

北方城市给排水中有机锡污染调查研究

高俊敏^{1,2} 胡建英¹ 郑泽根² 何文杰³ 韩宏大³ 周 军⁴

(1 北京大学环境学院,北京 100871; 2 重庆大学城市建设与环境工程学院,重庆 400045;
3 天津市自来水集团有限公司,天津 300040; 4 北京城市排水集团有限公司,北京 100061)

摘要 首次对我国北方城市给水和污水处理厂丁基锡和一苯基锡的污染状况进行了研究,运用顶空 SPME-GC-MS 检测方法对水样进行了测定。结果表明,常规给水和污水处理工艺能有效去除一丁基锡(MBT)和二丁基锡(DBT),但对三丁基锡(TBT)和一苯基锡(MPT)的去除效果较差。给水污水处理厂中有机锡污染存在季节性变化,从5月到9月污染是逐步减轻的,其中原水中 MBT, DBT, TBT 和 MPT 最高浓度分别为 111.4 ngSn/L, 129.5 ngSn/L, 29.4 ngSn/L 和 186.3 ngSn/L,管网水中只有5月份检测到 29.4 ngSn/L 的 TBT 和 168.7 ngSn/L 的 MPT,其他月份没有检测到有机锡。此外,污水处理厂也存在一定的有机锡污染,主要污染物为 DBT 和 TBT,最高浓度分别为 108.9 ngSn/L 和 59.8 ngSn/L,偶尔也检测到较高浓度的 MPT。

关键词 有机锡 给水 排水 污染

有机锡化合物在工农业上被广泛用于 PVC 塑料稳定剂、各种杀虫剂、除草剂、纺织品防霉剂以及海洋船只防污涂料等。其中用于船只防污涂料和杀虫剂的三丁基锡(TBT)和三苯基锡(TPT)是迄今为止通过人为活动引入水环境中最毒的化学物质之一,也是目前已被确认的内分泌干扰物质,引起腹足

动物性畸变是其内分泌干扰效应之一^[1]。据报道,2~20 ng/mL 的 TPT 或 TBT 会抑制妇女卵巢细胞的芳化酶活性和产生雌二醇的能力^[2],暴露于 1~100 nM 的 TPT 和 TBT 后,会促进与雄性激素有关的基因表达和前列腺癌细胞增殖^[3],其他作用机理可能还会引起人类生育方面的疾病。

人类暴露于有机锡的主要途径之一是饮用水。饮用水输水系统中使用的 PVC 管道通常含有有机锡热稳定剂,试验表明,有机锡会从 PVC 管材中溶

国家自然科学基金(49925103 和 40021101)和国家 863 计划资助项目(2002AA601140-6)。

改进了,集水池的流态均匀性问题也就迎刃而解了。

3.2 集水池的流场

在检验优化方案集水池的流场均匀性的试验中,对泵房水力模型 4 种 6 泵组合工况进行了流场测试,与优化前相比,纵向水平流速分布的均匀性已大有改善,这必将有利于水泵流场的均匀化。

3.3 组合开泵运行性能

泵房水力模型在采取上述优化措施后,改善了各泵的配水均匀性和集水池中水流的平顺性,从而提高了各泵的运行性能。其次,管路损失系数较设计方案有所降低,且各泵的损失系数和管路效率比较接近。这个事实也进一步说明进流条件有所改善,各泵的配水均匀性基本趋于一致。

4 结语

(1)泵站设计方案总体布局合理,水力模型的可行性检验表明,泵房的排水能力能达到设计要求。

(2)在设计低水位运行时,未发生旋涡吸气现象,表明水泵进流方式是可行的。

(3)经优化方案改善了泵房渠道,使原有 4 条渠道流量分配的标准偏差由 11.4% 降低到 1.23%,同时改善了集水池流态,提高了泵房效能,与设计方案相比,在 6 泵组合运行时优化方案平均流量增幅达 2.52%,效率提高 3.21%。

□电话:(021)65985848

收稿日期:2003-12-29

出^[4]。Sadiki 等对加拿大饮用水中有机锡污染状况进行了调查,发现饮用水中存在较多的有机锡化合物,分别是一甲基锡(MMT)、二甲基锡(DMT)、一丁基锡(MBT)和二丁基锡(DBT),这些有机锡化合物在原水中均未被检测到,水厂出水只有少量样品检测到 MBT(最高浓度为 23 ngSn/L)和 DBT(3.1 ngSn/L),而在新安装的 PVC 管道中,家庭用水和商业用水中均检测到了较高浓度的有机锡化合物,其中 MMT,DMT,MBT 和 DBT 的最高浓度分别为 290.6 ngSn/L,49.1 ngSn/L,43.6 ngSn/L 和 52.5 ngSn/L^[5,6]。此外,水源污染是饮用水中残留有机锡的另一主要途径,由于污水排放导致饮用水水源污染的问题时有发生。Fent 等曾对瑞士苏黎世污水处理厂有机锡污染状况进行了研究,原水中均持续检测到 MBT, DBT 和 TBT,在 6 天的采样时间里 MBT, DBT 和 TBT 的浓度范围分别为 136~564 ng/L,127~1 026 ng/L 和 64~217 ng/L^[7]。但是这些有限的文献报道大多集中在丁基锡的研究,很少有苯基锡污染的报道。

我国有机锡的年使用量高达 7 500 t,对我国个别港口和内陆水域的丁基锡污染调查结果表明我国存在比较严重的有机锡污染^[8,9]。但到目前为止,我国给水处理和污水处理厂中有机锡污染状况还未见报道。本文建立了以 NaBEt₄ 为衍生试剂的顶空 SPME-GC-MS 检测方法,并对北方地区某给水处理和某污水处理厂中丁基锡和一苯基锡(MPT)的污染状况进行了调查。

1 试验方法

1.1 试剂

一丁基三氯化锡(MBT, 97%, ACROS ORGANICS)、二丁基二氯化锡(DBT, 97%, 东京化成)、三丁基氯化锡(TBT, 95%, 东京化成)、一苯基三氯化锡(MPT, 98%, ACROS ORGANICS)、三丙基氯化锡(TPrT, 95%, 东京化成)。准确称取一定量的有机锡标样溶于甲醇中作储备液,储存于 4 ℃ 的冰箱中避光保存,使用前再用甲醇稀释。超纯水由 Easypure 超纯水机制备(电导率,0.055 μS/cm),甲醇(HPLC 级, Fisher 公司)。乙基硼化钠(NaBEt₄, 98%, 和光公司),在氮气氛下称取一定量的 NaBEt₄ 后用四氢呋喃配成溶液,在 4 ℃ 时至少可以避光保存

一个月左右。醋酸-醋酸钠缓冲溶液(pH=4)由冰醋酸调节 1 M 的醋酸钠溶液得到,也 4 ℃ 保存。

1.2 材料和仪器

pHS-25 型数显 pH 计(上海精密科学仪器有限公司),带聚四氟乙烯密封隔片的顶空瓶和手动固相微萃取装置均购于 Supelco 公司(Bellefonte, PA, USA),萃取纤维为 100 μm 的 Polydimethylsiloxane (PDMS),磁力搅拌器(CORNING PC-420, USA)。气相色谱-质谱联用仪(HP5890GC/5971MSD, 安捷伦科技有限公司, USA),色谱柱:HP-5 MS(30 m×0.32 mm i.d×0.25 μm 膜厚)。程序升温:起始温度 60 ℃(保持 2 min),以 20 ℃/min 的速率升温至 130 ℃,再以 5 ℃/min 的速率升温至 180 ℃,最后以 20 ℃/min 的速率升温至 280 ℃(保持 1 min)。载气为高纯氮气(99.999%),进样口温度为 270 ℃,检测器温度为 280 ℃。

1.3 操作步骤

取 22 mL 澄清水样于一 40 mL 玻璃瓶中,加入少量内标(三丙基锡, TPrT)和 2 mL 醋酸-醋酸钠缓冲溶液,0.1 mL NaBEt₄ 溶液,立即盖上盖子,插入萃取纤维,将纤维暴露在样品顶空中,反应过程中在 1.5 档处加热,以磁力搅拌器允许的最大速度搅拌,使衍生和萃取反应同时进行,经 15 min 后取出萃取纤维插入气相色谱进样口解析 5 min。

1.4 样品采集处理

本研究分别于 2003 年 5 月 25 日、7 月 3 日、8 月 28 日和 9 月 26 日在北方某给水厂采样 4 次,按照给水厂的工艺流程设 5 个采样点,即①未经任何处理的水源水;②原水加氯消毒后的水;③絮凝沉淀后的水;④过滤消毒后的出厂水;⑤在用户处采集的管网水。在 5 个采样点分别采集水样,用棕色玻璃瓶贮存,加入少量硫代硫酸钠消除水中的余氯,水样带回实验室后未经任何处理即进行分析测定。此外,分别于 2003 年 12 月 1 日和 12 月 23 日对北方某污水处理厂一级处理和二级处理各处理步骤,包括:进水、曝气沉砂池出水、初次沉淀池出水、曝气池出水、二沉池出水进行采集,用 Whatman GF/A 微孔玻璃纤维滤纸(孔径 0.45 μm)进行过滤,测定过滤水样的有机锡浓度。

2 结果和讨论

2.1 方法讨论

标准样品提取离子的色谱图见图 1。从图 1 可以看出,采用该方法可以同时测定水样中的 MBT, DBT, TBT 和 MPT 4 种有机锡。在方法摸索过程中发现顶空方法对 DPT(二苯基锡)和 TPT 的灵敏度较低,因此本研究未对水样中 DPT 和 TPT 两种物质进行测定。该方法采用内标法定量,各物质的检测限分别为:MBT 0.95 ngSn/L, DBT 1.23 ngSn/L, TBT 1.67 ngSn/L, MPT 2.16 ngSn/L。

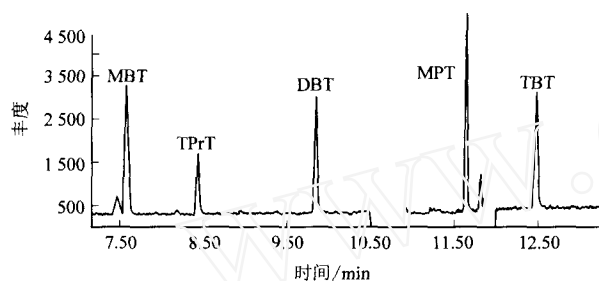


图 1 标准样品的 GC-MS 色谱图

2.2 给水处理厂的有机锡污染

图 2 表示 2003 年 5 月 25 日采集的北方某给水厂原水的 GC-MS 色谱图。如图 2 所示,样品中同时检测出了 MBT, DBT, TBT 和 MPT 4 种有机锡,浓度分别为 111.4 ngSn/L, 78.8 ngSn/L, 11.4 ngSn/L 和 53.2 ngSn/L。这是饮用水中检测到 MPT 的首次报道。图 3 表示该水厂在不同时间内各工艺段出水中有机锡的测定结果。从图 3 可以看出,该水厂有机锡污染存在明显的季节性变化。5 月 25 日的原水中检测到 MBT, DBT, TBT 和 MPT 4 种物质,而管网水只检测到 29.4 ngSn/L 的 TBT 和 168.7 ngSn/L 的 MPT,均高于原水中的浓度,这可能是由于管网的二次污染造成的。7 月初原水只检测到 MBT 和 DBT,浓度分别为 22.4 ngSn/L 和 129.5 ngSn/L,经过沉淀池以后,浓度分别变为 12.7 ngSn/L 和 27.3 ngSn/L,而在管网水中这两种物质均未检测到。8 月底只在原水中检测到了 101.3 ngSn/L 的 MBT,到沉淀池以后 MBT 就消失了,其他物质都没有检测到。9 月底原水中只检测到了 26.8 ngSn/L 的 MBT,其他过程中均未再检测到 MBT,也没有检测到其他有机锡。这个结果说明从 5 月~9 月该给水厂中有机锡污染是逐渐减轻的,这可能与有机锡使用的季节性变化有关。5

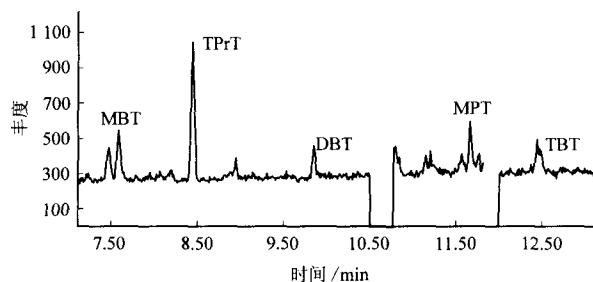


图 2 5 月原水的 GC-MS 色谱图

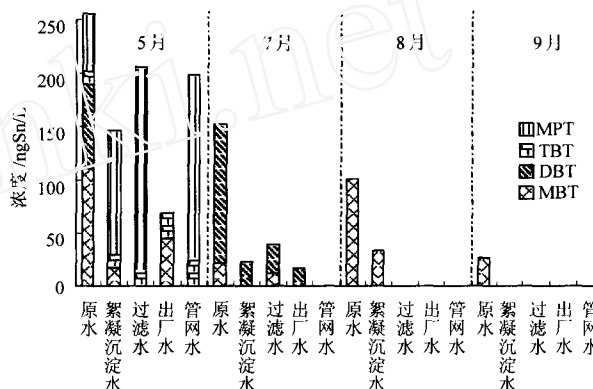


图 3 北方某给水厂有机锡污染随时间的变化

月份是农村使用农药的高峰期, MPT 可能是 TPT 农药的降解产物。TPT 化合物在农业上被广泛用作马铃薯、甜菜、花生和水稻的杀菌剂,因此土壤中可能含有较高浓度的苯基锡,有机锡农药会通过水土流失和径流作用从污染的土壤进入水中而污染水源。这说明北方地区目前可能还在使用 TPT 农药。为了确定污染源,今后有必要进一步研究 DPT 和 TPT。

从测定结果来看,传统的给水处理工艺能有效去除 MBT 和 DBT,但对 TBT 和 MPT 基本没有去除效果。目前,世界各国对饮用水的有机锡污染研究较少,也没有针对饮用水的有机锡污染处理问题进行过专门的研究。本试验的监测结果表明,今后的水处理工艺应该考虑高污染季节的水质安全,同时应加强对水源的保护。

2.3 污水处理厂的有机锡污染

图 4 表示某城市二级污水处理厂各工艺段出水水样有机锡浓度的测定结果(图中曝气池 1 和曝气池 2 分别代表传统活性污泥法和 A²/O 法曝气池),从中可以看出各处理阶段有机锡的去除情况。从图 4 可以看出,该污水处理厂 12 月 1 日的水样中只存在 DBT 和 TBT 污染,经过传统的一、二级处理以后

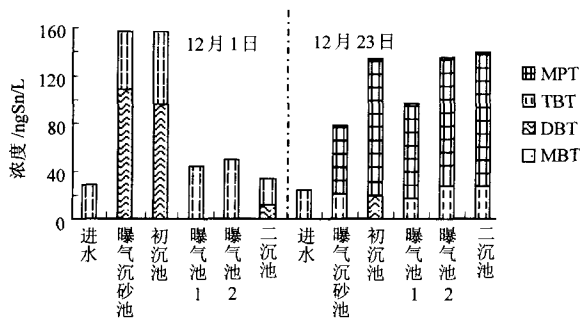


图4 北方某城市污水处理厂各处理工艺中有机锡的浓度
DBT浓度下降了很多,但没有观察到TBT明显的去除效果。12月23日水样只在初沉池中检测到DBT,尽管这次水样DBT和TBT污染均较1日水样轻,但这次检测到较高浓度的MPT。两次水样均没有检测到MBT,其中12月1日的曝气池、初沉池和二沉池出水中均检测到进水中没有检测到的DBT,而12月23日的水样除进水外,其他工艺段的出水水样均检测到了MPT。这可能是由于进水和
其他工艺段的水样基本上是同时采集的,不一定都来自同一个水源的缘故,具体原因有待于进一步探讨。从图4还可以看出,水样中的TBT和MPT经过各处理工艺后基本上没有去除效果,与我们在前面饮用水处理过程中观察到的结果一致,这说明受TBT和MPT污染的水很难得到有效的净化。

3 结论

从以上检测结果可以得出如下结论:①给水污水处理厂存在一定的有机锡污染,5月份饮用水源水中同时检测到MBT,DBT,TBT和MPT 4种有机锡,从5月~9月有机锡污染逐步减轻;②城市污水处理厂也存在一定的有机锡污染,主要污染物为DBT和TBT,偶尔会检测到MPT,但没有检测到MBT;③常规的给水和污水处理工艺能有效去除MBT和DBT,但对TBT和MPT的去除效率较差。

参考文献

- 1 K Fent. Ecotoxicology of organotin compounds. *Critical Reviews in Toxicology*, 1996, 26:1~117
- 2 M Saitoh, T Yanase, H Morinaga, et al. Tributyltin or triphenyltin inhibits aromatase activity in the human granulose-like cell line KGN. *Biochem Biophys Res Comm*, 2001, 289:198~204
- 3 Y Yamabe, A Hoshino, N Imura, et al. Enhancement of androgen-dependent transcription and cell proliferation by tributyltin and triphenyltin in human prostate cancer cells. *Toxicology and Applied*

Pharmacology, 2000, 169:177~184

- 4 D S Forsyth, B Jay. Organotin leachates in drinking water from chlorinated poly (vinyl chloride) (CPVC) pipe. *Applied Organometallic Chemistry*, 1997, 11:551~558
- 5 A I Sadiki, D T Williams, R Carrier, et al. Plot study on the contamination of drinking water by organotin compounds from PVC materials. *Chemosphere*, 1996, 32(12): 2389~2398
- 6 A I Sadiki, D T Williams. A study in organotin levels in Canadian drinking water distributed through PVC pipes. *Chemosphere*, 1999, 38(7): 1541~1548
- 7 K Fent, M D Müller. Occurrence of organotins in municipal wastewater and sewage sludge and behavior in a treatment plant. *Environment Science & Technology*, 1991, 25: 489~493
- 8 GB Jiang, QF Zhou, JY Liu, et al. Occurrence of butyltin compounds in the waters of selected lakes, rivers and coastal environments from China. *Environment Pollution*, 2001, 115:81~87
- 9 J M Gao, J Y Hu, Y Wan, et al. Butyltin compounds distribution in the coastal waters of bohai bay in china. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2004, 5:72

○电话:(010)62765520

E-mail: huji@urban.pku.edu.cn

收稿日期:2004-1-19

国家标准《自动喷水灭火系统设计规范》 (局部修订送审稿)通过审查

由天津消防科研所会同有关单位对国家标准《自动喷水灭火系统设计规范》(以下简称“喷规”)进行了局部修订,公安部消防局于2004年2月20日在北京召开了审查会,会议原则上通过了局部修订送审稿。

“喷规”局部修订借鉴了国际最新自动喷水灭火系统研究成果和发达国家的技术规范,为提高该规范的技术水平和可操作性做了大量的工作。局部修订送审稿中增加了局部应用系统的设计要求,这将有利于自动喷水灭火系统的进一步推广应用,协调《建筑设计防火规范》、《高层民用建筑设计防火规范》和《人民防空设计防火规范》局部修订提出的喷淋设置要求,为既有建筑,尤其是歌舞娱乐游艺放映场所的消防改造提供了技术依据。它还增加了大空间场所设置自动喷水灭火系统的技术规定,其喷头设置高度最大可达18m,喷头的K值和工作压力也将作相应的变化。局部修订送审稿对仓库场所的设计参数进行了细化,分成7个数据表,有利于逐步与国际接轨。同时,它还完善了喷头的布置要求,并根据不同保护对象的火灾危险性,调整了自动喷水灭火系统的持续喷水时间,提高了系统的可靠性。

(杨琦)