

环境污染分析译文集

第七集

科学技术文献出版社

环境污染分析译文集

第七集

编辑者：中国科学技术情报研究所

出版者：科学技术文献出版社

印刷者：中国科学技术情报研究所印刷厂

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经销

开本 $787 \times 1092 \cdot \frac{1}{16}$ 21.5印张 550 千字

科技新书目 127—22

统一书号：17176·185 定价：1.55元

1979年8月出版 印数11,000册

编 者 的 话

为适应我国环境科学大干快上的需要，我们继续选编了“环境污染分析译文集（第7集）”。

本期译文集以综述性文章介绍了电解色谱和仓库电位谱、以及微波等离子体发射光谱学；论述了分析化学在多学科的环境科学中的任务；同时以较大的篇幅报导了环境污染监测方面的有关技术，如监测站网的建立、监测数据的分析、大气质量标准的制订方法等；此外，与前几期的情况一样，介绍了各种分析方法和分析技术。

由于我们水平有限，错误和不当之处在所难免，望广大读者批评指正。

中国科学技术情报研究所

中国科学院环境化学研究所

中国医学科学院卫生研究所

北京市环境保护监测站

目 录

1. 分析化学在多学科的环境科学中的任务	(1)
2. 化学物质的归宿	(7)
3. 电解色谱和库伦电位谱	(17)
4. 微波等离子体发射光谱学	(41)
5. 空气污染	(47)
6. 空气污染研究计划的制订与实施	(79)
7. 空气监测调查的设计与安排	(98)
8. 环境空气质量调查	(107)
9. 美国密苏里州圣·路易斯区域性大气监测系统	(121)
10. 大气污染测定网的评价和探讨	(133)
11. 空气污染物浓度、平均时间和频率的新数学模式	(145)
12. 空气质量数据分析系统—污染物影响、标准及降低排放量之间的相互关系 (一)	(155)
13. 空气质量数据分析系统—污染物影响、标准及降低排放量之间的相互关系 (二)	(166)
14. 空气质量数据分析系统—污染物影响、标准及降低排放量之间的相互关系 (三)	(186)
15. 空气质量数据分析系统—污染物影响、标准及降低排放量之间的相互关系 (四)	(198)
16. 监测数据的简化统计解释法	(209)
17. 用双光束激光装置远程测定环境空气污染物	(214)
18. 远程监测: 一种带有可调谐二极管激光器的新型仪器	(220)
19. 关于用激光拉曼光谱法测定水中溶质的检定极限的研究	(223)
20. 紫外吸收光谱法测定烟道气体中二氧化硫	(231)
21. 马拉硫磷在水中化学降解的动力学	(237)
22. 卤代芳族化合物的光分解	(246)
23. 树叶、花和浮游植物中的多环芳烃的荧光测定	(252)
24. 用二氯乙烯二硫代物与四丁基胺萃取微量Cd、Pb、Cu、Zn离子对一原子吸收分光光度法	(257)
25. 用二巯基二氯乙烯和四丁基胺离子萃取微量铬(VI)离子对, 并用原子吸收分光光度法测定	(262)
26. 辉铜矿铜离子选择电极法测定水中的铜	(268)
27. 用四种分组试剂检定并用分光光度法测定水中的126种酚类化合物	(272)
28. 直接含水进样气相色谱-质谱法分析水中低于十亿分之一浓度水平的有机卤化合物	(293)
29. 气相色谱-质谱和核磁共振法测定大气飘尘中的多核芳烃	(297)
30. 气相色谱法快速测定空气中的C ₂ 到C ₆ 链烷和链烯	(306)
31. 电子捕获气相色谱法分析农药的胺代谢物: 苯胺衍生物	(309)
32. 色谱-质谱数据的选择离子累加分析法: 环境样品中痕量污染物的鉴定	(318)
33. 气相色谱法测定水中微克/升级的氯乙烯	(321)
34. 测定水中亚微克/升级氯乙烯用的采样瓶的冲洗方法	(327)
35. 大气检测器使用的标准气体发生器的最新动向	(332)
36. 单盘天平砝码的标准	(338)

1. 分析化学在多学科的环境科学中的任务

赫·阿·莱丁仁

分析化学在环境科学中所起的传统作用是监测空气、水和食物的污染以及为制订和推行污染控制法定标准提供技术措施。本文的目的在于强调分析化学家作为环境科学中学科间相互配合的一员所担负的额外作用的重要性。

这项研究可能涉及主要的环境要素，如空气、土壤、水、植物和动物、以及它们的越来越小的单元，直到分子。在各阶段，都要求分析化学家回答越来越细致的环境污染问题；它包括宏观上和微观上的分布，污染物的物理形态和化学形态，污染物同基质之间相互作用的本性，以及从一个部位到另一个部位，或从一种形态到另一种形态的转变速率等。

本文根据作者本人的经验以及选自文献的若干例子说明分析化学家在这项研究中所面临的问题的深度和广度。

分析化学在制订污染控制标准以及为实施这些标准而进行的空气、水和食物的监测工作以及对污染控制的违法者提出指控等方面的重要性是众所周知的。但对此认识最清楚的莫过于分析化学家自己。虽然在改进污染控制的方法上还有许多工作要做，但在本文中，我不打算讨论分析化学对环境科学所起的传统作用。我的意图是要着重讲一讲分析化学家作为从事环境研究的多学科小组中的一员所起到的非传统作用是什么。

我们可以思考一下，在多学科研究中，分析化学家的参与和分析化学科学的参与之间的微妙差别。我曾经写过一篇评论，题目是“兼职的分析研究⁽¹⁾”，文中讲了两点，第一点，很多分析研究工作是那些不把自己看成是分析化学家，或根本不是科班化学家的人做的。他

们做这种研究带有特定的目的，一旦目的达到了，其技术发展也就应运停顿下来了，除非有分析化学家看重了他们的方法。第二点，分析研究的化学家，往往难于把他们的新技术传给其他的人应用。其原因是在一些领域内要将新技术提高到应用阶段需有相当大的设备投资，时间和精力。如果想把最先进的技术用于解决多学科问题，那么，以研究为方向的分析化学家就必须同其他科学家如生物学家，物理学家，土壤学家，医学家，海洋学家以及工程师等密切协作。与分析化学家的合作必须始于研究设计的早期阶段，而不是到了样品采集，制备和分析时才合作。分析化学家在这种合作研究方案中可能做出的一个关键性贡献是选择最佳技术对策以解决手头存在的问题。另一个关键是现实地评定可能达到的准确程度以及为达到预期目标进而设计取样方法。

合作的其它方面是分析化学家要学习。他必须对课题范围进行充分学习以能对要求通过分析给予回答的有关问题有一些见解。有时没有人会提出问题，因为参加协作的科学家对现代分析技术不了解，但情况常常不是他们完全一无所知，而是对一种方法的灵敏度，选择性以及费用存在着模糊不清或不正确的认识。之所以用分析法只是因为“有这种方法，”而不是因为这种方法最适宜。要以外交辞令去说服生物学家或工程师，使他们相信他们所喜爱的分析方法确实不是能用的最好方法，尤其在实验室有这些设备的时候，更要这样做。与此同时，分析化学家对于在其它学科中已形成的一些特殊做法一如样品制备，应持谨慎态度。经常有这种情形，由于忽视了取样变化，样品贮

存时的污染与损耗或由于方法本身存在的未知因素,使参加协作的科学家们对所能达到的精度过于乐观。

在Illinois大学(美国),在设立分析各种不同环境样品中微量金属的中心分析机构的同时,我们创立了一个协作系统,虽在此系统中的取样和初步制备都是广泛分散进行的,但甚至操作程序和试剂都是由中央实验室掌握的。定期做空白实验以校准试剂中的杂质以及操作程序中的污染。某几类样品所用的提纯酸是由中心实验室提供的。重要的是在多学科研究中,参与者必须逐步培养彼此间的相互尊重。在大学校内,多学科科研项目对于分析化学家是很有益的,因为这就有了一个中心,从而能够鼓励不同科学的分析工作者围绕它进行合作。通过这个办法,还可以让其他科系的合作者共用主要的器材设备,并在专门性问题上给予帮助。

环境研究可以是指定地区内的包括一切环境组分,如水,空气,土壤,植物和动物的“总生态体系”的研究。也可以只涉及一种主要环境组分,如空气或水。也可以更局限更细致地探索污染物在一个组织,器官,细胞或生物膜内的分布和作用。通常的办法是建立一个数学模型,而把体系分成方框,方框由联线连接。方框代表组分,而联线表示方框之间的转换速率。在分子水平,这种近似法就是化学家所熟悉的为描述一组平衡的或处于稳态条件下的反应的方法。这时,联线代表反应速率,各方框表示反应的化学物类。但在“总生态学体系”水平上,这样一个模型主要是描述各方框的物质平衡和转移,或输出与输入分析。在提供数据的分析化学家同希望解释数据的工程师之间交流情报时可能会遇到困难。下面就讨论一些例子。

我们首先考虑在包括所有主要环境组分的广阔的生态研究领域内分析化学所起的作用,在这种研究中,有若干类型的分析问题同污染控制毫不相干,但却给分析工作者带来了额外的困难。土壤和沉积物构成了污染物如有毒金

属的陷阱。因而对它们的分析成了专门性的问题。试问我们是确实对一种土壤或沉积物中的总重金属含量给予注意了么?或者说我们是曾想把原始矿物中的重金属和来自人为污染的重金属区别开来么?通常,可以拿总的重金属含量同来自(相信未遭受人的污染的)类似土壤和沉积物的“本底”做比较以解决这个问题。有时也采用其它方法,如以比较浓的酸,如盐酸或硝酸萃取,然后测定被萃取的重金属有多少,最后同残留物中余下的金属相比较,余下的金属只在硅酸盐母体被彻底破坏后才能释放出来。在做土壤中铅的分析时,通过实验室之间的对比和残留物分析发现用盐酸或硝酸萃取均可取得满意的结果,而过程却要比彻底破坏硅酸盐法简单得多。有人曾用萃取试剂,如柠檬酸盐缓冲溶液,模拟植物从土壤中吸取微量金属的过程。按不同类植物在吸收上的差别以及生长着的植物的根自身所起的作用(这一点我以后要谈)来看,这种模拟实验充其量不过是测定“摄取”金属的粗糙近似法。

为了勾画生物学的食物链以及为确定污染物是否发生了富集而对各类动物和植物所进行的分析,要求在分析前仔细注意取样和制样工作。例如吮吸类和咀嚼类昆虫以植物性物质为食料,那么就应分别分析树液和树叶组织,以求恰当反映所研究昆虫的食料。但就我所知,还无人在食物链研究上试图做这种区分。沿食物链继续前进,田鼠就是食肉性鸟类如野禽的食料了。这时,分析工作者就面临着要么分析整个田鼠,要么就先使之均质化然后再按比例取样。

如所有分析问题一样,确切地提出要回答的问题对于选择适当的分析方法是至关重要的。一个很好的例子是湖泊和河流中天然水内重金属的分析。通常,大部份重金属是同悬浮颗粒物质结合在一起的,而很少真正处在溶液中。在溶液中也有一部份可溶性络合物及水合离子。现在的问题在于分析目的是描述河流内重金属的运动(在这种情况下,悬浮物质也算水的一部分)呢,还是去区分溶液态和悬浮态的

重金属。在前一种情况下，我们可以先用过滤进行适宜的分选，然后再对滤液和沉淀做分析就可以了。如以0.45微米微孔过滤法(0.45mm Millipore filtration)做常规分离是可取的，它能使细分散的悬浮物质留在溶液里。但是有人认为悬浮的水合氧化物粒子的直径可小到10毫微米^[2]，这样即使用超过滤法也做不到适宜的分选，如果了解真溶液内的含量是主要的，那么就应该用只对溶解物类有效的方法，如极谱法。另一方面，假如我们的目的是描述全部重金属的迁移时，则用粗滤法会加速两个适当部分的分离，这样通过分析至少能得出同悬浮颗粒物相结合的重金属部分的下限量。但是应该切记，0.45微米过滤法在工程范围内已算是标准方法了，所以如果要与以前的工程研究做比较，就应采用标准法得到的数据。

从一个更为混杂的水平出发，曾有人用凝胶渗透色谱法发现天然水能含有较高分子质量的有机络合物^[3]，它能络合重金属如铝或铜；因此这些金属不能用阳极溶出伏安法检出。这类分析法需要有几分钟的电解时间的事实就意味着络合平衡必定是慢的。也很可能在同一体系中会有一些络合金属离子同它们的配位体处于快速平衡状态。如果是这样，采用具有较短“时间常数”的方法，如脉冲极谱法就能在原则上区分这些物类。最后，采用真正平衡的方法，如具有离子—选择电极的电位计量法就能求出未络合的或水合离子的活度。但是就我所知，还无人对天然水系统做过这种对比测定。

这样我就谈到了主要问题，即分析化学在这种情况下所扮演的传统角色是描述基本的组成，而在将来的角色一定愈来愈是对不同物类做出更准确的鉴别。大家熟知的一个要求区分化学物类的例子是汞的辨别。汞可以数种具有不同毒性的形态存在于环境里。在鱼体内的汞含量中以高度毒性的甲基汞离子形态存在的部分仍旧是激烈争论的课题之一。这个课题能否解决要看这种物态的分析方法的可靠性如何而定。另一个例子是铬，铬在凉水塔中用作防腐

剂，在电镀时要用铬酸，这就使高毒性的六价铬进入了环境。很少有人做过六价铬和三价铬的鉴别，更不用谈可溶性与非可溶性形态的铬了。

在环境工作中，“溶解度”这个词常常用得不够严谨。如果一种重金属同固体颗粒结合在一起，那么它往往被说成是处在非可溶性的状态。不过这要看金属和固体是怎样结合的，其中的差别是很大的。金属可以表现为另一种固体化合物，在这种情况下，溶解度将取决于其中的阴离子。（生物效能则是另一回事，以后再谈。）另一方面，有毒金属常常和固体基底如粘土，水合氧化物以及有机物质结合在一起。如果固体是粘土，那么结合就属取代氢，钾，钙或其它阳离子的离子交换型。这是一种可逆的结合，也就是说在碱金属或碱土金属的较高浓度下，重金属离子还能被这些离子所取代。如果固体是水合氧化物，则结合可看成是一种特殊的吸附^[4]。这也是一种离子交换过程，它涉及从表面上置换氢离子；但是表面氢离子的酸度要比在粘土上的弱得多，结果被吸附的金属离子不再易于被碱金属或碱土金属离子取代，而只能被氢离子取代。这样，我们根据在两个单位的pH范围内不显示高离子强度一点就能确定金属离子主要是结合在表面上还是在溶液内。

对海洋水做微量金属分析时遇到了尤其困难的问题。不仅必须特别小心避免污染，以及在样品保存和船运时避免污染或损失，而且还由于海水具有高浓度盐分 and 既有有机物又有无机物的悬浮体的性质就造成了特殊的困难问题。最近，Patterson^[5]对铝所讲的情况或许是对海水微量金属所做的实验室之间和各方法之间前所未有的严格的比较。海岸边表层水中的铅含量已经用质谱稳定同位素稀释分析法标定过，若不存在污染和损耗，此法是高灵敏度和高精度的绝对方法，但是在常规应用上不实际。曾把两个样品循环送交了八个实验室并用原子吸收光谱法和阳极溶出伏安法测定了铅含量。第一个样品中含有14毫微克/公斤的溶

解铅，但是采用原子吸收光谱法的四个实验室报告的铅含量是标准数值的四到八倍，而采用阳极溶出伏安法的三个实验室报告的铅含量值是标准值的10到100倍。原子吸收光谱法用的样品量要比阳极溶出法的多，这是很重要的。第二个标准样品的含铅量为第一个样品的四倍，两种方法的分歧就小得多了。由此得到的推论是在操作程序中的空白代表了这个例子中的灵敏度的真正极限。确实这个小组正在努力降低这两种方法的程序空白。主要改进之处有，更严格注意取样和操作时的洁净程度，采用预浓缩与增加样品的量以期进一步提高样品对空白的比例。顺便可以观察到，即便是以前在研究海水时所用的同位素稀释法现在也被怀疑是否因取样时污染而给出了错误的偏高结果。

除了这些严格的常规的分析问题以外，海洋中还有微量元素存在的物理形态和化学形态问题。Kraus Kopf^[6]在浏览了控制海水中13种微量元素浓度的因素后得出结论说：对某些金属，包括铜，锌，镉，汞，铝，银和铋等为使浓度保持在溶解度极限以下的最重要的控制因素是这些金属在水和氧化锰和水合氧化铁(Ⅲ)上的吸附。但是对于钒和镍，可能还有钴，钨和钼，不能用吸附来解释其溶解水平低的现象。被有机体吸取似乎是很可能的机制。现在，如果要求分析家鉴别出处在真溶液中的胶体形态的痕量金属并提供有关化学物类的话，那么，他就又一次面临了真正可怕的难题了。

在微观上，环境污染物的分布是一个迄今未得到足够重视的重要问题。在Illinois大学，我们在玉米^[7]作物吸收铅的研究中发现根内含铅浓度要比茎和叶内高好多。以蒸馏水冲洗玉米根时很少有铅被洗出来。以钙盐溶液冲洗时洗出了一部分铅。而以EDTA冲洗时大约洗出了90%的铅。结果表明大部分铅是存留在根的外表层。用电子显微镜观察可看到根部表面有高吸收量(铅)的瘤^[8]。这种瘤的形态取决于缺磷或富磷水栽培方式。在无磷情况

下，瘤主要是球状的，没有晶构；而在有磷情况下，则形成晶状沉积，大概是磷酸铅。铅在茎和叶内也形成团状物，并且同细胞膜联结在一起。似乎每个细胞膜对于铅离子都是一个障碍，一旦这种障碍被破坏，细胞内就形成了磷酸铅。

由于摄取了铅，所以在根的自身生长方面有一个有趣的现象。曾做过一次水栽培，所用铅浓度为20微克/克。可以推想到从液体溶液内吸取的铅一定会比从土壤内吸取的多得多，因为土壤水分中的铅浓度几乎检测不出来。但是实验结果表明在两种情况下吸取的铅量是可以近似的。究其原因是因为植物根在生长时能渗出一一种具有螯合能力的有机化合物。显然，在水栽实验中，渗出物的浓度是很低的，而在土壤实验中，渗出物将汇集在根的附近。确实，植物对于营养性微量金属如铜和锌，能产生一种机制以把它们从与土壤紧密结合的条件下取出来。金属能够以分子量较低的螯合物的形式穿透根的膜，而水化离子却同较高分子量的物类相结合，或者同膜本身结合在一起。大家知道铅能同含硫蛋白质，氨基酸和酶类相结合，而膜和磷酸盐的保护性障碍(这种情况当然在所有有生命的细胞里都有)会改善铅的生物学冲击，这是很明显的。现在余下的问题是瘤和晶体的确切化学形态是什么？瘤大概是不能通过根膜的铅-蛋白质络合物，而晶体大概是磷酸铅。现在还不太清楚究竟是形成了正磷酸铅，还是焦磷酸铅。但是大家知道植物细胞局部接触醋酸铅会形成羟基铅磷灰石的小晶体^[9,10]，这也是一种正磷酸盐。晶体的汇集正说明植物细胞内局部浓度是高的。不过大家也知道新陈代谢过程本身在正常情况下是会有相当浓度的焦磷酸盐的。在中性pH时，往正磷酸盐和焦磷酸盐离子混合物中加入离子就会形成焦磷酸盐沉淀。

我们再来看另一个微量分布的例子，曾有人指出烟道气中颗粒物质的粒子大小和组成之间有一种联系^[11]。他们说，某几种有毒元素，包括砷，锑，镉，铅，硒和铈的粒子半径

和浓度之间存在着倒数关系。除对人类健康有明显的危害以外，还要考虑到较小粒子能高效率地进入肺，并且通过肺的吸收效率要比通过肠胃的吸收要高，这个发现对于工程师控制烟道排放物是重要的。著者们提出小粒子的污染尤为严重，因为他们对气相内挥发性原素或化合物的吸附或凝聚具有最大的比表面积。用氩浸蚀法和电子扫描显微分析法发现某些微量金属在粒子表面的浓度比内部高，因而支持了以上的提法。

到目前为止，我们已经讨论了几个环境研究的例子；其中，分析化学家和工程师和其它科学家密切合作提供了分布和化学物类方面的资料。我们能将多变量体系分析 (multivariate) 的概念推广并考虑用于环境科学。

不管所考虑的体系是一个大的生态体系模型，还是一个平衡状态的或亚稳态状态的化学反应体系，这种概念总是把体系分成几个方框 (compartment)。方框里包括体系的各要素 (segment)，例如把土壤，水，空气，植物和动物等作为一个方面，而把齐化学物类作为另一个方面。方框之间的连线代表传输过程，这些过程一般能用与方框的状态一如每个方框内污染物的量或浓度有关的速率描述。化学家对分子体系是最熟悉的，体系中的组分就是化学物类，而速率则取决于反应物的浓度。在一个细胞内，或一个器官内，或者一个复杂的有机体如植物或动物体内的分布代表了中等水平的体系。对于任何一个要以实验检验的体系模型，都必须有适当的分析资料，这是很清楚的。但是在目前发展阶段，还有实质性的问题，且不说模型检验所需情报的确切类型是个问题，甚至在许多例子中就是模型的形式也还是问题。

例如，对于我们用来描述动物体内毒性金属分布的模型来说，就有人提出过一个模型，这个模型包括：通过空气和食物进入肺和肠胃，通过血液分布到器官和组织，如骨骼，最后通过尿和粪便排出。除进入和排出阶段外，其它过程均被认为是一级可逆的。有一种初级

试验就是动物的饲养实验，即从固定时间开始将动物暴露在有毒金属之下，并以恒速在整个试验期内持续下去。在这个时期内的每个阶段终了时都要将动物宰杀，分析他们的器官和组织内的试验元素。另一种实验是通过食物和空气给动物以一定剂量。但这种实验既费事又花钱。因为，由于试验动物个体之间有差别，所以必须充分反复试验才能保证获得统计有效的数据，此外因为动物在试验时期的某一阶段的终了时总是要宰杀的，所以为了广泛实验一个模型，必须宰掉一大批。这种实验除在本质上很麻烦之外，还需要有一个单独的计划以回答下面的问题，即肠或肺的吸收效率是否与化学形态有关。因此，第一个问题是关于模型的形式是否正确，紧接着就是要设计实验以解决这个问题。如果模型形式的问题能用一个实验动物解决，而模型的动力学参数可用几个动物的实验平均值确定，那么在原则上就能避免大量昂贵的实验。这样的实验已做到了某种程度，例如将放射性同位素直接注射到血液里，然后分析不同的器官和组织，用自动化的射线摄影仪检查此原素中等水平 (intermediate level) 的分布。对这种注射实验的解释必须谨慎从事，因为从肠或肺内取出该原素时，其化学形态未必同以前一样。曾做过很彻底的毒物学研究的钆，就能用来很好说明这种情形。

钆化学要比大多数其它毒性元素的化学复杂得多，但是可以用钆研究^[12]中出现的困难来说明在其它元素研究中遇到的问题。直接注射入血液的可溶性钆盐 (IV) 的钆很易于水解，并以聚合物形态迅速地沉积在肝里；而络合形态的单体钆在血液里消失很慢，并易于沉积在骨内。服用钆的吸收效率随其它化学形态的不同变化很大，例如硝酸钆 (IV) 只有百分之 0.002，植物物质中的钆则有百分之 0.01；但对于六价钆化合物或螯合络合物则高达百分之 2。与此相比，按一定物质形式到达肺的钆将按其化学形态及粒子大小以不同速率停留和再分布。作为溶解性盐通过伤口进入皮肤的钆倾向于先停留在淋巴结中，然后再缓慢地过度

到肝和骨骼中去。钆在器官里倾向于先同铁蛋白质结合,然后非均匀地分布在膜、纤维性组织和骨的表面上。

Rabinowitz, Wetheill Kopple^[13]叙述了一项关于人类吸收和排泄铅的重要研究工作。曾对一个住院病人给以仔细监视的食谱约有一年,他从食物中吸取的总铅量是不变的,但在同位素比上给以突然的改变,即代之以含铅204较丰富的铅。铅-204是自然界中存在的同位素中最少的一种。然后观察血液,粪便和某些组织以及皮肤和头发中此同位素出现的速率。铅在整个身体上出现的速率有很大的不同,这是发现之一。也发现有相当大的部分,约百分之三十的铅来自呼吸含2微克/米³铅的大气。相似的稳定同位素标记实验对动物和植物实验都有极大的价值。

从以上所述研究工作可知,对于了解重金属污染物在人体内的吸收和迁移显然还要做很多细致的研究工作,而这种研究需要有广泛的多学科的合作。结合和迁移机制似乎对有关金属的化学形态很敏感。我们可以从周期表关系或简单配位体的配位等化学原理中归纳出一些一般性规则来。

现在转而谈谈大气,我们发现“大气化学”这个词包括两个完全不同的方面,即低层大气与高层大气。在低层大气中和我们有关的是天然的和人为的污染物以及在透过高层大气日光照射的影响下,它们同空气组分的相互作用和它们彼此之间的相互作用。高层大气,当高度超过100公里时,从通常意义上讲,污染物与我们无大关系;但是稀薄大气的主要组分要受到高能辐照。稀少的分子碰撞会使活化物类和缔合物类相对地增多,从而有一个非正常物类的稳定状态,这种稳定态当然要受到昼夜变化的太阳能的支配。在环境科学中,要考虑大气区域间的边界,因为在高层大气中形成的象臭氧之类的物质能控制太阳能输入到低层大气,低层大气是发生污染物的光化学反应的区域。此外,在特殊情况下,如对于飞行极高的S.S.T型飞机,在低层大气不算污染物的水

分在高度很高时却必须看作是一种污染物^[14]。两个区域之间的传质速率是比较小的,所以引入高层大气的物质可能使能量调节物类的稳态浓度发生重大变化,这反过来又引起传入低层大气的能量变化。

在此我不想谈大气层本身污染物的检定问题,而打算谈谈另一个污染物分布的例子,我相信对这个例子的研究还比较少。

这个例子是有关汽车排气中的烃的问题。在一些研究工作中,也包括我们的工作,都已经证实有大量不同种类的有机化合物同汽车发动机的固体排出物结合在一起。这些化合物中有范围广阔的多核芳烃、简称为PNA_s,某些致癌物质等。我们在有限的定量性研究中发现^[15],这种PNA_s的量同排放物颗粒总量不成比例,而是与碳粒子成比例。例如,当燃用加铅汽油时,总的颗粒排放物要比燃用不加铅燃料时大得多,原因在于加铅燃料,有卤化铅和其他化合物产生。但是,在燃用未加铅燃料时,放出碳的量只比燃用加铅燃料时稍多一些,因而,多核芳烃也只稍多一些。由此可见,燃用未加铅燃料的发动机采用催化转化器能大大减少碳颗粒和PNA_s的排放量。

从肺癌危害的观点来看,同颗粒结合的PNA_s很可能要比气态烃严重的多;因为这样大小的颗粒正好一到肺中就停留下来了。PNA_s的光化分解的初步实验已经表明,卤化铅能诱发PNA_s的光化分解。虽然可从这个发现推测出对于肺癌来说,加铅汽油要比不加铅汽油的危险性小些,但是这种推测当然是不成熟的,甚至是错误的,因为我们对PNA_s的光化分解以及无日光下PNA_s在气溶胶中的稳定性还了解得很少。此外,生成致癌物质的第一步是PNA_s氧化成环氧化物,而PNA_s在气溶胶中的缓慢曝光可能在实际上增大了肺癌的危险。在这个课题上还需要做大量的研究工作。

总起来讲,如果把分析化学在环境科学中所起的传统作用说成是监测污染以及提供推行污染控制法令的办法,那么现在它所起的作用已远远不止于此。现在它已包括参与多学科的

共同研究工作, 并提供专业知识和审查所需要的测定方法。在将来, 在空间分布上, 在化学物类和结构上以及在各环境物相内的物理变化和化学变化的动力学方向上, 在范围从大至地球小至分子内都需要有越来越详细的资料。在未来的环境科学发展中, 分析化学将面临着巨大的挑战, 因而也就有着极大的发展机会。

参 考 文 献

- 1, Laitinen, H. A., *Anal. Chem.*, 1969, 41, 1521.
- 2, Morgan, J. J., and Stumm, W., "Advances in water Pollution Research", volume I, *Proceedings of the 2nd International Conference, Tokyo, 1970*, p. 103.
- 3, Bonder, M. E., Matsan, W. R. And Jordan, R. A., *Envir. Sci. Technol.*, 1970, vol.4, 520.
- 4, Gadde, R. R. and Laitinen, H. A., *Envir. Letters*, 1973, vol.5, 223.
- 5, Patterson C. C., *Science, N. Y.*, 1974, 183, 553.

- 6, Kraus Kopf, K. B., *Geochem. Cosmochim. Acta*, 1956, vol.9, 1.
- 7, Koeppe, D.E. and Miller, R.J., "Environmental Pollution by Lead and other Metals", *Progress Report to NSF-RANN, May, 1st, 1971 to April 30th, 1972*, University of Illinois, p. 207.
- 8, Malone, C, Koeppe, D, E. and Miller, R. J., *Pl. Physiol.*, 1974, vol. 53, 338.
- 9, Tandler, C. J. and Solari A.J., *Cell Biol.*, 1969, vol. 41, 91.
- 10, Libanti, C. M. and Tandler, C. J., *ibid*, 1969, vol. 42, 754.
- 11, Natusch, D.F.S., Wallace, J.R. and Evans, C.A., *Science, N.Y.*, 1974, vol. 183, 202.
- 12, Johnston, W.J. and Tompson, R.C., *ibid*, 1974, vol. 183, 715.
- 13, Rabinowitz, M.E., Wetheril, G. W. and Kopple, J.D., *ibid*, 1973, vol. 182, 225.
- 14, Johnston, H.S., *ibid*, 1971, vol. 173, 517.
- 15, Bayer, K. W., Ph. D. Thesis, University of Illinois, 1974.
(陆浩译自 "Anglyst", 1974, 99, p.1011~1018, 林道濂校)

2. 化学物质的归宿

当化学物排入特殊的介质—大气、水或土壤时, 它能从一介质迁移到另一介质, 并于其中发生降解, 生成的化学物质较原物质的毒性大小不等。通过测定化学物质的迁移和降解性质, 我们就能确定这些物质在环境中迁移的路线和可能的停留点。

最近, 美国环境保护局的化学物质商品清单上列出了多至30000种批量生产和使用的化学药品。为测定这些化学物质的环境危害, 就必须了解它们的产量, 用途, 环境的排放, 环境归宿以及产生的毒性等。

环境归宿包括化学物质的所有迁移或降解过程。这些过程揭示了进入环境的化学物质的行为。了解化学物质在环境中的化学行为, 对于测定化学物质是否会与某生物物种或人接

触, 是否可能引起毒性影响或反之是否会迅速降解为无毒物质, 都有着重要的意义。

目前, 对毒性效应给予了相当大的注意。本杂志下期将介绍在最近一个会上的报告。但是, 确定可能释放进入环境的化学物质的环境归宿也同样是重要的。毒性大的、容易降解的物质引起的环境危害十分可能比毒性小的不降解的化学物质所引起的环境危害要小。例如, 双氯甲基醚是强致癌物, 但它能在几秒钟内水解成无毒产物。反之, 无毒的母体化合物转变为有毒的中间产物同样也是可能的。

机 理

无论是有意的是还是无意的排放到环境中去

的化学物质都将进入大气、土壤或水。离开排放点的化学物质可以发生降解或维持不变,然而,它本身以及它的代谢产物既可保留在排放点,也可能迁移到别处去。只要化学物质不发生降解,它就可整个生态系统中的各环节间连续进行循环,或被强烈地吸附在一个环节上。

化学物质自水或土壤中挥发后则进入大气;在大气中,一个化学物质可被风传播很远;后又落到土壤或水中而脱离大气。大气沉降的机理包括:

1. 被吸附到颗粒物上,而后依重力沉降或被雨水洗去。

2. 溶解在水中而被洗去。

土壤中的化学物质能通过土壤层迁移到地面或地表水中;或被牢固吸附在土壤中丝毫不能移动;或被浸蚀而进入水体;或被植物吸收累积;或被蒸发到大气中去。水中的污染物可居留在水溶液中,或被吸附在悬浮粒子及泥砂上。同土壤一样,水中的化学物质也能在生物群中累积或挥发。

化学污染物的降解或转变可阻止迁移,至少是改变迁移路线。此处,“降解”这个词是广义的。降解既包括转变为较简单的产物,又包括它被完全分解为二氧化碳,水和无机物。化学物质在环境中,可以通过许多过程转变或降解,这些过程可划分为三大类:

1. 生物降解—靠生物有机体的作用。

2. 光化学降解—需要光能的非代谢降解。

3. 化学降解—靠化学试剂作用而发生的降解。

三种降解机理的重要性与化学物质所居留的介质的性质有密切关系。例如,在大气中的光化学过程是非常重要的,但在土壤中,其重要性最小。反之,在土壤和水中,生物降解往往是最重要的裂解过程。

有机化合物的生物转移,一般要经过比较特殊的过程。然而,很多有机体能普遍适用,并且没有特异性。它们在使进入环境的各种合

成化学物质降解和迁移时起着重要的作用。可以想像,虽然任一生命有机体都能使化学物质降解,可是,迄今微生物却起着非常重要的作用。这是由于微生物具有很高且多样化的分解代谢能力以及品种多样化和很高的单重代谢速率。

无所不在的物质如大气、水和土壤均可催化环境降解。很多化学物质对于大气的自动氧化作用或水解作用是敏感的。水溶介度和游离基特性使氧成为一种非常有效的环境反应剂。水,除作为化学反应的重要介质外,鉴于它本身能生成氢氧根离子和氢离子,所以水也是活泼的。因此,介质的pH可能是重要的。

光化学降解是大气污染物和某些居留在水面上的化学物质的一个重要过程。例如,残留在叶子和植物上或水中的农药。环境中的化学物质本身可以达到激发态,并进行光化学反应也可与达到激发态的其他化学物质进行光化学反应。化学物质既能直接吸收光(太阳光中有大于290毫微米波长的光),也可以从激发偶极子中接受能量(光敏剂)以达到激发态。

紫外吸收光谱证明分子有吸光能力,它依赖于分子的基体(蒸汽相吸附在固体上,溶解在液体中)。当一个分子由于光化学作用而被激发后,除光化学反应外,它还能以各种形式释放出能量。这些不同过程的效率又多少与分子的基体有关系。化学物质与光化学反应产生的高度活泼的中间产物接触后也会发生反应(例如羟基游离基)。

化学和物理关系

利用物理和化学性质来揭示化学污染物的环境行为已取得某些进展。由于物理和化学性质的测定比在野外或实验室研究环境归宿既容易,又花钱少,所以,这是非常重要的进展。在研究物理性质与环境迁移的关系方面已经取得了很大的进展。

一些研究结果表明有机化合物从稀的水溶液中蒸发的速率可从分子量、溶解度和蒸汽压算出。随着在水中溶解度的减少或蒸汽压的增加,蒸发速率将增加。计算值和实验值的良好

一致性证明了这一点。

化学物质在辛醇-水混合液中的分配系数过去在研究药品和农药的结构与活性的关系时曾被广泛使用, 现已发现这种分配系数与化学物质在鱼体内进行的生物浓缩能力有密切关系。还发现辛醇-水分配系数和生态系模型中的生态放大也有类似的关系。

已证明环境迁移和物理性质间还有其他一些关系, 然而, 这些关系往往依赖于必须用实验方法首先加以肯定的假定条件。例如, 化学物质自土壤中的蒸发速率与它的蒸汽压有关, 但也依赖于土壤中的水含量以及化学物质对土壤的吸附性和土壤的性质(表面积, 土壤结构, 土壤pH值, 粘土和有机物含量等)。

土壤的沥滤能力与离解常数(土壤的pH是重要的), 水的溶解度(水溶解度大的化合物其活动性较大), 电荷分布(对有机阳离子来说), 分子体积, 极性(极性愈大, 对水的亲和力就愈大, 其流动性也就愈大)等有关。与蒸发作用相同, 土壤性质, 降雨量等能明显影响化学物质的土壤流动性。

根据化学和物理性质预测化学物质的环境持久性或降解时可能由于多种过程影响着化学物质的分解, 所以不是非常成功的, 然而却提出了许多法则。

水的溶解性对于化学物质的分解过程看来是重要的。不溶于水的物质常常比溶于水的物质在环境中停留的时间要长。不溶于水的物质不易降解的原因是由于化合物被吸附或居留在不活泼的物质内部, 难以渗透到反应区而接触不到化合物。

枝化度高的化合物, 往往难以发生生物降解, 这是因为取代基的增加妨碍了 β -氧化。通常, 这个氧化过程是微生物破坏烷基链。在研究线型和枝链型表面活性物质时, 这种影响很明显。

有关生物降解和化学结构的其它关系汇总于下表中。

已发现大气中烃的反应性是随着电子向双键或苯环的转移而增高。因此, 大气中的烯烃

化学结构和生物降解的相互关系

生物降解容易 (持久性低)		生物降解难 (持久性高)	
$R-CH_2-R$	$R-\overset{\overset{R}{ }}{CH}-R$	$\begin{array}{c} R \\ \\ R-R-R \\ \\ R \end{array}$	
$R-CH_2-OH$	$R-\overset{\overset{O}{ }}{C}-R$		
$R-CHO$	$R-\overset{\overset{O}{ }}{C}-OR$	$R-O-R$	
$R-COOH$			
$R-NH_2$			
芳香取代物			
$-OH$	$-SO_2H$	$-Cl$	
$-COOH$	$-OCH_3$	$-NO_2$	

或芳烃的反应性可通过检验取代基而有所了解。最近, 提出用化学物质与羟基反应的速率常数表示大气中化学物质的相对反应性。与大气降解研究相比, 测定速率常数比较容易, 该常数提供了一个相对量化的结果。

因为化学物质的环境行为不能可靠地进行预测, 所以, 化学物质必须在野外条件下或在模拟自然的条件下, 或在能给出类似于自然界结果的条件下进行实验。因为野外研究难以控制而且费钱, 所以已研究出很多实验室方法来研究化学污染物的归宿。

迁 移 实 验

应用成熟的实验技术, 我们就能够在实验室内确定化学物质的迁移性质, 进而确定化学物质从一个介质向另一个介质运动的能力。

土壤和水体中比较稳定的化学物质的吸附和迁移会受到许多因素的影响, 例如, 沥滤、蒸发、吸附和生物浓缩等。迁移过程可引起污染物浓度的增加或减少。中间产物的迁移, 一般会引起化学物质的稀释。生物群的吸收往往

导致自机体内化学物质浓度的增加。

吸附作用是化学动力学的一个参数，与水溶解度、分配系数、化学物质的解离常数一样，它对迁移过程有重要的影响。一般是将土壤（或泥砂）和含有化学物质水溶液振荡并达到平衡后测定吸附作用。不同的土壤有着明显的不同的吸附系数 K ，它特别受土壤中有机物和粘土含量的影响。

研究间歇式平衡还不能确定水运动的影响，所以，土壤对化学物质的沥滤能力必须用其他的方法进行测量。可用两个基本方法来测定土壤的沥滤作用：土壤薄层色谱法（TLC）和土壤（淋洗）柱法。

土壤薄层色谱板的制备方法类似于普通的薄层色谱板的制备。把土壤泥浆（土壤 $< 500\mu\text{m}$ ）放到洁净的玻璃片上。经空气干燥后，把试样点放在板的底部，而后用水显现出来。通常，使用放射性示踪化合物以简化分析。分析结果用 R_f 表示， R_f 为试样移动的距离除以水运动的总距离。土壤柱法是把经空气干燥过的土壤放入柱内，于其顶部加入溶剂尽可能少的试样。用几倍于柱体积的水或硫酸钙稀溶液（0.01N）洗脱，分析馏出物中化学物质的含量。

土壤薄层色谱是简便的，再现性好，当使用放射性示踪化合物时，可直接进行分析。然而，其主要缺点是对挥发性物质不适用。相反，土壤柱却适用于挥发性物质，如果需要的话，可以长期使用。但是，土壤柱难以标定，而且对于柱中土壤的处理和分析试样都是麻烦的。

土壤薄层色谱也可不扰动土壤就进行分析，与土壤柱相比，仅需要少量的土壤和化学试样。由于上述理由，除检验挥发性物质外，我们一般建议采用土壤薄层色谱。

化学物质从土壤和水中挥发依赖于许多环境因素（温度、湿度、土壤类型、土壤水分含量、蒸发、混合程度、空气流动等）以及化学物质的蒸汽压。随着温度的升高（蒸汽压升高），土壤中有机物的减少（吸附点减少）以

及土壤中水分的增加都将使挥发速度加快。

如前所述，环境污染物从稀溶液中蒸发的速度与实验结果相符，可从水溶解度和蒸汽压算出。因为化学污染物一般不是在天然水中的溶解度小就是被吸附在悬浮粒子上；所以，在蒸馏水或去离子水中测得的实验值不可能完全与天然水类似。

然而，由于容易得到的计算值是可靠的相对值，所以，它被广泛地用于测定化学物质从水中挥发的速度。同样，化学物质在潮湿土壤中的相对挥发性也可从土壤的吸附，水的溶解度和蒸汽压算出。因为每次下雨后，化学物质将从土壤中急速挥发，所以，计算值可能与实验值一样。

生物群内化学物质的迁移实验

比较稳定的化学物质通过生物浓缩和生物放大可在有机体内累积。这种迁移过程可使定量的化学物质进入敏感的生物种内并引起毒性响应。

通常，生物迁移过程是在单一生物种内（例如，藻类，鱼类等）或在含有几个生物种的体系内（微生物或生态模型）研究的。单一生物种试验可在静态或动态条件下进行。动态实验要求试样浓度保持恒定，要求引入新鲜营养物并排除废物，所以是比较费钱的，但其优点是更接近自然条件。

在研究单一生物种时，种内的平衡浓度是能够测定的，所以生物累积过程的可逆性也能测定。单一生物种使我们能对化学物质的生物浓缩，如化学物质在有机体内的浓度与食物或周围介质内的浓度之比有一个透彻的了解。但是，这些研究对于生物种在两个或多个营养水平下的生物浓缩作用提供的资料不多。在较高的营养水平下，生物浓缩将引起相当高的浓度（生物放大）。

因此，经常用各种微生物体系来研究生物放大。在微生物研究中，不同的研究者对被捕食者和噬食者的选择有着明显的不同，此外，在每种营养水平下应包括的生物种数目也无规定。

评价环境归宿的提案:

步骤 1. 评述现有的资料

(1) 研究化学物质的销售—环境释放数据—确定释放点和最大释放量。

(2) 评价物理和化学性质—判断迁移, 残留物最可能的累积点以及可能的降解作用和产物。

步骤 2. 汇集必要的化学动力学参数—水溶解度, 分配系数, 解离常数, 吸收作用。

步骤 3. 进行筛选实验

例如, 稀溶液的BOD, Warburg, 消逝实验, 土壤薄层色谱(根据可能的环境释放点选择)。

步骤 4. 进行中间产物实验(一般使用放射性示踪化合物—唯一的特征产物。

(1) 大气—长光程红外光谱池, 塑料容器, 玻璃烧瓶反应器。

(2) 水—水解, 光解, 消逝, 振荡培养试验—混合种培养微生物。

(3) 土壤—代谢物—好气和嫌气。

(4) 迁移—生物累积和生物放大。

步骤 5. 进行更详细的实验室和野外实验(在实验室研究、鉴定产物)。

(1) 大气—烟雾室研究, 释放和监测研究。

(2) 水—河流、湖、海等的消逝实验—混合种培养研究—测定降解途径。

(3) 土壤—野外普查—大地监测—气体和沥滤物的监测—纯种培养研究。

(4) 迁移—监测后进行野外研究。

降 解 实 验

人们利用成熟的实验室技术, 就可以测定降解性质以评价环境中化学物质的残留量以及它们的降解副产物。

环境迁移实验可确定人或重要的生物种与具有较高浓度的化学物质接触的几率。降解实验量确定化学物质在环境中是否有一定的稳定时间以允许迁移过程发生? 如停留不动是否会

生成更毒的中间产物? 因此, 降解实验的结果, 对于判断化学物质的环境归宿是一个重要的因素。

尽管在各种降解实验中使用的介质不同, 但有一个共同点是所使用的分析方法必需是既适用于测定化学物质或其代谢产物, 又适用于间接测定某些表示化学物质发生了变化参数。被选用的特定方法将依最终研究目的、成本、实验室内可能利用的仪器设备、试验介质的干扰、专一性及所要求的灵敏度等等而异。

为了累积数据以便于研究动力学, 经常要研究一级降解反应(母体化合物的消失速率)。一般使用气相色谱法和高压液相色谱法直接进行化学分析。气相色谱(GC)法一般需要萃取和洗涤步骤, 所以仅适用于热稳定的化合物, 有时还须要有该化合物的衍生物。高压液相色谱法的优点是能对水溶液直接进行分析, 因此能分析热敏性化合物。紫外吸收法, 有时也用于分析芳香族化合物。紫外吸收法用于水样不须作任何准备, 但它对干扰是敏感的, 对分子中的轻微变化是测不出来的。

用间接法, 如耗氧量(BOD)、总有机碳减少量或微生物的生长等可用来测定化学物质的降解, 这已是测定化学物质生物降解的最普通的方法了。虽然此法对于待测化合物没有特异性, 但这类间接法的优点是不需研制花钱多的分析方法, 因为对每种化合物测定的都是同一参数。

然而, 间接法不能反映母体化合物减少的速率和中间产物的性质。因为大多数间接法测定是体系内有无样品时的差别。所以, 在某些情况下, 在降解过程中会得出令人误解的数据。例如, 在有试样存在的情况下, 微生物有机体的内在呼吸作用将发生变化, 耗氧量可能太高或太低。

最灵活和最受欢迎的实验方法要算 ^{14}C 示踪法了。通过测定 $^{14}\text{CO}_2$ 的排放量, 就能测出化合物的总矿化量。用选择萃取和各种色谱法, 可随时测定母体化合物和代谢物。

通过在化合物上做标记, 就可能求出分解

产物和母体化合物间的物料平衡,并使代谢物的鉴定简化。此外,鉴于放射性示踪物技术的灵敏度高,所以可用于低浓度的环境污染分析中。但是放射性同位素示踪物的合成是花钱很多的。下面讨论的各种降解过程都与上述的一种分析方法(如BOD)密切相关,因此,上述优缺点也适用于这些过程。

水环境中的生物降解

水中的化学物质能发生生物降解,化学降解和光化学降解。然而,对很多化学物质来说,生物降解是最重要的,因为在很多情况下,它可将其转变为无毒的产物。化学物质与生物接触后往往要滞后一段时间才发生降解。

对于微生物有机体来说,这种滞后是由于需要“驯化”。驯化是一个广义的术语,可用于许多过程以及能使化学物质降解和加快降解的繁殖等。

影响微生物的因素很多。从而也就影响了某一生态系统中生物的降解能力,这些因素在每次试验中都可以不相同,试验室条件和自然条件就更不相同了,其中的某些重要的变量有:

1. 微生物的种类。
2. 试样浓度以及支持性有机营养物。
3. 氧的浓度。
4. 温度。
5. pH。

一般类型的水生生物降解实验所用时间、介质、微生物、种子和容器形状等都不尽相同。大家熟悉的实验可能是生化需氧量(BOD)和Warburg法。二者都是用微生物所消耗的氧标志化学降解过程。

在BOD实验中一般是在含有痕量营养物的稀水溶液中加入试样,并用沉淀的生活污泥接种。然而,5天或更多天的耗氧量(BOD)是由实验结果与对照实验(无化学物质)结果的差确定的。

Warburg实验不同于BOD实验,在Warburg实验中,使用高等微生物,实验要历时一段时间(6—48小时)。氧耗是用呼吸器测定的,而不是用溶解氧测定的。和BOD实验相

同,要测定对照实验和试样的氧消耗量之差。因为微生物的活性高,Warburg实验(不同于其它静态实验)模拟的是一个生化处理工厂,而不是一个湖泊或河流。又因为在时间表内,往往已使种子在实验前就适应了化学物质,而在BOD法中是在实验进行后才适应的。

消逝实验是简单地把试样放在天然水及有泥砂的天然水中,然后测定化学物质的减量,有时则是测定产物的生成量。

振动培养实验类似于BOD实验,其中是把种子放在有试样、各种适量营养物和基本无机元素的培养基内。可是,营养物的浓度比BOD实验时要高很多,而且一般还需要从外部供给碳。此法不是测定耗氧量而是通气流于烧瓶中(缓慢振荡),然后取出整份数的试样直接进行分析。纯种培养物或混合种培养物均可用作种子。

虽然生态系模型的主要作用是测定生物累积,可是某些研究者提出还可用于测定生物降解。一般看来,这些体系对于测定水体中的生物降解能力是过于复杂了。此外,对于易被吸附和在高营养水平下有机体内共生的化合物来说,所得到的结果十分令人费解,在自然界,它们不具有代表性。

微生物的纯种培养经常用于研究振动培养实验中化学物质的生物降解能力,有时在研究呼吸时也用。由于可以考查降解途径中的每一步,故这些体系往往被用于研究降解途径。纯种培养物可从商店或其它的实验室得到,也可以从自然物中分离出来。曾注意到了直链表面活性剂和支链表面活性剂在模拟天然水和模拟生物降解实验中的生物降解能力间的相互关系。但是在微生物群体、驯化、营养物、碳的来源、温度、氧的浓度方面的差异表明模拟的生物处理实验不大可能提出有关天然水的有意义的实验结果。

实验能告诉你什么?

有不少东西。仅由实验室测得的化学物质

的性质不能精确预测该化学物质在自然界中的性质将如何?

现有的各种水生生物降解实验都有利弊。稀溶液BOD实验和 Warburg 实验均可测定氧的消耗量,它们都很简单、方便、迅速。然而,除非是测定非常高或非常低的氧消耗,否则其结果难以用来判断生物降解率。

天然水消逝实验更符合自然界条件,操作简单,需要的设备少。但对每种化学物质都需制定一些分析方法。这种实验的最主要问题在于不同水体或同一水体的不同点,甚至同一水体的同一点的不同时间的细菌种类和数目都在变。这些波动严重地损害了方法的再现性。

在所用的天然水中,微生物的驯化也将增加消逝实验结果的波动。用几个能代表污染或未污染的多变的天然水样进行实验有可能稍微弥补这种波动所带来的影响。

与消逝实验相反,一般用自然界微生物群体进行接种的振动培养实验的重现性是比较好的,这可能是因为培养基和种子更规范化了。然而,由于加了营养物质,所以其条件要比一般自然界所遇到的条件更适合于降解。

在振动培养实验中可使用的各种生活河泥一般波动不大,所以实验多半可以重复。为了说明降解速度是否有差别,常使用驯化的和未驯化的种子。因为微生物不可能对间歇释放的化学物质事先驯化,所以,在自然界中驯化时间对降解速度会有明显影响。

所有的实验结果都大大依赖于评价生物降解所使用的分析技术。例如,如果母体化合物的消失是监测的唯一参数的话,那么,对于生物降解的中间产物的鉴别就将一无所知。

另外,如果一化合物的生化需氧量接近理论值,那么,就完全可以有把握地假定该化合物能降解为无毒的物质。然而,事实上往往很难碰到这样明确的结果,所以,对很多化学物质来说,确定降解途径是基本的。

在研究环境降解途径方面,有两种不同的方式,且各有各的优点。大家乐于采用的一种方式是用类似于前面介绍过的混合种培养物来

培育化学物质。目的是分离和鉴别已积累到一定浓度的代谢中间产物,而不是确定分解的全部途径。

另一种方式,一般是使用纯种培养物或无细胞萃取物先使代谢物的分离简化后再确定降解的全过程。在混合种培养物中,代谢物会进一步降解。这种方式很费时,为了解全过程要花费好几年。相反,混合种培养需用很多时间来分离比较稳定的代谢物。

因为任何混合种培养基都不是自然界的精确模拟,所以,在自然界条件下会有自混合种培养物中分离出的物质以外的降解产物。这些只能用纯种培养物或无细胞萃取液鉴别。

土壤降解研究比水降解研究更为标准化了。可能是因为这种类型的降解对于农药是重要的。故在美国环境保护局的农药登记指南上有记载。

虽然在土壤降解研究中使用的分析方法包括间接法,例如,测定二氧化碳的释放量或生化试验(特别是农药)和直接化学分析法,但是使用放射性示踪技术几乎是必要条件,美国农药指南也要求这么做。因为这样可以得到总的碳平衡。此外,也由于一般研究的是低浓度,而且很多分析方法要受到土壤中天然存在的物质的干扰,所以,放射性示踪技术几乎是分析的必要条件。

影响土壤中合成化学品降解的主要原因看来是:

1. 土壤的类型。
2. 土壤的深度。
3. 化学品的浓度。
4. 土壤微生物和驯化。
5. 土壤的物理性质 (pH、温度、有无氧气、氧化还原电势和湿度)。

它们中的大多数与影响水的降解因素相类似。

曾用多种仪器研究过化学物质的土壤降解。美国环境保护局推荐的两个方法分属封闭(生物计量瓶)体系和开放体系。在开放体系中,用万能汇流管装置使氧在解离室维持一定