

徐晓白 科学论著选集

《徐晓白科学论著选集》编辑委员会 编



科学出版社

徐晓白科学论著选集

《徐晓白科学论著选集》编辑委员会 编

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书选编了徐晓白院士六十年学术生涯中的代表性科学论文和相关学术资料,主要包括新中国成立初期开展的无机化学和1980年以后的环境化学研究工作。无机化学研究包括日光灯荧光料研制、稀土化合物制备及性质表征、核燃料后处理技术等工作,环境化学研究涵盖有机污染物分析方法、环境行为、生态毒理学等多个研究方向的内容。

无机化学方面的论文按照年代顺序编排,《二十余年无机化学工作回顾》作为总结放在最后;环境化学方面的论文分成“引领环境有机化学学科发展”、“发展生态毒理学研究新领域”、“探查我国环境污染问题”三个主题编排,突出了徐晓白院士在这三个方向上的重要贡献。

本书选编时,在尽量保持历史图文资料原貌的基础上,对论文进行了重新排版制作,适合从事环境科学研究的科研人员和研究生、本科生阅读参考。

图书在版编目(CIP)数据

徐晓白科学论著选集/《徐晓白科学论著选集》编辑委员会编. —北京:科学出版社,2017.6

ISBN 978-7-03-052788-2

I. ①徐… II. ①徐… III. ①环境化学-文集 IV. ①X13-53

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 093056 号

责任编辑:杨 震 刘 冉 / 责任校对:高明虎 彭珍珍

责任印制:肖 兴 / 封面设计:北京图阅盛世

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

中国科学院印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2017年6月第 一 版 开本:787×1092 1/16

2017年6月第一次印刷 印张:27 3/4 彩插:4

字数:660 000

定价:150.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

怀念晓白

殚精竭虑

辗转于国家急需
科研前沿奉献一生

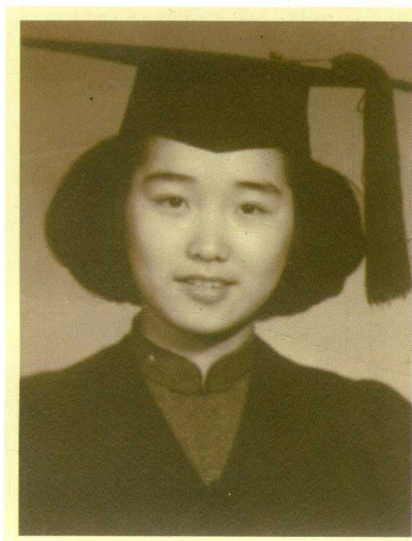
唐有祺



徐晓白 (1927~2014 年), 江苏苏州人。无机化学家和环境化学家, 中国环境化学学科的开拓者之一。1995 年当选为中国科学院院士。

她 1948 年毕业于上海交通大学化学系。早期从事无机化学研究, 1953 年在我国首次研制卤磷酸钙新型日光灯荧光料, 为我国日光灯照明工业发展作出贡献; 20 世纪 50 年代末至 60 年代, 开拓了稀土元素高温二元化合物研究新领域; 1975 年起开始从事环境有机污染物的研究, 带领研究团队在我国建立了微量和痕量有机污染物现代分析方法体系, 率先在我国开展了持久性有机污染物的系统研究。

她长期致力于我国环境化学学科的发展, 倡导学科交叉和学科融合, 组织领导了跨学科、跨行业的重大科研项目。2001 年领导组建了中国化学会环境化学专业委员会, 2002 年当选联合国环境署 / 全球环境基金委第三届科技咨询理事会理事 (UNEP/GEF STAP III Member)。她立足国际学科发展前沿, 在环境有机化学基础理论、环境分析、有机污染物环境行为和生态毒理研究方面均有建树, 相关工作为我国参加“关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约”的谈判和履约提供了重要的科学支持。2001 年获何梁何利基金科学与技术进步奖, 2005 年获国家自然科学奖二等奖。



1

2

3

1. 大学毕业照 (1948 年)

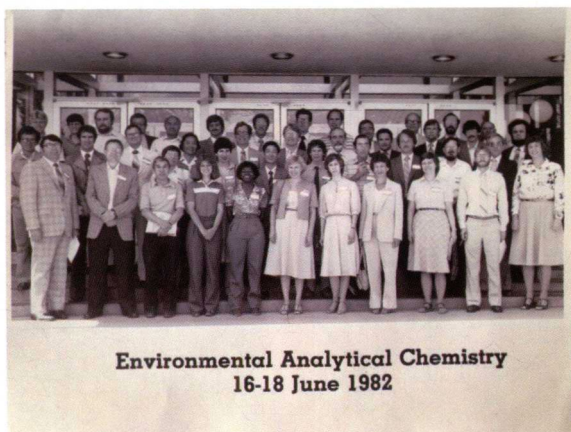
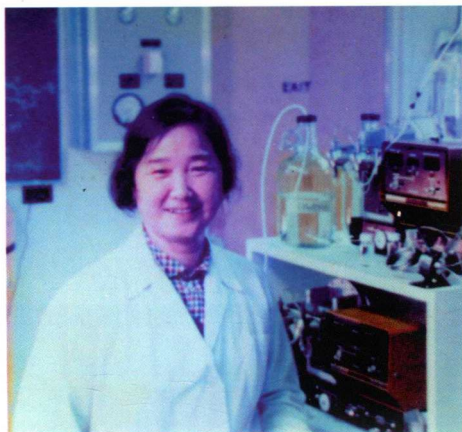
2. 日光灯荧光料研究小组成员 (1954 年, 前排右一)

3. 20 世纪 50 年代徐晓白研究小组成员 (前排右二)



1 2
3

1. 盐湖组成员与前苏联专家在一起（1957年，后排左二）
2. 与中国科学院金属研究所同事（1959，前排左一）
3. 20世纪60年代与柳大纲先生夫妇在一起（左二徐晓白，右三柳大纲）



① | ②
③

1. 在美国加州大学伯克利分校 (1982 年)
2. 在美国参加环境分析化学会议 (1982 年, 第二排左五)
3. 在美国参加国际会议 (1982 年, 中间)



1

2

3

4

1. 20 世纪 80 年代末多环芳烃成果鉴定会
(前排右二)

2. 接待外国同行来访 (1990 年, 右二)

3. 参加学生答辩 (1990 年, 前排左二)

4. 在实验室指导研究生工作 (1992 年)



1

1. 在芬兰参加国际会议 (1996 年)

2

2. 作为 UNEP 科学技术咨询组专家接受纪念品 (2004 年)

3

3. 参加中国履行斯德哥尔摩公约国家实施方案第二次技术协调会 (2005 年, 前排左六)



1

2

3

1-3. 八十华诞



高山景行,心向往之

清明将至,在恩师徐晓白先生辞世3周年之际,我们一行数人来到八宝山革命烈士公墓。墓碑上先生的笑容依然那么亲切,把我们的记忆拉回到同她在一起的岁月。在这一天,可以告慰先生的是,经过两年多的收集、整理和编写,《徐晓白科学论著选集》即将付梓。

我们都是20世纪80年代中期以后师从先生的弟子,此前先生的经历对我们一直是个传奇。曾经从研究所一些年长的老师那里听说,徐先生不仅聪颖过人,而且以非同寻常的勤奋和毅力克服了重重困难,为我国科技事业的发展作出了重要贡献。但是,先生从未和我们谈起她过去的功绩,对政治运动中所受的不公正待遇也很少提及。此选集中,先生的爱人胡克源先生根据她的部分科技档案和回忆文章整理的《二十余年无机化学工作回顾》一文,概述了先生当年承担日光灯荧光料研制、稀土化合物制备和核燃料后处理技术研发等科研任务的历史背景和所取得的成绩,我们由此第一次全面地了解了先生前半生的辉煌业绩和艰辛历程,先生的拳拳赤子心,殷殷报国情,可见一斑。

我们报考先生的研究生时,她已经是蜚声中外的环境化学家。80年代初,她在美国加州大学伯克利分校开展合作研究,从柴油机排放颗粒物中鉴别出五十多种硝基多环芳烃,这个重要发现奠定了她在国际环境分析化学领域的学术地位。以先生已有的学术基础和她对环境分析化学学科发展深邃的洞察力,如果继续全力在环境分析化学领域发展,学术成果可能会更加卓著。然而,先生有更远大的志向,她以发展我国环境化学学科为己任,通过组织中国科学院择优项目、国家自然科学基金委员会重大项目等多部门多学科交叉的重大科研任务,组建了高水平的研究队伍,为发展我国的环境化学学科作出了奠基性贡献。先生对国家的环境科技事业始终充满信心,她克服了重重艰难险阻,以国家利益为重,为我国的环境科技事业尤其是为持久性有机污染物污染防控鞠躬尽瘁,树立了环境科学家的典范。作为先生的弟子,我们见证了在她和同辈科学家的带领下、经过环境化学同仁的共同努力,我国环境化学学科从无到有、由弱变强的发展历程。此选集从引领环境有机化学学科发展、发展生态毒理学研究新领域、探查我国环境污染问题等角度,选编了先生的一些重要科学论著。

能成为先生的弟子,是我们一生的幸运。先生所招学生不多,一般每年2个左右,即使在她当选院士后也没有扩大招生。先生指导我们可说事必躬亲,即便七十多岁高龄时,仍亲临实验室指导我们实验,仍对我们的论文初稿逐字逐句地修改,有时会不顾旅途颠簸同我们一起去现场采样。先生身上总有使不完的干劲,她孜孜不倦学习新事物、百折不挠探索科学问题的精神一直激励着我们。她不仅把我们领上了科研的道路,还深深影响了我们处事为人,成为我们一生学习的楷模。

从青春年少到耄耋之年,先生对人生的意义做出了最好的诠释:爱国奉献,生命不息,奋斗不止。六十年的科研历程,无数的风雨和荆棘,我们看到了她作为开拓者历经的艰辛和一路走来的坚韧,理解了先生科学报国的信念和无私奉献的精神,从而更加深刻地领悟到那个时代老一辈科学家所共有的品格和历史功绩。历时两年多的文集编选,对我们是一次心灵的洗礼。先生的谆谆教导,殷殷深情,此生难以忘怀。先生之于我们,是春风化雨,润物于无声;先生之于我们,更是高山景行,虽不能至,心向往之。

徐晓白先生全体弟子

2017年3月于北京

附全体弟子名单(按入学时间先后顺序):

崔文烜,张志家,沈健伟,李钧,高士祥,王西奎,刘国光,杨克武,蒋湘宁,余刚,储少岗,马明生,曹学丽,苗秀生,秦涛,郑明辉,宋凝,赵淑莉,朴明俊,毕新慧,杜克久,孟庆昱,王东利,刘芄岩,陈会明,秦占芬,王学彤,周克斌,劳文剑,马玲玲,周景明,朱优峰,孙阳昭,李兴红,赵汝松,赵兴茹,薛南冬,赵荣飏,傅珊,王晓飞,杨中智,秦晓飞,李科

徐晓白先生生平

1927年,徐晓白出生于江苏省苏州市一个书香之家。父亲徐祖藩一生从事航海教育和管理,曾任前吴淞商船学校校长,前招商局总船长。徐晓白少年时就读于当时中国名校之一的南洋模范中学,该校的教师多由上海交通大学老师兼任。徐晓白在校六年,每学期成绩都名列前茅。1944年她以全校第二名成绩考入上海交通大学。大学四年间,她不仅学习刻苦,成绩优异,同时还积极参加文体活动,多才多艺。

1948年徐晓白从上海交通大学化学系毕业后,任职前中央研究院化学所助理员,跟随分析化学家梁树权先生从事无机分析研究,在短短一年多时间里她完成两篇有关钨、钼、硫等测定方法的研究论文,深得梁先生赞许。从20世纪50年代初到60年代中期,徐晓白在著名化学家柳大纲院士指导下,先后在中国科学院物理化学研究所、应用化学研究所和化学研究所从事物理化学和无机化学方面的研究工作。在柳先生的指导和启发下,徐晓白领悟了从事创新性研究必须具备三个基础:缜密的思维、严谨的作风和精湛的实验技术。在柳大纲先生的课题组,她先后承担了日光灯荧光料研制、土壤硅化地基加固、盐湖化学、稀土研究等科研课题,出色地完成了频繁变动的多项研究任务,同时也大大提高了适应各种科研要求的能力,丰富了学识,体会了多学科交叉对科研创新的作用。徐晓白深受柳先生深邃而富前瞻性的科学思想的影响,并在其严谨学风和爱国精神的熏陶下,逐渐形成了自己的科研指导思想:以国家需要为导向,开展基础研究和应用基础研究;从解决现实问题入手,着眼于长远发展;及时发现学科新的生长点,积极开拓新领域,扩展研究范围。

新中国成立初期,我国仅国营南京灯泡厂能小批量生产日光灯,所用锌铍硅酸盐荧光材料成本高、毒性大、严重损害工人健康。1953年,徐晓白参加了卤磷酸钙新型日光灯荧光料的研究,她负责荧光材料的制备工艺以及相应的光学测定、化学分析与原料提纯工作。研究结果阐明了卤磷酸钙荧光料中磷钙比、氯氟比、活化剂铈、锰用量以及焙烧温度与时间对荧光性质、发光效率的影响规律。由此确定了数种发光效率高、具有不同色较温度荧光料的制备方法并放大制备到百克级。1954年初将全套(制备、分析、光学测试和原料提纯)资料交到南京灯泡厂,依据该技术方案,南京灯泡厂随后批量生产出了采用新型荧光材料的日光灯,并将技术迅速推广,成为我国最早的新型日光灯荧光料的系统研究的成功案例。

稀土元素的分析、分离与应用是20世纪50年代国家重大科研任务。1958年,徐晓白承担研究稀土高温二元化合物,注意集中于电子发射强、熔点高或中子截面积大的化合物。徐晓白负责的课题组在短时间内,不仅建成较完善的研制金属陶瓷的高温实验室,还合成了一系列稀土(La、Ce、Pn、Nd、Y、Yb、Gd)六硼化物、少数四硼化物和若干硫化物,并

提出了合成反应机制,认识了它们的某些电学性质、微硬度、热膨胀和化学稳定性。该课题组不仅在国内首创较大量(千克级)制备高质量硼化铷、硫化铷的工艺,还考察了六硼化铷在实际使用时环境因素的影响。将六硼化铷加工成阴极材料元件,硫化铷加工成精密铸造模具芯和坩埚并交有关单位试用。1964年,原第三机械工业部精密机械所采用徐晓白课题组提供的六硼化铷元件作真空电子束焊接炉的阴极材料。二二一厂于1967年生产这种焊接炉。硫化铷制备与加工成精密铸件铸芯和钎冶炼所所需的坩埚技术方案交营口一耐火材料厂。徐晓白对我国稀土新材料生产使用作出了奠基性贡献。稀土元素高温二元化合物的研究成果于1978年获中国科学院重大成果奖。

为攻克四氟化铀到六氟化铀的生产中遇到的技术难题,原第二机械工业部1962年对中国科学院化学研究所下达任务,探索铀氟化动力学过程。研究所需的中间物标准样品则分由徐晓白课题组负责。徐晓白独辟蹊径,利用高真空玻璃系统合成了高纯的 $\alpha\text{-UF}_5$ 、 U_2F_9 、 U_4F_{17} ,弄清了其生成条件,及时提供与X射线衍射谱对照的标准样品。

1965年应原第二机械工业部要求,中国科学院组织有关研究所开展了干法后处理核燃料高浓缩铀铝合金元件研究。徐晓白为室主任的研究室分担氟化物挥发法分解铀铝合金元件和回收铀的研究。徐晓白设计了试验用模拟元件的化学组成,主持制定研究方案,包括相应分析、元件加工、模拟实验处理系统的设计及加工与运行。经初步处理实验后,她提出干法后处理工艺应采用流态化路线代替原拟用的搅拌床。在中国科学院化工冶金研究所专业组参与帮助下,他们首次在我国用流态化技术成功地实现了铀铝合金元件经氢氯化分离铀、铝,再经氟化使六氟化铀冷凝回收,铀的回收率达99.5%。这项达到国际先进水平的成果在国外对中国核技术实施封锁的时期显得更加难能可贵。以上两项研究工作获1978年中国科学院重大成果奖。

“文革”时期,徐晓白饱受磨难,一度被迫脱离她所心爱的科研岗位,不得不去做烧锅炉等重体力劳动。虽历经曲折,她的科技报国信念始终没有动摇,而以坚强的毅力面对人生坎坷。在摆脱了极“左”的政治桎梏之后,徐晓白痛惜失去的科研时间,更加发奋工作,只争朝夕。

“文革”后期徐晓白曾希望去中国科学院上海硅酸盐研究所继续开展她所熟悉的无机化学研究,但未获批准。在等待安排新工作期间,她翻译了A. A. Levin所著《固体量子化学》一书(1982年,科学出版社),以此告别从事近三十年的物理化学、无机化学工作,踏上环境有机化学研究的新征程。

1975年中国科学院环境化学研究所成立,徐晓白开始了环境有机污染物研究的历程。环境科学研究当时在我国尚属空白,徐晓白刻苦耕耘,辛勤播种,在开拓我国环境有机污染物化学的研究方面,硕果累累。三十年来她带领一批中青年科研人员在有机污染物分析、环境行为和生态毒理研究方面开展了大量的开拓性工作,是我国环境化学学科的重要奠基者之一。

1980~1982年徐晓白在美国加州大学做访问学者。在生物毒性试验指导下,她从大量柴油机排放颗粒物的有机溶剂提取物中,先后经4种色谱柱分离出上千个级分,以Ames试验选取活性级分,用各种先进检测技术鉴定其所含化合物。经过两年多艰苦努力,先在1981年首次报道了从柴油机颗粒物中检出了强致癌物2-硝基芘,继而又详细报

道了五十多种硝基多环芳烃(NO_2 -PAHs)以及含氧 NO_2 -PAHs 等直接致突物,其危害可能大于多环芳烃(PAHs)。其中 1-硝基芘、3-硝基荧蒽、二硝基芘等是强致癌物。这是关于柴油机排放颗粒物环境风险研究的重要突破,是当时美国政府有关部门决策是否实施柴油机化的重要依据之一,对其他国家的大气污染控制也有重要参考价值。相关结果被百余篇国外文章引用。

回国后,1984 年徐晓白课题组在北京大气飘尘中也检出硝基荧蒽、硝基芘等致癌物,提供了北京若干采样点冬夏两季飘尘中 NO_2 -PAHs 含量,又在我国工业炭黑中检出 NO_2 -PAHs,其中包括强致癌物二硝基芘,由此提出了炭黑工艺条件的改进建议,并指出燃煤排烟也是重要的 NO_2 -PAHs 污染源。在多环芳烃方面,她研究了北京不同地区大气飘尘中 PAHs 分布与变化规律,PAHs 排放与燃煤炉型和煤种关系的研究结果判定:家用小煤炉是 PAHs 的主要污染源,危害最大。徐晓白课题组应用生物毒性试验指导的分离分析方法,成功地从煤加高压气化产生的煤焦油中检出六百余种有机物,发现多环芳烃致突性约占三分之二,氮杂环多环芳烃致突变活性又高于多环芳烃。这些研究结果不仅丰富了环境化学的基础研究理论,还对决策部门制订大气污染控制标准和可持续发展的能源政策发挥了重要作用。

20 世纪 70 年代中期至 80 年代中期,中国科学院环境化学研究所组织研究重点有机污染物的痕量分析方法。徐晓白组织科研人员,引进吸收国外一系列有机污染物监测方法,结合我国国情进行改进,促使一批分析方法为国家环保局采纳,成为我国第一批有机污染物的环境监测国家标准。她采用色谱和质谱等技术建立了多种环境样品中复杂有机物的痕量分析方法,检测灵敏度达到 $\text{pg}(10^{-12}\text{g})$ 级。例如在地下水、地表水和饮用水中检出 pg 级硝基多环芳烃。在我国分析仪器装备水平还比较落后的 20 世纪 80 年代,徐晓白领导的课题组及参加她负责的科研项目研究群体在痕量复杂有机污染物净化分离方法、同类物识别、检测灵敏度等方面的研究达到国际先进水平。这些研究成果为我国及早发现并解决持久性有机污染物环境污染问题提供了重要技术保证。

20 世纪 80 年代末至 90 年代初,徐晓白率先引进同位素稀释-高分辨气相色谱/低分辨质谱联用方法检测二噁英类物质。在建立了成熟分析方法的基础上,他们发现了中国当时二噁英类环境污染的重大问题:我国采用“六六六”热解生产三氯苯的工艺是导致二噁英类产生的最大污染源。1995 年徐晓白课题组就对我国以非木纤维为原料的制浆造纸过程二噁英的产生机制及排放量评估做了深入研究,1996 年起首次在我国开展生活垃圾焚烧过程二噁英的生成机制与排放特征研究。这些前期研究为其后课题组编制我国二噁英排放清单奠定了重要基础。

徐晓白在发展有机毒物痕量、超痕量分析技术的同时,结合生态毒理研究成果,在化学品风险评价方面做了细致的研究。为探寻 NO_2 -PAHs 在水生生态系统中的行为规律,较早开展了若干 NO_2 -PAHs 的水溶解度和其他理化参数研究。在溶解度、正辛醇-水分配系数、液相色谱容量因子、分子连接性指数、生物富集因子等参数间以及与致突变活性之间建立了一系列定量结构活性关系式,推算出其他多种 NO_2 -PAHs 的水溶解度,并预测其致突变性,预测结果与实测结果相符较好。同时 NO_2 -PAHs 在模拟水生生态系统中生物富集和归趋等研究也开展起来,研究结果发现 2-硝基茚对鱼鳃组织损伤严重;还

研究 NO_2 -PAHs 光照后致突变性变化与光解反应产物及其动力学。

20 世纪 80 年代徐晓白课题组就应用高灵敏度 ^{32}P 后标记法研究了 DNA 加合物。经试管反应和动物试验发现典型有机物苯、苯酚、苯醌、黄曲霉素 B1、2-硝基苄对 SD 大鼠各主要器官均造成 DNA 加合物损伤。其中有的直接对活体动物 DNA 造成损伤,有的则需经 PCBs 诱导,且 2-硝基苄形成 DNA 加合物的能力相当强。这方面工作有助于从分子水平上研究和预测环境毒物的潜在致癌性。

20 世纪 80 年代末期我国南方某地发生多氯联苯(PCBs)重大污染事件,徐晓白敏锐地意识到这起事件可能对该区域造成的持久性影响,组织课题组开展了污染区域多氯联苯在环境中的分布与模拟生物体系中的行为、在形成 DNA 加合物中的作用、在生物体内富集规律与若干毒性效应等研究。研究结果表明,PCBs 已对该地区生态系统造成污染,并可能通过食物链富集等影响人体健康。

20 世纪 90 年代国际上开始关注某些环境污染物对动物和人类生殖系统的影响,并将这类污染物称为环境内分泌干扰物。常规的毒理学实验体系难以表征微量乃至痕量环境内分泌干扰物的毒性效应。徐晓白课题组在国际上较早将生物学的模式动物非洲爪蟾引入内分泌干扰研究,初步建立了评价生殖内分泌干扰和甲状腺干扰作用的两栖动物模型,为内分泌干扰物的筛查和内分泌干扰机制的研究提供了一个新的重要平台。徐晓白课题组对多氯联苯等重要环境污染物的内分泌干扰效应开展了较为系统的研究,加深了对这些污染物生态毒理效应和人体健康影响的认识。

1995 年徐晓白受原国家环保局委托开展了我国持久性有机污染物的初步调查,为我国代表团参加有关持久性有机污染物的国际公约谈判提供重要科学资料。她归纳多年从事持久性有机污染物的研究成果和我国持久性有机污染物环境污染和生态影响现状,联名给政府上书,呼吁我国尽早加入“关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约”,2004 年 6 月 23 日,全国人大常委会批准我国加入斯德哥尔摩公约。

在环境化学学科发展初期,我国从事环境化学研究的人才还很少,徐晓白意识到通过组织重大科学研究项目可以吸引更多优秀人才加入环境化学研究行列,同时这也是培养人才、壮大研究队伍的最佳途径。20 世纪 80 年代末期,徐晓白组织了由中国科学院生态环境研究中心、南京土壤研究所、上海昆虫研究所、武汉水生生物研究所等单位共同承担的中国科学院择优项目“有毒有机化合物的环境化学行为及毒理研究”。该项目结合我国国情,发挥中国科学院多学科交叉优势,从化学、生物、数值模拟等多角度研究污染物的环境特性。她领导的研究团队首次发现二噁英类的重大污染源;指出了我国血吸虫疫区长期使用五氯酚钠灭钉螺引入二噁英类杂质所导致的环境风险;在硝基多环芳烃的环境行为和毒理研究中所建立的化学降解、化学计量学、量子化学计算方法学以及 ^{32}P 后标记法研究 DNA 加合物技术均达到国际先进水平。另外,项目所提出的有机锡农药的分析方法被批准为国家行业标准。上述研究成果为我国环境化学发展特别是环境有机化学学科的建立与发展奠定了重要基础。20 世纪 90 年代初,徐晓白负责了国家自然科学基金委员会重大基金“典型化学污染物在环境中的变化及生态效应”,参加项目的课题组来自中国科学院、教育部、卫生部等 9 个单位,几乎囊括了当时我国从事环境化学相关研究的所有优势单位,该项目的实施进一步拓宽了学科的交叉与融合,建立了一套综合研究污染物