒物的元素质量谱
郭璇华 卢燕玲 黄如秋 钟平声 梁 劲 刘志伟
75 白云区春季大气颗粒物中有机污染物特征研究
郭璇华 莫曦明 曹朝斌 郝利君 黄如秋 傅伟文
钟平声 王 坚 刘志伟
77 广州市冬季街道行人 VOCs 暴露水平的初步调查
赵利容 王新明 唐建辉 封少龙 盛国英 傅家谟
邹世春
79 广州市路边空气中羰基化合物浓度及其变化规律
邹世春 曹志祥 谢 晖 汪 丽 黄滨 -张展霞

水污染及其控制

81 电解-生物法处理城市污水技术及应用研究
朱又春 张乐华 李 勇
83 自活化电化学氧化杀菌洁水技术的研发
刘 鹏 童叶翔 沈培康 杨绮琴
85 垃圾渗滤水同时好氧厌氧生物处理生化反应机理
周少奇 周吉林 范家明
87 多功能水处理剂的作用机理研究
肖 锦
89 光声协同催化降解活性艳橙 K-R
顾浩飞 陈卫国 邹世春 熊 亚 何 春 安太成
朱锡海
91 DSA 类电极催化降解硝基苯动力学及机理的研究
宋卫锋 朱又春 孙水裕
93 水体沉积物中酸挥发性硫化物与酸雨相关性研究
毋福海 杨冰仪 周永红 陈海珍 陈志澄
95 农用城市污泥有机污染物的环境效应研究
莫测辉 蔡全英 吴启堂 朱夕珍 王伯光
曾巧云 李云辉
97 观赏植物对富营养化水体净化作用的研究
唐淑军 刘士哲 林东教 罗 健
99 环保型多功能水处理剂的研制与性能研究
肖 锦
101 广州市芳村区水资源环境问题及其对策
金 辉
103 综合水污染的定量遥感
邓孺孺 何执兼 陈晓翔 关履基
107 城市污水人工土快速床系统中有机质积累规律和
堵塞机制的研究
杜中典
109 大亚湾增殖区海水中维生素 B₁、B₁₂ 的含量与赤
潮判别
吴京洪 杨秀环 唐宝英 张展霞 马志玲 李攻科
111 系列膨润土及硅藻土在化学实验废水处理中的应
用研究
苏政权 梁素丹
113 遗传算法应用于赤潮预报的研究
吴京洪 黄 挺 杨秀环 张展霞 邹世春 李攻科

115 聚合硫酸铁的研究与制备
方建章 黄少斌 刘 静
117 城市生活污水垂直流人工花卉床处理系统研究
崔理华 朱夕珍 骆世明
119 珠江口的水环境问题和水质模拟
林卫强 李适宇
121 广州-佛山跨市河网水环境容量研究
米志刚 李适宇
123 西江水质状况与供水厂净水效率分析
黄少斌 司徒粤 方建章
125 磁粉强化活性污泥法处理餐饮废水的研究
孙水裕 刘 鸿 朱又春 宋卫锋 戴文灿 谢光炎
127 新型混凝剂 PFPS 在水处理中的应用研究
吕 松 袁 斌
129 利用废铁屑和粉煤灰的电化学原理处理印染废
水的方法研究
林 洁 韩统昌 钟燕青 邹世春
131 电催化法-电生物膜法处理餐饮业污水新方法研
究
陈卫国 徐 涛 彭玉凡 甘华杰 顾浩飞 朱锡海
133 沉淀浮选法处理矿山井下废水的试验研究
戴文灿 孙水裕 刘如意
135 光电协同深度氧化有机污染物的新技术
熊 亚 安太成 何 春 查长虹 胡惠玲 朱锡海
136 微曝氧化沟污水处理工艺研究
区岳州 薛永强 李朝晖
137 印染废水处理的生物三相流化床 A/O² 组合工艺
技术
韦朝海

环境生态学

139 广东沿海赤潮生物的多样性分析
齐雨藻 吕颂辉 陈菊芳 徐 宁 王 艳 王朝晖
141 中国赤潮新记录种—球形棕囊藻的生态学研究
徐 宁 王 艳 齐雨藻 陈菊芳 黄伟建 王朝晖
段舜山
143 大亚湾藻类水华的发生与环境因子的关系
徐 宁 陈菊芳 王朝晖 黄伟建 齐雨藻 段舜山
145 广东沿海典型养殖区浮游植物的生态特征
辜小莲 齐雨藻 徐 宁 陈菊芳 吕颂辉 王朝晖
147 五角多甲藻(*Peridinium quinquecorne* Abe)赤潮
及其与环境因子的关系研究
陈菊芳 齐雨藻 徐 宁 谢隆初 王朝晖
149 温度和盐度对球形棕囊藻细胞 DMSP 产量的影响
王 艳 沈萍萍 齐雨藻 吕颂辉 王朝晖
I. J. Hodgkiss
151 肇庆市七星岩湖水环境要素与叶绿素-a 的灰关
联模型
黄伟建 徐 宁 陈菊芳 江天久 齐雨藻 王朝晖
黄贯虹
153 鼎湖山植物群落物种多样性研究
管东生

环境毒理学

- 155 镉在菜心汁液中存在形态及其与抗性的关系
吴启堂 徐照丽
- 157 加强“无公害蔬菜”生产中毒性有机物的研究
莫测辉 蔡全英 朱夕珍 吴启堂 曾巧云 李海芹 肖凯恩
- 159 放烧复合伤时骨髓基质细胞 IL-3 和 SCF 的表达及其意义
郑莉 何佩 杨军 丁振华
- 161 两种新型杀虫剂对人体的遗传毒性研究
封少龙 孔志明 王新明 彭平安 邹世春
- 163 紫外辐射及其与人类生存环境的关系
丁振华 郑莉 周美娟 凌朝辉 袁长青 杜华
- 165 新型杀虫剂对小麦种子的毒性研究
封少龙 孔志明 王五香 王新明 彭平安 邹世春
- 167 酸雨与人群健康相关性探讨
黄鹏飞 陈海珍 颜戊利 冼雪珍 陈志澄
- 169 增城市地氟病的地理环境背景探讨
潘安定 刘志芬 曹凌
- 171 酸雨对杨桃的影响及治理探讨
陈海珍 唐晓 陈志澄 杨冰仪
- 173 黄皮和番石榴对酸雨响应
颜戊利 刘冬英 袁志洪 袁小辉 黄月怡 陈志澄
- 175 植物中砷与硒相互作用的研究
黄丽玫 陈志澄 毋福海 陈海珍 刘士哲 吴群河

土壤污染及恢复、固体废弃物处理等

- 177 垃圾转式焚烧过程中 NO_x 的生成与控制研究
谢新媛 蔡明招 陈烈强 白王军 刘培彬
- 179 汽车尾气净化催化剂 Ag-ZSM-5 选择性催化还原 NO 研究
张平 王乐夫
- 181 硫酸废渣中铈的相态分布规律
吴颖娟 陈永亨 曹小安 曾少娟 利应都 卢铭斌
- 183 环保型稀土催干剂新工艺的研究
苏政权 陈华英
- 185 电镀污泥的资源化与无害化处理
陈凡植 何晓川
- 187 天河区天园街居民小区生活垃圾分类收集
左珍利
- 189 煤矸石风化形成的土壤中重金属的污染评价
刘玉荣 党志
- 191 华南赤红壤地区的水土流失控制方法研究
段舜山 徐文彪 郭羽丰 徐宁 蔡昆争
- 193 含铜镍电镀污泥综合处理的研究
廖昌华 孙水裕 陈庆邦
- 195 广州港船舶废弃物接收和处理措施研究
罗建中 吴亚坚 盘秀贞 李德恭
- 197 低污染、高效城市垃圾焚烧技术研究
刘培彬 蔡明招 陈烈强 谢新媛 白王军

评述、环境管理及环境教学研究

- 199 超临界 CO₂ 萃取技术在环境科学中的应用
文震 党志
- 201 碳气溶胶的释放、迁移和转化研究进展
邹世春 赖森潮 肖健 吴京洪 曹军骥 张展霞
- 204 中国南海赤潮研究
吕颂辉 齐雨藻
- 205 室内空气质量与健康
陈迪云
- 211 我国城市污水处理与回用展望
肖锦 陈元彩
- 213 高风险型建设项目的环评影响评价指导原则
汤兵 朱又春
- 215 水力学环境模拟与 GIS 的交叉结合
谭清良 肖锦
- 217 土壤对酸雨缓冲过程中矿物风化反应
张景书 仇荣亮
- 219 镍污染土壤的植物修复
方晓航 仇荣亮
- 221 植物修复重金属污染土壤的研究进展
蔡美芳 刘玉荣 党志
- 225 土壤有机污染的植物修复
易筱筠 党志 石林
- 227 论大气环境管理中的经济手段
邓茂芝 范绍佳 贾辉
- 229 浅谈环境信息系统在我国的发展历程
余志文 张龙
- 231 生物学教学中的环境教育
李韶山 王艳
- 233 对新办环境科学本科专业课程设计的若干想法
方建章
- 235 防原医学选修课教学的几点体会
周美娟
- 237 绿色化学与环境教育
杨舜娟 瞿俊雄
- 239 广东云浮硫酸厂堆渣场地土壤重金属污染研究
杨春霞 陈永亨 彭平安 谢长生
- 240 要推行清洁型化学实验
黎志为 莫燕丽
- 241 WWF 绿色教育行动与可持续发展
张秋云 曾丽璇 杨桓
- 242 作者索引
- 245 产品信息
密闭微波消解/萃取样品处理系统
广东省环境工程装备总公司介绍

编后语

珠江三角洲地区环境中的难降解有机污染物研究述评

傅家谟* 盛国英 彭平安 肖贤明 张 干 王新明 麦碧娴 冉 勇 陈繁忠 彭先芝 (中国科学院广州地球化学研究所有机地球化学国家重点实验室; 广东省环境资源利用与保护重点实验室 广州 510640)

环境中难降解有机污染物 (POPs) 在环境中的存在十分广泛并已成为全球性污染问题。这些有机污染物在环境中难于降解、可通过食物链在人和动物体内积累并对生物体产生很强的毒性影响。它们可通过大气、河流和海流作长距离的传输, 使得远离污染源的地方也能受到其不同程度的影响。由此所导致的跨境污染问题也日益引起人们的关注, 因此, 在污染控制方面需要广泛的国际合作。

本报告总结了已出版的、有关珠江三角洲地区环境中的难降解有机污染物的科学研究结果, 内容包括:

- 1) 难降解有机污染的来源研究;
- 2) 存在于大气、水、土壤、河流、海洋沉积物和海洋生物 (如鱼类和贻贝) 中的浓度水平;
- 3) 针对珠江三角洲地区环境中的这类有机污染物, 今后应该进一步开展的研究工作。

研究结果揭示了珠三角地区有机污染现状、指明了这类污染物在该亚热带地区的归宿。对各种环境介质中六六六和 DDTs 研究表明, 这些化合物是最值得引起人们关注的难降解有机污染物; 对珠江广州河段、澳门内港和大亚湾等水体和沉积物中多氯联苯 (PCBs) 分析研究表明, 这类污染物的存在不容忽视; 此外, 珠江河口水体中的三丁基锡类 (TBTs) 等金属有机污染物浓度范围在 21.7~38.5 ng/L 之间, 远远超过了对贝类生物产生不良影响的浓度水平 (2~10 ng/L) 。

若干水处理技术研究进展和趋势

朱锡海* (中山大学环境科学与工程研究中心, 中山大学化学与化学工程学院 广州 510275)

本述评将从以下四个方面详细评述水处理的最新研究进展及其发展趋势:

1. 絮凝剂和混凝技术

- 1.1 无机絮凝剂;
- 1.2 生物絮凝剂;
- 1.3 强化混凝技术与设施;
- 1.4 化学强化一级处理技术 (Chemically Enhanced Primary Treatment, CEPT)。

2. 膜分离技术

3. 物理化学深度氧化技术

- 1.1 湿式催化氧化技术;
- 1.2 超临界水氧化技术;
- 1.3 超声化学氧化技术;
- 1.4 光催化氧化技术;
- 1.5 电化学氧化技术。

4. 生化技术

- 1.1 好氧生物技术;
- 1.2 厌氧生物技术。

大气中单个硝酸盐颗粒的检出方法及其在城市大气中的应用*

兰善红 钱公望 (华南理工大学 制浆造纸工程国家重点实验室 广州 510640)

硝酸盐和硫酸盐一样,是大气气溶胶中最重要的成分之一。它们本身就是一种污染物质,已被发现广泛地存在于城市的污染空气中,并且它们在臭氧层破坏、酸雨、气候变化和烟雾事件等全球性的环境问题中所起的作用受到了越来越多的注意^[1-3]。

就单个粒子的分析来说,薄膜法是目前最有效的研究方法。但是这种方法只能检测出纯硝酸盐粒子,而实际大气中的硝酸盐粒子常常和硫酸盐粒子一起作为混合粒子而存在。并且,薄膜法只能检测出粒子中所含的阴离子,却不能检测出阴离子所对应的阳离子,所以,要真正了解硝酸盐的作用及其形成机制,在确认硝酸盐颗粒的同时,也要确定同一颗粒中对应的阳离子。

因此,为了克服化学薄膜法的不足,我们提出了复合薄膜法与 X 射线能谱分析法相结合的新研究方法。这种方法检测出纯硝酸盐粒子,还能检测出常和硝酸盐粒子混合在一起的硫酸盐粒子,并且,这种方法还可以分析出粒子中所含阳离子种类,这能更好地帮助弄清硝酸盐粒子的形成机理。

1 实验部分

1.1 人工颗粒的制备^[5]:在实验室中,将 NaNO_3 、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 、 KNO_3 、 AgNO_3 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 Na_2SO_4 、 K_2SO_4 、 MgSO_4 、 CuSO_4 、 MnSO_4 、 K_2CO_3 、 Na_2CO_3 、 NH_4Cl 和 NaCl 16 种药品分别制成浓度为 0.1mol/L 的溶液,放入粒子发生器,通入氮气,产生气泡,生成液滴颗粒。选用上述药品的根据是已知它们在大气中存在,前 12 种是用来检验复合薄膜法的有效性,后四种是用来检验复合薄膜法的专一性。

1.2 人工颗粒的采集:在透射电镜铜网上敷一层火棉胶支持膜,然后镀碳膜加固。为了检出 NO_3^- 和 SO_4^{2-} ,用真空镀膜法依次镀上硝酸灵试剂(nitron: $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4$)薄膜(膜厚 12 nm)和氯化钡(BaCl_2)薄膜(膜厚 2 nm)。人工液滴粒子通过干燥器,用多级粒子撞击器按一定的大小分布,采集在膜片上^[3,4]。由于细小粒子在采集时,粒子间隔易于产生过小的现象,使得单个粒子的分析结果欠佳。在本实验中,用于检测的粒子大小,半径在 $5\mu\text{m}$ 和 $0.35\mu\text{m}$ 之间。同时,一次样品的采集时间为 45 s,以减少粒子相连和重迭的现象,并增加粒子间的距离。把经过以上处理的粒子膜片放入辛醇饱和蒸汽中保持 20 h^[4]。

1.3 人工颗粒的检测:将上述膜片放入透射电镜(飞利浦 CM300 型),观察反应生成物的形态,从而确认含硝酸盐和硫酸盐颗粒,并选取合适部位,拍摄放大倍数为 2,000~30,000 倍的照片多幅。然后,用电镜附设的 X 射线能谱分析仪(氧以上元素能比较稳定的检出)对已确认的硝酸盐进行元素分析。对同一颗粒,对照复合薄膜法和元素分析的结果,就能检出硝酸盐中对应的阳离子。

2 结果与讨论

2.1 人工颗粒的观察:颗粒经上述采集和处理后,所含的 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 分别和薄膜发生化学反应^[3,4],生成具有特殊的针状结晶 $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4 \cdot \text{HNO}_3$ 和具有特殊的同心环状结构 BaSO_4 ^[1],颗粒中所含有的 NO_3^- 和 SO_4^{2-} ,分别可以通过针状结晶和同心圆环状结构检出。

用上述方法对前面 7 种溶液制成的人工颗粒进行测试,结果表明含有 NO_3^- 的液滴均有针状结晶检出,图 1 是对 KNO_3 颗粒利用复合薄膜法测定的结果。从图 1 可看出颗粒是由针状结晶所组成。图 2 是利用 X 射线能量分析仪对图 1 的颗粒进行元素分析所得的谱图。图中有 3 个峰:K、Cl*和 Cu* (带星号的元素表示不是来自于粒子本身的元素),Cu*来自铜网,而 Cl*来自氯化钡(BaCl_2),说明颗粒中含有钠。结合图 1 和图 2 的结果,证实图 1 的颗粒是 KNO_3 颗粒。

对中间含 SO_4^{2-} 的 5 种溶液制成的人工颗粒进行检测,发现含有 SO_4^{2-} 的液滴均有同心圆环状结构检出。图 3 是对硫酸钾颗粒利用复合薄膜法测定的结果,从图 3 可看出颗粒具有同心环状结构,而不具有针状结晶。对后四种 K_2CO_3 、 Na_2CO_3 、 NH_4Cl 和 NaCl 溶液制成的人工颗粒进行检测,4

*基金项目:国家自然科学基金资助项目(20077009)

种颗粒的反应生成物都既没有针状结晶物析出也没有同心圆环状出现，图 4 是其中 NaCl 颗粒的检测结果。

从上述实验可以看出，凡是含有 NO_3^- 的颗粒，都有针状结晶出现，而不含 NO_3^- 的颗粒都没有针状结晶出现，这表明这种方法对于检测硝酸盐颗粒是有效的，并且不受其它大气颗粒的干扰。

2.2 实际大气颗粒的观察：利用这个方法对实际大气颗粒物进行了 100 多次观察。图 5 和 6 是典型例子。这些颗粒采集于 1998 年 11 月 9 日。图 5 是大气颗粒反应生成物的透射电镜照片，有二颗粒是由针状结晶所组成，很明显，它们含有 NO_3^- 。图 6 是利用 X 射线能量分析仪对图 5 的颗粒 A 进行元素分析所得的谱图。图中有 3 个峰：Ca、Cl*和 Cu*，证明颗粒中含有钙。结合图 5 和图 6 的结果，很明显，这颗颗粒含有 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 。这说明在实际观察中此法也是可行的。



图 1 在复合薄膜上 KNO_3 颗粒的反应生成物的电子显微镜照片

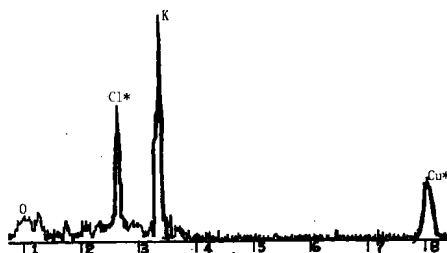


图 2 图 1 中颗粒的 X 能谱分析谱图

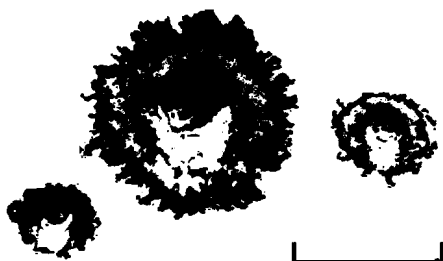


图 3 复合薄膜上 K_2SO_4 颗粒的反应生成物的电子显微镜照片



图 4 复合薄膜上 NaCl 颗粒的反应生成物的电子显微镜照片

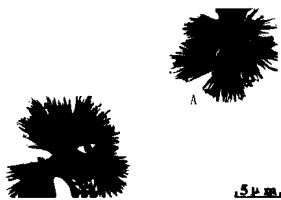


图 5 在复合薄膜上实际大气颗粒的反应生成物的电子显微镜照片

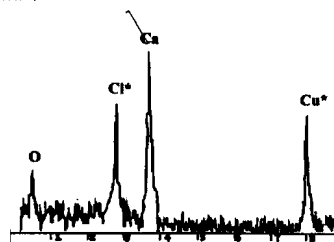


图 6 图 5 中颗粒 A 的 X 能谱分析谱图

参考文献

1. Qian G.W., Ishizaka. Y. Analysis of individual particles Using thin film method. *J. Aerosol Research*. Japan, 1993, 8(2): 106~111
2. 钱公望, 刘焕彬. 广州大气粒子中的硝酸和硫酸离子. *华南理工大学学报*. 1997: 25 (10) 94~98
3. Qian G..W., Ishizaka Y. Electron microscope studies of methane sulfonic acid in individual aerosol particles. Japan, 1993, 98: 8459~8470
4. 钱公望, 张大同. 测定潮湿空气中粒子所含硫酸和硝酸根离子的方法. *分析测试学报*, 1998, 17(4) :37~39.

固相微萃取-高效液相色谱联用分析环境水样中的多环芳烃*

陶敬奇 王超英 李碧芳 李攻科 (中山大学化学与化学工程学院 广州 510275)

多环芳烃 (PAHs) 具有致癌、致畸和致突变性, 研究环境样品中痕量 PAHs 的快速分离分析方法显得尤为重要^[1]。固相微萃取技术 (SPME) 集采样、萃取、浓缩、进样于一体, 已被广泛用于气相色谱分析的样品预处理方面^[2], 但有关 SPME 与 HPLC 联用的文献报道很少^[3-4], 本文研究了 SPME-HPLC 联用测定环境水样中痕量 PAHs 的分析方法。

1 实验部分

(1) 仪器 LC-10Atvp 高效液相色谱仪: 带 CLASS-vp 色谱工作站、SPD-10Avp 紫外检测器 (日本岛津公司, DiscoveryC₁₈ 反相色谱柱 (250 mm×4.6 mm i.d., 5.0 μm)。SPME 装置及配件: 包括萃取操作平台、4mL 萃取瓶、微型磁转子、萃取头手柄、100μm PDMS 萃取头 (美国 Supelco 公司); SPME-HPLC 接口: 由六通进样阀和解吸室组成, 用此接口代替 HPLC 进样环 (美国 Supelco 公司)。

(2) 试剂 多环芳烃标准样品: 浓度均为 200 mg/L (美国 Supelco 公司), 含菲、蒽、苯并(a)蒽、苯并(k)荧蒽、苯并(a)芘; 色谱纯甲醇 (美国 Supelco 公司), 实验用水为二次蒸馏水, 经 0.45 μm 滤膜过滤。甲醇和水均经超声脱气处理。氯化钠 (AR, 广州化学试剂厂)。

(3) 实验方法 SPME 涂层在解吸室内用甲醇活化 60min。室温下, PDMS 萃取头浸于 PAHs 溶液中萃取 30min, 搅拌速度 1100 r/min。在将纤维进入解吸室前, 阀处于 “Load 位置”。将纤维插入解吸室, 静态解吸 3 min (解吸溶剂为甲醇)。解吸完毕, 将阀打到 “inject 位置”, 分析开始。流动相由开始的 80:20 甲醇, 水在 15min 内线性变到 100% 甲醇, 分析时间内流动相采用匀速 1 mL/min。检测波长为 254 nm。

2 结果与讨论

2.1 实验条件优化

(1) SPME 条件优化

涂层选择: 比较研究了 50μm CW/TPR、65μm PDMS/DVB 和 100μm PDMS 三种萃取涂层对 PAHs 的萃取效率, 100μm PDMS 的效果最好, 故选择 100μm PDMS 萃取涂层。

萃取时间选择: 对蒽、菲和苯并(a)荧蒽在 120 min 内达到萃取平衡; 对苯并(k)荧蒽和苯并(a)芘在 240 min 内仍未达到萃取平衡。综合考虑分析速度和灵敏度, 选择 30 min 为萃取时间。这与 HPLC 的分析时间相匹配, 此时虽未达到 SPME 的萃取平衡时间, 但根据 SPME 的非平衡理论, 分析物的萃取量与分析物在样品溶液中的初始浓度仍然成线性关系^[5]。只要严格控制萃取条件, 可保证有好的重现性。

萃取温度选择: 温度对 SPME 萃取效率的影响分两方面: 从热力学角度看, 升高温度会减小分析物在萃取头涂层相和水相之间的分配系数; 从动力学角度看, 可加快分析物从水相扩散到萃取头上的速度, 缩短萃取平衡时间。本文选择萃取温度为室温。

(2) 解吸条件优化

解吸方式和解吸溶剂 本文选择静态解吸方式, 并比较了用甲醇和乙腈作解吸溶剂的解吸效果, 实验表明, 甲醇的解吸效果优于乙腈, 本文采用甲醇作解吸溶剂。

解吸时间 2min 时五种化合物已基本解吸完全, 菲、蒽和苯并(a)蒽在 2 min 时解吸效率最高, 苯并(k)荧蒽和苯并(a)芘在 4min 时解吸效率最高, 但与 2min 时差别不大。综合考虑分析速度和灵敏度, 选择 2 min 为解吸时间。

(3) HPLC 条件的优化

* 国家自然科学基金 (29977029) 和广东省自然科学基金资助项目 (990292)。联系人: 李攻科

选择五种 PAHs 都有较大吸收的 254 nm 为检测波长。比较了甲醇和乙晴流动相，两种溶剂的分离效果相差不大，考虑到分析成本选甲醇为流动相。

2.2 方法的线性范围、检出限和精密度

方法的线性范围、检出限(S/N=3)、精密度 (n=6) 见表 1。

表 1 方法的线性范围、检出限和精密度

PAHs	菲	蒽	苯并 (a) 蒽	苯并(k)萤蒽	苯并(α)芘
线性相关系数 R	0.9937	0.9968	0.9908	0.9886	0.9871
线性范围 (μg/L)	0.03-20	0.01-20	0.06-5	0.3-12	0.15-10
检出限(μg/L)	0.009	0.004	0.018	0.090	0.045
精密度(RSD%)	2.3	2.8	4.8	7.6	6.1

2.3 实际水样分析

在优化的实验条件下，分析了珠江水样品中 5 种 PAHs 的含量及回收率，结果见表 2。

表 2 珠江水样品分析结果

PAHs	菲	蒽	苯并(a)蒽	苯并(k)萤蒽	苯并(α)芘
水样含量(μg/L)	—	—	0.46	2.04	2.11
加标量 (μg/L)	0.20	0.10	0.20	0.80	0.84
回收率(R %)	109.5	112.9	99.7	112.4	105.2
RSD%(n=3)	2.3	1.0	4.4	4.5	3.6

注： — 表示没有检测。

结 论

建立了 SPME-HPLC 联用分析环境水样中痕量多环芳烃菲、蒽、苯并(a)蒽、苯并(k)萤蒽和苯并((α)芘的分析方法。优化了 SPME 和 HPLC 的实验条件。对菲、蒽、苯并(a)蒽、苯并(k)萤蒽和苯并(a)芘方法的检出限分别为 0.009, 0.004, 0.018, 0.090, 0.045μg/L。分析了珠江水样品，回收率在 99.7% ~112.9%之间，RSD 在 1.0% ~4.5%之间，结果令人满意。该方法集采样、萃取、浓缩与进样、分析融为一体，快速、准确，适合于环境水样中痕量 PAHs 的分析。／

参考文献

1. 刘淑琴, 王鹏. 环境保护, 1995, 9 (1): 12~15
2. J. Pawliszyn, D. Potter, J.Chromatography, 1992, 625(1):247~2523
3. J. Chen, B.Jnusz, J.Pawliszyn, Anal.Chem., 1995,67(9):2530~2533
4. Y.C. Wu, S.D.Huang , Anal. Chem. 1999,71(2): 310~318

气相色谱法定测肉、鱼中的有机磷农药残留量

赵秋香 郑志雯 杨培慧 张峥 冯德雄（暨南大学化学系 广州 510632）

本文在国标法的基础上对实验操作中的样品提取和净化步骤作了部分改进并对气相色谱的操作条件进行了调整，从而使可测的有机磷农药组分增加了一个甲基对硫磷，且灵敏度和分辨率均有所提高。同时国标法中未完全分离的马拉硫磷和对硫磷可以得到完全分离。

1. 实验与结果

1.1 主要仪器与试剂：

岛津 GC-14APTF 气相色谱仪，配有 FPD 检测器和岛津 CR-7A 数据处理机。有机磷农药标准样：敌敌畏：99.9%，乐果：99.9%，对硫磷：10 μ g/mL，甲基对硫磷：99%，马拉硫磷：AR 级。进口的鸡腿，鸡珍，乌龟和带鱼；国产的牛肉。

1.2 农药标准液的制备：

（1）储备液：将敌敌畏、乐果、甲基对硫磷和马拉硫磷农药标准品用甲苯（AR）制成浓度为 100 μ g/mL 的储备液；对硫磷为 10 μ g/mL 的商品标准液。

（2）工作液：用甲苯稀释各储备液，然后配制混合标样。调整它们的浓度在 1~10 μ g/mL 之间，使得到强度相近的色谱峰。

1.3 样品溶液的制备：

（1）提取：将动物组织粉碎。在分析天平上称取 20g 切碎物质放入 250mL 具塞锥形瓶中，加入 60 mL 丙酮，在电动振荡器上振摇半小时，取下后立即过滤，得到提取液。

（2）净化：取 30 mL 提取液转移入 125 mL 分液漏斗中，加入 60 mL 2% 的硫酸钠水溶液和 30 mL 二氯甲烷。摇动 2 分钟后，置于架上静止分层。将下层提取液放入 250 mL 的第二个具塞锥形瓶中。再在分液漏斗的残余溶液中加入 20 mL 二氯甲烷，摇动再提取 2 分钟，静止分层后，下层提取液并入第二个锥形瓶中。在第二个锥形瓶中加入 1g 中性氧化铝，振摇半分钟。再加入 25g 无水硫酸钠，振摇一分钟。将液体从第二个锥形瓶中倒出并经滤纸过滤于 100 mL 蒸发皿中。用 20 mL 二氯甲烷分两次洗涤第二个锥形瓶，洗出液经过滤并入蒸发皿中。将盛滤液的蒸发皿放在 60℃ 的恒温水浴锅上，蒸发浓缩至约 1 mL。用少量丙酮多次将残液洗入具塞并带刻度的 10 mL 试管中，然后定容至 5mL，供气相色谱分析用。

1.4 气相色谱实验条件的确定：

参照国标^[1]的色谱条件，我们作了修改。色谱柱：内径为 3.2mm，长 2.1m 的玻璃填充柱；固定相固定液：1.5%OV-17+1.95%QF-1 的混合固定液，担体：100-200 目 Chromosorb W-HP。其它条件：气化室温度：270℃。检测器：温度-270℃；量程-10；衰减-8；氢气-55mL/min；空气-620mL/min。载气：高纯氮；流量-30mL/min。程序升温：190℃保持 2 分钟，然后以 20℃/min 升至 220℃并保持 11.5 分钟。

2. 样品的分析

（1）标准样品的分析：取敌敌畏 1 mL，乐果 1.3 mL，甲基对硫磷 0.8 mL，马拉硫磷 3.8 mL，对硫磷 0.8 mL 混合后制成标准液。取 1 μ L 该标准液在确定的气相色谱条件下进行分析，得到标准样品色谱图（见图 1）。通过相对保留时间定性分析。

（2）实际样品的分析：取制备好的样品提取液 1 μ L 进行分析，分别得到相应于鸡腿、鸡珍、带鱼、乌龟和牛肉的气相色谱图（图略）。

（3）将本方法与国标法的一些主要性能指标加以比较，结果列于表 1、表 2。

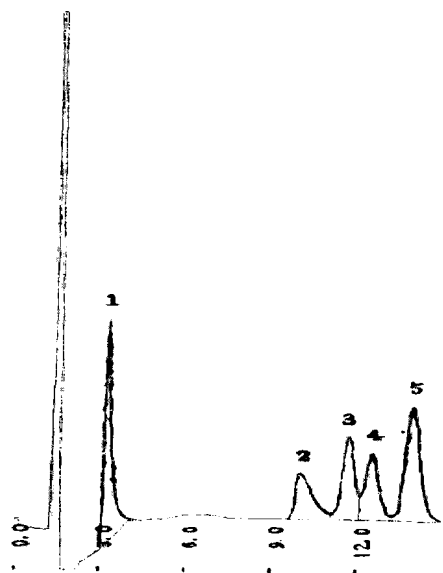


图1 1-敌敌畏；2-乐果； 3-甲基对硫磷； 4-马拉硫磷； 5-对硫磷

表1 检测限和变异系数

农药	检测限 (ng)	CV (%)
敌敌畏	0.2	4.22%
乐果	≤0.5	7.57%
甲基对硫磷	≤0.1	3.72
马拉硫磷	≤0.5	2.15%
对硫磷	0.05	2.49%

表2 本方法与国标的比较

性能指标	方法	敌敌畏	乐果	甲基对硫磷	马拉硫磷	对硫磷
可检成分	国标	可	可		可	可
	本法	可	可	可	可	可
检测限 (ng)	国标	0.6	0.3		0.3	0.15
	本法	0.2	≤0.5	≤0.1	≤0.5	0.05
平均精密密度 (CV%)	国标(n=10)	6.3	5.7		3.1	4.7
	本法 (n=5)	4.2	7.6	3.7	2.1	2.5
分离能力	国标	马拉硫磷与对硫磷未完全分离			✓	
	本法	马拉硫磷与对硫磷可完全分离				

结 论

本文对国标法测定肉、鱼中的有机磷农药的方法进行了改进，扩大了检测的对象，方法简单易行，利于推广。通过样品检测限的测定和精密密度实验以及色谱图的对比，表明本方法较国标法具有优越性，对于进出口商品卫生监督和检测工作具有重要的意义，可以作为脂肪类的肉、鱼食品中有机磷农药残留量的普查方法。

参考文献

《中华人民共和国国家标准》GB5009.20-85 “食品中有机磷农药残留量的测量方法”。又见滕小沛，吴巧珍，沈小婉. 环境与健康杂志，1992： 9（增1）， 1

室内空气中气相尼古丁、3-乙烯基吡啶的测定*

谢觉新¹ 王新明¹ 傅家谟¹ 盛国英¹ 张茂林¹ 向同寿¹ 邹世春² (¹中国科学院有机地球化学国家重点实验室 广州 510640; ²中山大学化学与化工学院 广州 510275)

环境吸烟是室内空气污染危险暴露之一，是引发肺癌的头号杀手。目前用来指示环境吸烟的主要指标有 Nicotine, 3-ethenylpyridine, PM, UVPM, FPM, Solanesol 以及高碳数异构和反异构烷烃的碳优势指数 CPI 等。普遍存在于香烟烟雾中的 3-ep 和 Nicotine 是目前认为追索和评价吸烟对环境影响最有效的标志化合物。

本文主要根据 USA NIOSH-2551 测定 nicotine 的方法，建立方便、快速同时测定气相中 3-ep 和 nicotine 的方法，用 GC/MS 检测可排除信号的干扰，其平均回收率分别可达 94.9%, 90.4%，检测限分别为 0.37, 0.21 μg/sample。

1. 实验方法

1.1 样品吸附管制作：70mm×7mm i.d 玻璃管中充填两段 XAD-4 树脂（20-60 目，使用前经正己烷、丙酮抽提纯化）。前段用 80 mg, 后段用 40 mg, 中间及两端用玻璃纤维分隔。

1.2 溶剂配制：为了减低玻璃管壁对 nicotine 的吸附，在乙酸乙酯(EA, 色谱纯) 中加入三乙胺 (TEA)，使含 TEA 0.01% (v/v)。实验中以 quinoline 为内标。3-ep 由于商业获得较难，故用 4-ep 代替，4-ep 是 3-ep 的同分异构体，两者在 GC/MS 上无太大差异。

1.3 样品前处理：将吸附管前段的 XAD-4 连同前端和中间的玻纤隔层加入到一个抽提管；后段的 XAD-4 连同后端玻纤隔层加入到另一个抽提管，分别加入 1mL 的 EA 及 30μL 的浓度为 100ng/μL 的 quinoline，盖上氯乙烯盖，在 40℃ 水浴下超声抽提 30min。样品在-15℃ 下保存，在样品采集后 9 天内完成分析。

1.4 GC/MSD 条件：用 DM5 毛细柱(30m×0.25mm i.d., 液膜厚度为 0.25μm) 分离，FID 检测，不分流进样 1μL, 阀时间 1min, 进样口温度 250℃, 检测器温度 280℃, 升温程序为始温 60℃(保持 1min), 以 10℃/min 升温到时 250℃(保持 1min), 再以 20℃/min 升温到时 290℃(保持 10min)。SCAN=50 – 250 amu。定量特征碎片离子 m/e: 3-ep 105, 78, 51(4-ep 的 78 峰比 3-ep 的丰度大), 其保留时间为 5.9min; quinoline 129, 102, 其保留时间为 10.16min; nicotine 84, 133, 162, 其保留时间 11.78min。

2. 定量方法及质量控制

2.1 标准曲线：根据目标物在室内的浓度范围，用含 TEA0.01%的乙酸乙酯，配制浓度分别为 1, 3, 15, 30, 60, 80ng/μL 的 nicotine, 4-ep 混合标准溶液，加入 3ng/μL 喹啉为内标。标样、空白和样品在同一条件下进行分析，以目标物/quinoline 响应值 (面积比) 对其质量比作内标校正曲线，结果如下：

化合物	回归方程	相关系数
4-ep	$A_{4ep}/A_{ql}=0.394*W_{4ep}/W_{ql}$	0.972
nicotine	$A_{nicotine}/A_{ql}=0.768*W_{nicotine}/W_{ql}$	0.998

2.2 脱附效率：对于充填的 XAD-4 采样管在校正曲线范围内，采用 5 标准浓度系列 (1, 3, 15, 30, 60ng/μL)，每个标准平行配制 3 份另加 3 个空白（包括前、后管），求脱附效率 DE。其结果如下表：

* 广东省环保局资助项目（2000-12）