

环境污染分析译文集

第十一集

内 容

(一) 综述与评述

食品中 N—亚硝基化合物分析法的进展	(1)
底质调查分析方法与说明	(12)

(二) 有机污染物的分析

液相色谱痕量分析法	(46)
多环芳烃高性能液相色谱分离中的熵	(53)
应用化学改性柱的高压液相色谱法分析	(62)
用含硫气体提高烯烃的化学发光分析器的灵敏度	(68)
用蒸气—固体色谱法直接测定水中的有机化合物	(75)
用 OV—17—QF—1 毛细管色谱柱分析有机农药	(81)
有机氯农药与 PCB 的分析方法	(85)
用己烷从水溶液中定量回收有机磷农药	(99)
采用顶隙色谱技术分析水中溶解性氧化亚氮	(104)
利用微生物传感法测定 BOD	(108)

(三) 无机污染物的分析

用乙酰丙酮做解蔽剂直接测定水中氟	(111)
二氧化氯水溶液中低含量的氯测定	(117)
滤纸法测定大气中微量氨	(120)
碱片法测定大气中总硫	(125)
微分脉冲极谱法测定砷(Ⅲ)、砷(Ⅴ)和总无机砷	(129)

(四) 采样与仪器

现场采样技术对天然水中微量元素浓度的影响	(135)
高效液相色谱的电化学检测器	(140)
收集大粒子的大容量予分离器	(145)

(五) 监测与质量控制

实验室间取得可比结果的方法	(152)
取样误差和分析误差	(168)
用渗透法采样长时间监测二氧化硫	(177)

1、食品中N—亚硝基化合物 分析法的进展

河端俊治 大岛宽史

前 言

最近,以食品为主的环境中致癌物质受到了强烈的注意。在致癌性化学物质中,特别是N—亚硝基化合物受到了更大的注意,其理由是因为它们的前驱物质各种胺类和酰胺类,以及使它们亚硝化的亚硝酸盐,硝酸盐和氮氧化物(NO_2 , N_2O_3 , N_2O_4)在自然界中广泛地存在。基于两者的反应,不仅在食品的制造、保存、调制过程中,而且在空气、水及生物体内如食前的胃内等等环境中,存在着比较容易生成N—亚硝基化合物的可能性。N—亚硝基化合物大体上区分为N—亚硝胺类($\text{R}-\text{N}(\text{NO})-\text{R}'$)和N—亚硝基酰胺($\text{R}-\text{N}(\text{NO})-\text{COR}'$)。目前,已合成了120种以上的化合物,其中有80%被认为具有致癌性。此类化合物的特征是从鱼类到猴类广泛范围内的实验动物都有致癌性;有强的突然变异性和通过胎盘的作用;随化合物的种类,给予方式、频度的改变,可以观察到几乎所有的癌能够发生在实验动物的各种脏器上。

世界卫生组织(WHO)的下属机构,国际癌症研究机构(IARC),将N—亚硝基化合物作为最重要的课题之一,从1968年以来,每隔一年召开关于“N—亚硝基化合物的分析和生成”国际会议。今年10

月,在匈牙利的布达佩斯召开了第六届会议。这次会议的主要内容是对在环境中可能生成的N—亚硝基化合物在引起人类癌症上到底有什么作用作出评价,确立作为它的基础的N—亚硝基化合物的分析法;食品及环境中存在量的现状调查;N—亚硝基化合物的生成条件等等。通过这次会议,显示出在过去十年中,N—亚硝基化合物的分析法有了显著的进展,积累了关于这类化合物在人类环境中的存在与生成的重要知识。本文论述了关于N—亚硝基化合物分析法的最近进展。

1、N—亚硝基化合物的检测法

由于多数N—亚硝基化合物在微量时就显出致癌性,故在这类化合物的分析时,当然要求极微量的定量,即微克/公斤(ppb)水平的灵敏度。而且,由于分析对象是食品及生物样品等组成复杂的物质,因而必须要有精确度非常高的分析和确认的方法。目前,世界各国积极研究像二甲基亚硝胺(NDMA),亚硝基吡咯烷(NPYR)类的挥发性亚硝胺(Volatile N—nitrosamine)的分析,有建立国际统一方法的动向。对于那些N—亚硝基酰胺类等非挥发性亚硝基化合物(Non-Volatile N—Nitroso Compounds)的分析,作为分析对象的化合物是复杂多样的,而

且由于多数化合物在物理上及化学上不稳定,所以至今在国际上几乎没有成熟的方法。现在 世界各国正在大力进行研究。此文以挥发性亚硝胺的定量和鉴定方法为中心,首先叙述 N—亚硝基化合物的检测方法。

表 1 N—亚硝基化合物的分析法

1. 极谱法
2. 紫外线 (UV) 吸收法
3. 比色定量法
a) NO (亚硝酸) 比色法
b) 胺比色法
c) 腈比色法
4. 薄层色谱法
a) 紫外吸收法
b) NO 检测法
c) 胺检测法 [茚满三酮试剂, 荧光素胺 (Florescamine)]
d) 衍生物生成法 (硝基胺, 腈, 胺)
5. 高速液体色谱法
a) 紫外 (254nm) 检测器
b) 自动分析器 (NO 检测)
c) 化学发光法
d) 衍生物生成法
6. 气相色谱法
a) 火焰离子化检测器
b) 碱盐离子化检测器, 火焰热离子检测器
c) Coulson (Hall) 电导率检测器
d) 化学发光法
e) 衍生物生成法 (硝基胺—电子捕获检测器等)
7. 气相色谱—质谱法
a) 低分辨率 (Low-resolution) 质谱
(i) M ⁺ 单离子检测
(ii) 多离子检测
b) 高分辨率 (High-resolution) 质谱
(i) NO ⁺ 离子检测
(ii) M ⁺ 离子检测
c) 衍生物生成法

表 1 是以 N—亚硝基化合物检测法的原理作大致区分。在方法学上分为 N—亚硝基化合物官能团分析法和 N—亚硝基化合物的逐个分别定量法。前者有极谱法; 紫外线 (uv) 吸收法; 分解 N—亚硝基化合物为亚硝酸及氮化合物, 进行亚硝酸和胺类比色定量法等。后者有用薄层色谱

(TLC); 气相色谱 (GC); 高速液体色谱 (HPLC) 等各种色谱法, 分离化合物后逐个分别检测的方法。

1. 1 极谱法

English⁽¹⁾和Walters⁽²⁾报告了极谱法分析 N—亚硝基化合物的原理, 它是基于 N—亚硝基化合物的半波电位的测定。因此, 极谱法可以对挥发性和非挥发性亚硝基化合物两者进行定量⁽²⁾, ⁽⁴⁾, 但检测灵敏度差, 而且已经知道少量吡嗪类食品中的常见成份, 就会妨害定量⁽⁵⁾, ⁽⁶⁾。因此, 目前在食品和生物样品中对亚硝胺的定量几乎不采用极谱法。但是, 最近报导了作为 N—亚硝基化合物定量法的高检测灵敏度的示差脉冲极谱法⁽⁷⁾, ⁽⁸⁾, 被应用于切削油中亚硝基二乙醇胺的定量等⁽⁹⁾。

1. 2 紫外吸收法

多数 N—亚硝基化合物在 330~350nm 附近有弱的吸收, 在 230nm 附近有强的紫外吸收⁽¹⁰⁾, ⁽¹¹⁾。多数研究人员主要在试管内研究 N—亚硝基化合物的生成时采用此紫外吸收法⁽¹²⁾, ⁽¹⁴⁾。但在以食品和生物样品等组成复杂的试样作为分析对象时, 由于存在着妨害紫外吸收的杂质, 故此法不能适用。

1. 3 比色法

N—亚硝基化合物比色定量法的原理是用适当的方法将此化合物分解为 NO 和氮化合物, 然后区分为将 NO 作为亚硝酸的比色定量法和氮化合物的比色定量法。NO 的定量是用紫外线照射亚硝基化合物进行光分解⁽¹⁵⁾, 或者在冰醋酸的酸性下和 HBr 反应进行化学分解⁽¹⁶⁾, 以游离出 NO, 用 Gries 试剂对 NO 进行定量。此法在亚硝基化合物的官能团分析上是有效的, 即使在现在也常常用于食品和生物样品中亚硝胺的定量⁽⁷⁾, ⁽⁸⁾和它的前驱化

合物氮化合物的检测上⁽¹⁹⁾,⁽²⁰⁾。但是,由于此法是以亚硝基化合物的 NO 作为亚硝酸来定量的,故试样中有亚硝酸和它的酯类存在时,定量是困难的。而且,有人报导了某种 C—亚硝基化合物在紫外线照射下也生成对 Gries 试剂呈阳性的物质,从而妨害了定量的例子⁽²⁾。

最近,报导了不是比色定量,而是基于这个原理,用醋酸—HBr 分解亚硝基化合物,使用化学发光方式的检测器,定量所生成的 NOBr 的方法⁽²¹⁾,⁽²²⁾。

还原 N—亚硝基化合物为胍和二级胺,再进行比色定量的方法有:在 LiAlH_4 和盐酸酸性下,用 Zn 还原亚硝酸胺,将生成的胍作为 5—硝基—2—羟基苯甲醛⁽²³⁾和对二甲基氨基苯甲醛⁽¹²⁾的衍生物来比色的方法;或者将二级胺作为 4'-硝基—4—偶氮苯甲酸氯化物⁽²⁴⁾的衍生物,进行比色定量的方法等。这类方法在单纯体系中的亚硝基化合物的定量上是适用的,但在复杂体系中由于存在着干扰物质的影响,定量是困难的。

1. 4 薄层色谱法 (TLC)

薄层色谱法有操作容易,价廉等优点,在世界各国已用于 N—亚硝基化合物的定性和定量上。在挥发性亚硝酸胺的定量上,一般使用正己烷:乙醚:二氯甲烷 (4:3:2) 作为展开剂⁽²⁵⁾。展开后的亚硝酸胺的检测采用:直接紫外吸收测定法⁽²⁶⁾;用紫外线照射亚硝酸胺,分解出 NO 和胺,用 Gries 试剂检测 NO 的方法⁽²⁵⁻²⁷⁾;用茚三酮试剂⁽²⁶⁻²⁸⁾和荧光素胺 (Fluorescamine)*⁽²⁹⁾等反应检测胺法等。

另外,有人报导了将亚硝酸胺变成适当的衍生物后,用薄层色谱分离、定量的方

法。这包括将亚硝酸胺氧化为硝基胺(二 N- NO_2),用薄层色谱分析法分析⁽³⁰⁾;用光分解亚硝酸胺为二级胺,将二级胺再酰化的分析法⁽³¹⁾;将亚硝酸胺还原成胍,用醛⁽³²⁾和 4—硝基—偶氮苯—4'-羟酸盐⁽³³⁾衍生化,经薄层色谱分离、定量的方法等。

用薄层色谱法对亚硝酸胺的定性和定量是简易的,但存在分析的定量精确度和再现性差,构造类似的亚硝酸胺分离困难等缺点。另外,已经知道食品中存在的吡嗪类不仅在薄层色谱上给出与二亚基亚硝酸胺等的亚硝酸胺相近似的 R_f 值,而且受紫外线照射分解也产生与茚三酮和 Gries 试剂呈阳性的物质,从而妨害了亚硝酸胺的定量⁽³⁴⁾。

1. 5 高速液相色谱 (HPLC) 法

高速液相色谱法直到最近还没有对 N—亚硝基化合物特异并且高灵敏的检测器,故在食品及生物样品中 N—亚硝基化合物的分析上,几乎没有使用。但是,报导过经适当地净化后用带紫外检测器 (254nm) 的高速液相色谱作食品中亚硝酸胺定量的方法⁽³⁵⁾,以及分解亚硝酸胺为二级胺,作为 2,4—二硝基苯的衍生物用高速液相色谱分析的方法等⁽³⁶⁾。另外,也报导了作为用高速液相色谱分析 N—亚硝基化合物的检测器,从高速液相色谱溶出的 N—亚硝基化合物经紫外线照射和盐酸处理,生成的 NO 用 Gries 试剂定量的自动分析器⁽³⁷⁾,⁽³⁸⁾。最近,美国热电子公司发明的热能分析器 (Thermal Energy Analyzer, TEA),除了能够作为下面要叙述的气相色谱的检测器使用外,也能作为高速液相色谱的检测器使用。最近,这个高速液相色谱—热能分析器已用

* 原书误印成 Huorescamine

于食品及生物样品中挥发性亚硝胺的定量上〔39〕,〔40〕,以及化妆品〔41〕、切削油〔42〕中亚硝基二乙醇胺 (NDELA),食品中亚硝基氨基酸〔43〕等非挥发性亚硝基化合物的定量上。可以预料,今后高速液相色谱法将广泛地应用于非挥发性亚硝基化合物的分析上。

1. 6 气相色谱法 (GC) 法

现在,用于挥发性亚硝胺的定量方面的方法主要是气相色谱法。此法的优点是分析时间短,分析精度高,再现性好;由于检测器的选择,因而对亚硝胺的分析具有选择性好、灵敏度高的特点,并且能够连接质谱仪进行化合物的鉴别等。在过去的十年内, N—亚硝基化合物分析法有了显著进展,这和对亚硝胺具有特异的,高灵敏度的气相色谱检测器的发明有关。如表 1 中所示,为了使用气相色谱对亚硝胺进行分析,试验和发明了各种检测器。

氢焰离子化检测器 (FID) 早期曾用于亚硝胺的研究〔44〕,但在干扰成份和检测灵敏度上存在着问题。后来,使用像碱焰离子化检测器 (AFID) 和 Coulson 电导率检测器 (CECD) 等对氮化合物高灵敏度的检测器。在亚硝胺的气相色谱分析上,最初使用碱焰离子化检测器是美国的 Howard 等人〔45〕,他们在铂钨的线圈上涂布了氯化钾装在氢焰离子化检测器上进行测定 (图 1)。这个检测器能检测 4 毫微克的亚硝胺,比原来的氢焰离子化检测器在亚硝胺的分析上能够有非常高的灵敏度。用这个检测器对食品中挥发性亚硝胺的分布情况进行了调查〔46〕,〔47〕。河端等人〔48〕在 1972 年对碱焰离子化检测器所用的碱盐的种类和形状进行了研究,提出了在检测器上直接设置 KBr 单晶的方法 (图 2)。这个检测器对 N—二甲基亚硝胺的

检测下限约为 0.1 毫微克。最近,报导了使用 Hewlett—Packard 公司出售的对氮化合物有高灵敏度的检测器火焰热离子检测器 (FTD),对亚硝胺进行定量的报告〔49〕。这个火焰热离子检测器是在碱焰离子化检测器上所使用的碱盐上用高频电加热的检测器,在稳定性和检测灵敏度上优于碱焰离子化检测器。

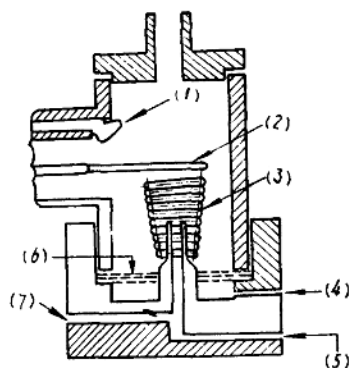


图1 Howard等人的碱焰离子化检测器

(1) 点火装置 (2) 电极 (3) 涂有 KCl 的金属线圈 (4) 空气 (5) 氦气 (6) 空气过滤网 (7) 试样

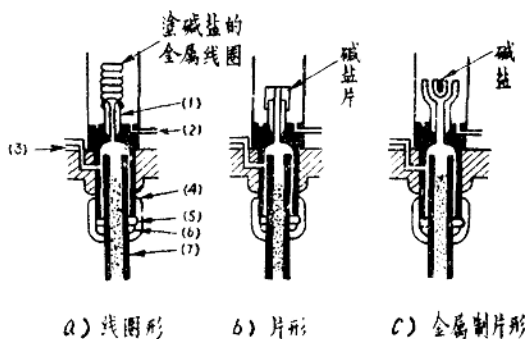


图2 碱焰离子化检测器构造图

(1) 石英喷嘴 (2) 空气 (3) 氦气 (4) 螺帽 (5) 垫圈 (6) 不锈钢 O 形圈 (7) 玻璃柱

除碱焰离子化检测器,火焰热离子检测器外,库仑电导检测器也是对氮化合物

具有高灵敏度的检测器。这个检测器的原理是用气相色谱分离出来的氮化合物和氢气一起通过用镍丝作触媒的分解炉，还原成氨，将生成的氨溶于水，测定其电导率的变化^[60]。最初用库仑电导检测器测定亚硝胺的是 Rhoades 和 Johnson^[61]，他们报告了在不使用氢气和镍触媒的情况下，用热分解只还原亚硝胺和胺类成氨，由库仑电导检测器选择检测。曾报导过用这个改良的库仑电导检测器法测定食品中亚硝胺分布情况的调查结果^[62]，^[63]。库仑电导检测器至今还在继续改进，目前50微微克的 N—二甲基亚硝胺，0.5~1毫微克的 N—亚硝基吡咯烷的定量是可能的 (Hall 电导度检测器)^[64]。

除了直接用气相色谱分离、定量亚硝胺外，为了达到对这种化合物更好的检测灵敏度和选择性，还报导了将亚硝胺变成适当的衍生物后，用气相色谱分析的方法。也就是将亚硝胺氧化为硝基胺，用带电子捕获检测器的的气相色谱仪分析的方法。约8微微克的 N—二甲基亚硝胺能被检出^[65]。另外，还报导了将^[67]，^[68]亚硝胺分解为二级胺，用气相色谱—电子捕获检测器分析胺的七氟丁酸酯的衍生物的方法^[66]；亚硝胺在吡啶存在下和七氟丁酸酐及三氟醋酸酐反应，可产生亚硝胺的

加成产物，用气相色谱—电子捕获检测器或气相色谱—质谱分析的方法。

这些气相色谱法因为是利用气相色谱的滞留时间进行化合物的定性，因而在分析食品和生物样品等组成复杂的试样时，为了除去干扰物质，进行适当的净化过程是必要的。但是用水蒸气蒸馏，离子交换树脂，各种吸附色谱等精制过程，要完全排除许多干扰物质是困难的，这就存在着将非亚硝胺化合物误认为亚硝胺化合物的可能性。为此，1973年“N—亚硝基化合物分析和生成”第三届会议曾建议，依据气相色谱的滞留时间来定性和定量是不充分的，必须用气相色谱—质谱仪 (GC—MS) 来进行必要的鉴别^[69]。

下一节叙述用气相色谱—热能检测器法和气相色谱—质谱法对亚硝胺的定量。

1. 7 新的检测器—热能检测器

这个检测器是美国热电子公司发明的，在1973年第三届会议上，由 Fine 和 Ruffe^[60]加以介绍。就以前气相色谱用的检测器对亚硝基化合物缺乏特异性而言，这个检测器是划时代的，对亚硝基化合物具有选择性好灵敏度高的检测能力，并且除气相色谱外还能作为高速液相色谱的检测器。这个检测器的原理如图3所示。

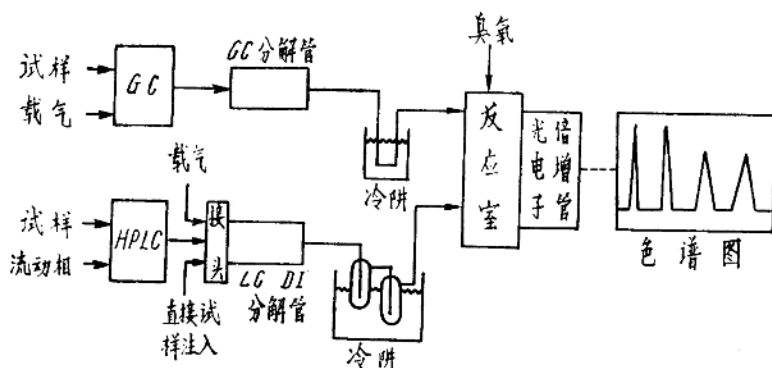


图3 热能检测器的构造图

这个检测器的特点是利用切断亚硝基化合物的N—NO键比切断其它有机化合物的键所需要的热能更低为依据。如表2 (Kerr) (61)所示, 切断N—NO键需要8—40千卡/克分子的热能, 而切断其它的C—N, C—O, O—H键则需要60—100千卡/克分子的热能。因此, 亚硝基化合物在某种金属催化下加热, 能选择性地切断N—NO键。由此生成的NO (亚硝酰自由基) 通过由异戊烷和液氮所组成的冷阱(-150℃), 可将残余的分解物、溶剂、有机物等除去。只有NO用载气(Ar)送至反应室。在反应室里, NO被臭氧氧化成激发态的NO₂。NO₂直接回到稳定的基态NO₂时, 放出波长为近红外的光。用光电倍增管接收, 测定发光强度。

表2 切断有代表性的有机化合物的键所必需的热能

$$(\text{CH}_3)_2\text{NNO} = (\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot + \cdot\text{NO}$$

$$D[(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{NO}] = 52 \text{ 千卡} \cdot \text{克分子}^{-1}$$

$$D\{[(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2]_2\text{N}-\text{NO}\} = 54 \text{ 千卡} \cdot \text{克分子}^{-1}$$

$$D\{[\text{CH}_3\text{C}(\text{NO}_2)_2\text{CH}_2]_2\text{N}-\text{NO}\} = 43 \text{ 千卡} \cdot \text{克分子}^{-1}$$

$$D[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}-\text{NO}] = 11 \text{ 千卡} \cdot \text{克分子}^{-1}$$

键	D ₂₉₈ (千卡)	键	D ₂₉₈ (千卡)
C ₂ H ₅ -H	98	CH ₃ -CH ₃	88
C ₆ H ₅ -N	104	CN-CN	145
H-CN	129	CH ₃ CO-CH ₃	82
CH ₃ NH-H	92	CH ₃ -NH ₂	79
(CH ₃) ₂ N-H	86	CH ₃ -NHCH ₃	73
C ₆ H ₅ NH-H	80	CH ₃ -N(CH ₃) ₂	68
C ₆ H ₅ N(CH ₃)-H	74	CH ₃ -NHC ₆ H ₅	60
HO-H	119	CH ₃ -N(CH ₃)C ₆ H ₅	57
C ₂ H ₅ O-H	102	C ₆ H ₅ -NH ₂	92
CH ₃ COO-H	112	C ₆ H ₅ -NHCH ₃	85
CH ₃ S-H	88	C ₆ H ₅ -N(CH ₃) ₂	81
C ₆ H ₅ S-H	75	C ₆ H ₅ CH ₂ -NH ₂	60
CH=CH	230	C ₂ H ₅ -OH	91
CH ₂ =CH ₂	167	C ₂ H ₅ O-C ₂ H ₅	79
		C ₂ H ₅ -Cl	81

* 在298°K的气体中切断键所必需的能量 (Kerr, 1966)

此后半部份称为化学发光方式, 已经作为汽车尾气中氮氧化物的测定方法被广泛地应用了。

用这个热能分析器作为检测器的气相色谱分析, 已经用于食品(62), (63)、酒精饮料(64)、生物样品(39), (40)、空气(65)、水(65)及土壤(66)中挥发性亚硝胺分布情况的调查。另外, 如在高速液相色谱一项中所叙述的那样, 用高速液相色谱—热能检测器法进行了各种样品中N—亚硝基化合物的定量。

即使是食品和生物样品等组成复杂的试样, 用气相色谱—热能检测器或者高速液相色谱—热能检测器, 不必有复杂的净化过程, 也能对亚硝基化合物有特异的且高灵敏度(对二甲基亚硝胺是50微微克)的检测。但是, 随着这个热能检测器的普及, 希望解除了亚硝基化合物以外, 在这个热能检测器上也有响应的化合物。这些化合物是亚硝酸盐、硝酸盐及它们的酯类、某种C—亚硝基及C—硝基化合物、不饱和碳氢化合物、硝胺等(67)。另外, 由于气相色谱填充剂的条件, 热能检测器触媒分解管及冷阱的状态等, 所以有把非亚硝基化合物的干扰峰全部断定为亚硝基化合物的峰的危险, 基于这类事实, 1977年第五届关于“N—亚硝基化合物的分析与生成”会议曾提出建议如下: “热能检测器对亚硝基化合物的选择性是高的, 但为了防止亚硝基化合物以外的化合物的响应, 适当的净化是必要的。由热能检测器定量的结果要由气相色谱—质谱来鉴别。另外, 在出现未知物的峰时, 仅仅由热能检测器来直接断定亚硝基化合物是危险的, 对这种情况要和原理尽可能不相同的分析法共同鉴别”(68)。除了用气相色谱—质谱鉴别外, 还推荐用高速液相色谱—热能检测器分析的结果与气相色谱—热能检

测器的结果相比较的方法,或者将试样溶液在紫外线照射^[69]及醋酸酸性下和 HBr 作用分解亚硝基化合物,再根据色谱图上所呈现的峰是否消失来判定的方法^[40]等等。

1. 8 气相色谱—质量分析计 (GC—MS)

现在,使用气相色谱—质谱法是能够鉴别亚硝胺存在的最可靠的方法。用气相色谱—质谱进行亚硝胺的定性和定量时,除了用亚硝胺的质谱图鉴别外,还使用质量碎片谱图 (MF)。关于亚硝胺的质量碎片谱图定量方面,曾报导了在低分辨率 (low—resolution) 的质谱上将母离子 (N—二甲基亚硝胺 m/e 74) 作为单一离子的检测方法^[70];检测包含有母离子在内的数种离子的方法^[71] (N—二甲基亚硝胺 m/e 74, 42, 30);以及在高分辨率 (High—resolution) 的质谱上,检测 NO^+ (m/e 29.9980) 或母离子 (N—二甲基亚硝胺 m/e 74.0480) 的方法^{[72][73]}。在低分辨率的质谱上,将母离子或 NO^+ 作为单一离子检测时,由于 N—二甲基亚硝胺 m/e 74^[29] 和 $Si(CH_3)_3$, $NO^+ m/e$ 30 和 $C^{18}O^+$ 具有相同的 m/e 数值,故常常给出偏高的数值。因此,将这些离子作为单一离子检测时,必须要有高分辨率的质谱。在高分辨率的质谱上,检测 NO^+ 比检测母离子的灵敏度低,但它存在有能够检测未知亚硝胺的可能性。

最近,报导了英国 Gough 等人^[74]使用前面叙述过的化学发光方式的检测器及用 3 种质量碎片谱图对食品中挥发性亚硝胺进行定量的方法。比较这些数值,化学发光方式和高分辨率质谱母离子峰匹配的定量值是十分一致的,但用低分辨率质谱法存在有比化学发光法测定值高许多的情况。

2、非挥发性 N—亚硝基化合物的分析

以挥发性亚硝胺的分析法为中心,叙述了关于亚硝基化合物的检测法。目前由于使用了高速液相色谱,使对一部分非挥发性亚硝基化合物的分析也成为可能了。另外,我们的研究室在 1973 年第三届会议上,曾报导了一种非挥发性亚硝基化合物即亚硝基氨基酸,用重氮甲烷作为甲基酯的衍生物的方法。自从使用气相色谱分析方法^[75]以来,世界各国都在研究将非挥发性亚硝基化合物变成挥发性的衍生物后用气相色谱分析的方法。将非挥发性的亚硝基化合物变成可用气相色谱分析的挥发性衍生物的方法有亚硝基氨基酸的酯化^[76],三甲硅烷基化 (TMS)^[76],以及亚硝基羟基吡咯烷 (NHPYR),亚硝基二乙醇胺 (NDELA) 等含有羟基的亚硝胺的甲基化^[77],^[78], TMS 化^[78],三氟乙酰化 (TFA)^{[78][79]},乙酰化^[78]等。这些已用于食品及切削油中存在的亚硝基化合物分布情况的调查。

关于亚硝基酰胺类的分析,由于该化合物在物理和化学上的不稳定性,故到目前为止几乎没有确定的方法,是今后这个领域中遗留的大课题。

3、关于亚硝基化合物分析研究工作的国际间合作

国际癌症研究机构自 1968 年以来,在召开关于 N—亚硝基化合物会议的同时,为了制订良好的分析方法,曾进行了国际上的合作。这方面是以欧洲分科委员会 (委员长,西德 Preussmann 博士) 为中心,先将相同的试样分送给各国,再进行分析结果的比较和探讨。第一次共同研究是配制几种亚硝胺标准液,然后比较分析

结果。第二次是在肉罐头中添加20微克/公斤水平的四种亚硝胺类,实行交叉检验。第三次是添加量为5微克/公斤的水平,也实行交叉检验。第四次又进一步在含有许多香辣调味料的肉制品中,添加已知量的亚硝胺,进行交叉检验。另外,在第四次研究中为了制订非挥发性的亚硝基化合物的分析法,曾比较和探讨了三种亚硝基氨基酸的分析结果。

这个共同研究比较和探讨了目前在世界各国研究室中实行的各种方法。对由气相色谱—质谱法,化学发光法,各种气相色谱法(碱焰离子化检测器,电子捕获检测器,库仑电导检测器等)所得到的分析结果进行了比较⁽⁸⁰⁾⁽⁸¹⁾。

另外,国际癌症研究机构完成了N—亚硝基化合物分析法手册(指南),1978年出版了它的第一卷⁽⁸²⁾。然而,由于在现阶段决定单一的标准方法是困难的,故在其中记载了包括笔者的碱焰离子化检测器法在内的世界各国的11种亚硝胺分析法。

文 献

- 1) English, F. L. *Anal. Chem.*, 23, 344, (1951)
- 2) Walters, C. L., Johnson, E. M. & Roy, N. *Analyst*, 95, 485, (1970)
- 3) Devic, O. G., *Acta Chem. Scand.*, 21, 2302, (1967)
- 4) McGlashan, N. D., Walters, C. I McLean, A. E. M., *Lancet*, ii, 1017, (1968)
- 5) Kadar, R. & Devik, O. G., *Acta Chem. Scand.*, 24, 2943, (1970)
- 6) Heyns, K. & Koch, H., *Z. Lebensmittel. Unters. Forsch.*, 145, 76,

(1971)

- 7) Chang, S. K., Harrington, G. W., *Anal. Chem.*, 1857, (1975)
- 8) Hasebe, K. & Osteryoung, J. *Anal. Chem.*, 47, 2412, (1975)
- 9) Samuelsson, R., *Analyt. Chim.*, 102, 133, (1978)
- 10) Druckrey, H., Preussmann, R., Ivankovic, S. & Schmaehl, D., *Z. Krebsforsch.*, 69, 103, (1967)
- 11) Lijinsky, W., Keefer, L. & Loo, J., *Tetrahedron*, 26, 5137, (1970)
- 12) Ender, F., Havre, G. N., Madsen, R., Ceh, L. & Helgebostad, A., *Z. Tierphysiol.*, 22, 181, (1967)
- 13) Eisenbrand, G., Spaczynski, K. & Preussmann, R., *J. Chromatogr.*, 51, 503, (1970)
- 14) Mirvish, S., Wallcave, L., Eagen, M. & Schubik, P., *Science*, 177, 65, (1972)
- 15) Daiber, D. & Preussmann, R., *Z. Anal. Chem.*, 206, 344, (1964)
- 16) Eisenbrand, G. & Preussmann, R., *Arzneim. Forsch.*, 20, 1513, (1970)
- 17) Nagata, Y. & Mirna, A., *Fleischwirtschaft*, 54, 1781, (1974)
- 18) Walters, C. L., *Lab. Pract.*, 20, 574, (1971)
- 19) Walters, C. L., Newton, B. E., Parke, D. V. & Walker, R. In: Bogovski, P. & Walker, E. A., eds, *N-Nitroso compounds in the Environment*, Lyon, International Agency for Research on Cancer (IARC Scientific Publica-

- tions No. 9), PP. 223~228, (1974)
- 20) El Merzabani, M., Aasser, AB., Zakhary, NI., *Eur. J. Canc.*, 15, 287, (1979)
 - 21) Walters, C. L., Downes, M. J., Edwards, M. W., & Smith, P. L. R., *Hnalyt.*, 103, 1127, (1978)
 - 22) Drescher, G. S., & Frank, C. W., *Anal. Chem.*, 50, 2118, (1978)
 - 23) Neurath, G., Pirmann, B., & Dünger, M., *Chem. Ber.*, 97, 1631, (1964)
 - 24) Neurath, G. & Doerk, E., *Chem. Ber.*, 97, 172, (1964)
 - 25) Preussmann, R., Neurath, G., Wulf-Lorentzen, G., Daiber, D., & Hengy, H., *Z. Anal. Chem.*, 202, 187, (1964)
 - 26) Yamamoto, M., Yamada, T., & Tanimura, A., *J. Food Hyg. Soc. Japan*, 17, 176, (1976)
 - 27) 河端俊治, 中村昌道, 松居正己, 石桥亨, *日水志* 40, 79, (1974)
 - 28) Sen, N. P., Smith, D. C., Schwinghamer, L. & Marleau, J. J., *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, 52, 47, (1969)
 - 29) Young, J. C., *J. Chromatogr.*, 124, 17, (1976)
 - 30) Sen, N. P. & Dalpe, C., *Analyst.*, 97, 216, (1972)
 - 31) Eisenbrand, G. In: Bogovski, P., Preussmann, R. & Walker, E. A., eds, *N-Nitroso Compounds: Analysis and formation*, Lyon, international Agency for Research on Cancer (IARC Scientific Publications No. 3), PP. 64~70, (1972)
 - 32) Yang, K. W. & Brown, E. V., *Anal. Lett.*, 5, 293, (1972)
 - 33) Serfontein, W. J. & Hurter, P., *Cancer Res.*, 26, 575, (1966)
 - 34) Saxby, M. J., *Anal. Lett.*, 3, 397, (1970)
 - 35) 平山晃久, 木内达也, 福井昭三, *食卫志*, 19, 468, (1978)
 - 36) Cox, G. B., *J. Chromatogr.*, 83, 471
 - 37) Iwaoka, W. & Tannenbaum, S. R. In: Walker, E. A., Bogovski, P. & Gričute, L., eds, *Environmental N-Nitroso Compounds: Analysis and Formation*, Lyon, International Agency for Research on Cancer (IARC Scientific Publications No. 14), PP. 51~56, (1976)
 - 38) Singer, G. M., Singer, S. S., & Schmidt, D. G., *J. Chromatogr.*, 133, 59, (1977)
 - 39) Fine, D. H., Ross, R., Rounb-ehler, D. P., Silvergleid, A. & Song, L., *Nature*, 265, 753, (1977)
 - 40) Wang, T., Kakizoe, T., Dion, P., Furrer, R., Varghese, A. J., & Bruce, W. R., *Nature*, 276, 280, (1978)
 - 41) Fan, T. Y., Goff, U., Song, L. & Fine, D. H., *Fd Cosmet. Toxicol.*, 15, 423, (1977)
 - 42) Fan, T. Y., Morrison, J., Rou-

- nbehler, D. P., Ross, R., Fine, D. H., Miles, W., & Sen, N. P., Science, 196, 70, (1977)
- 43) Fan, T. Y., Herbst, W. & Fine, D. H. In: Paper No. 152, 37th Annual Meeting of the Institute of Food Technologists, Philadelphia, June 5 ~ 8, 1977
- 44) Sen, N. P., Smith, D. C., Schwinghamer, L. & Ilf—1979 Marleau, J. J., J. Assoc. Off. Anal. Chem., 52, 47, (1969)
- 45) Howard, J. W., Fazio, T. & Watts, J. O., J. Assoc. Off. Anal. Chem., 53, 269, (1970)
- 46) Fazio, T., Damico, J. N., Howard, J. W., White, R. H. & Watts, J. O., J. Agric. Food Chem., 19, 250, (1971)
- 47) Fiddler, W., Doerr, R. G., Ertel, J. R. & Wasserman, A. E., J. Assoc. Off. Anal. Chem., 54, 1160, (1971)
- 48) 河端俊治, 松居正己, 石桥亨, 中村昌道, 分析化学 21, 1326, (1972)
- 49) 松本比佐志, 榎本隆, 国田信治, 日本食品卫生学会第37回学术讲演会上发表, 1979年5月16~17日, 于东京
- 50) Coulson, D. M., J. Gas Chromatogr., 3, 134, (1965)
- 51) Rhoades, J. W. & Johnson, D. F., J. Chromatogr. Sci., 8, 616, (1970)
- 52) Coodhead, K. & Gough, T. A., Fd. Cosmet. Toxicol., 13, 307, (1975)
- 53) Sen, N. P., Iyengar, J. R., Miles, W. F. & Panalaks, T. In: Walker, E. A., Bogovski, P. & Gričute, L., eds, Environmental N-Nitroso Compounds: Analysis and Formation, Lyon, International Agency for Research on Cancer (IARC Scientific Publications No. 14), PP. 333~342, (1976)
- 54) Hall, R. C., J. Chromatogr., Sci., 12, 152, (1974)
- 55) Sen, N. P., J. Chromatogr., 51, 301, (1970)
- 56) Alliston, T. G., Cox, B. G. & Kirk, R. S., Analyst, 97, 915, (1972)
- 57) Brooks, J. B., Alley, C. C. & Jones, R., Anal. Chem., 44, 1881, (1972)
- 58) Gough, T. A., Sugden, K. & Webb, K. S., Anal. Chem., 47, 590, (1975)
- 59) Bogovski, P. & Walker, E. A. In: N-Nitroso Compounds in the Environment, Lyon, International Agency for research on Cancer (IARC Scientific Publication No. 9), PP. 242—243, (1974)
- 60) Fire, D. H. & Ruffe, F. In: Bogovski, P. & Walker, E. A., eds, N-Nitroso Compounds in the Environment, Lyon, International Agency for Research on Cancer (IARC Scientific Publications, No. 9), PP. 40—44, (1974)
- 61) Kerr, J. A., Chem. Rev., 66, 465, (1966)
- 62) Fine, D. H., Rounbehler, D. P. & Oettinger, P. E., Anal. Chim.

- Acta, 78, 383, (1975)
- 63) Gough, T. A., Webb, K. S. & Eaton, R. F., J. Chromatogr., 137, 293, (1977)
 - 64) Spiegelhalter, B., Eisenbrand, G. & Preussmann, R. *Fd Cosmet. Toxicol.*, 17, 29, (1979)
 - 65) Fine, D. H., Rounbehler, D. P. & Belcher, N. M. In: Walker, E. A., Bogovski, P. & Gričiute, L., eds, *Environmental N-Nitroso Compounds: Analysis and Formation*, Lyon, International Agency for research on Cancer (IARC Scientific Publications No. 14), PP. 401—408, (1967)
 - 66) Fan, S., Fine, D. H., Ross, R., Rounbehler, D. P., Silvergleid, A. & Song, L. 172nd American Chemical Society National Meeting, San Francisco California, (1976)
 - 67) Gough, T. A. & Webb, K. S., J. Chromatogr. 154, 234, (1978)
 - 68) Walker, E. A., Castegnaro, M., Gričiute, L. & Lyle, R. E. In: *Environmental aspects of N-nitroso compounds*, Lyon, International Agency for research on Cancer (IARC Scientific Publications No. 19), PP. 555 — 556, (1978)
 - 69) Doerr, R. C. & Fiddler, W., J. Chromatogr., 140, 284, (1977)
 - 70) Williams, A. A., Timberlake, C. F., Tucknott, O. G. & Patterson, P. L. S., J. Sci. Food Agric., 22, 431, (1971)
 - 71) Gadbois, D. F., Ravesi, E. M., Lundstrom, R. C. & Maney, R. S., J. Agric. Food Chem., 23, 665, (1975)
 - 72) Telling, G. H., Bryce, T. A., Hoar D., Osborn, D. & Weliti, D. In: Bogovski, P & Walker, E. A., eds *N-Nitroso Compounds in the Environment*, Lyon, International Agency for Research on Cancer (IARC Scientific Publication No. 9), PP. 12 — 17, (1974)
 - 73) Sen, N. P., Donaldson, B., Seaman, S., Iyengar, J. R. & Miles W. F., J. Agric. Food Chem., 24, 397, (1976)
 - 74) Gough, T. A., Webb, K. S., Pringuer, M. A. & Wood, B. J., J. Agric. Food Chem., 25, 663, (1977)
 - 75) Kawabata, T. In: Bogovski, P. & Walker, E. A., eds, *N-Nitroso Compounds in the Environment*, Lyon, International Agency for Research on Cancer (IARC Scientific Publication No. 9), PP. 154—158, (1974)
 - 76) Eisenbrand, G., Jarzowski, C. & Preussmann, P., J. Chromatogr., 115, 602, (1975)
 - 77) Sen, N. P., Miles, W. F., Seaman, S. & Lawrence, J. F., J. Chromatogr., 128, 169, (1976)
 - 78) Ohshima, H., Matsui, M. & Kawabata T., J. Chromatogr., 169, 279, (1979)
 - 79) Janzowski, C., Eisenbrand, G.

- & Preussmann R., J. Chromatogr., 150, 216, (1978)
- 80) Walker, E. A. & Castegnaro, M. In: Walker, E. A., Bogovski, P. & Gričute, L. eds Environmental N-Nitroso Compounds: Analysis and Formation, Lyon, International Agency for research on Cancer (IARC Scientific Publication No. 14), PP. 77—83, (1976)
- 81) Castegnaro, M. & Walker, E. A. In: Walker, E. A., Castegnaro, M., Gričute, L. & Lyle, R. E., eds, Environmental aspects of N-nitroso compounds, Lyon, International Agency for research on Cancer (IARC Scientific Publications No. 19), PP. 53~62, (1978)
- 82) Eagan, H., Preussmann, R., Castegnaro, M., Walker, E. A. & Wasserman, A. E. eds., "Environmental Carcinogens Selected Methods of Analysis". Vol. 1—Analysis of volatile nitrosamines in food, Lyon, International Agency for research on Cancer (IARC Scientific Publications No. 18), (1978)
- (丁家华译自“食品工业”1979, vol. 22, No. 22, 刘士励校)

2、底质调查分析方法与说明

目 录

I、试样采集方法；1) 试样的采集，2) 现场调查项目。II、分析试样的制备。III、分析方法；1) 氧化还原电位，2) pH，3) 含水率，4) 灼烧减重，5) 有机碳，6) 化学需氧量 (CO_D)，7) 总氮，8) 氨氮，9) 总磷，10) 脱镁叶绿素，11) 亚甲基兰活性物质

(MBAS)，12) 正己烷萃取物，13) 硫化物，14) 氰，15) 氟，16) 重金属分析用试验溶液的制备，17) 镉，钴，铜，镍，铅，锌，铁，锰，钒，18) 砷，19) 铍，20) 硒，21) 碲，22) 总汞，23) 甲基汞，24) 多氯联苯，25) 粒度分布

前 言

到目前为止，底质调查方法尚未确立。各部门分别以各式各样的方法进行底质调查。这是因为底质调查历史短，并且需要根据各地底质和调查水域状况来选择

适宜的方法。所以有时很难采用统一的分析方法。但是，为了分析底质调查结果，在许多情况下需要采用统一调查分析方法，以得到污染的数据，因此希望能够建立审定的规范方法。

本文所列举的调查方法是对本研究所

采用的底质测定方法加以综合归纳,它是补充修改目前应用于卫生、公害、农学、水产等领域的各种方法而成,因此可以广泛地用于各种底质调查。此外还列举了许多种测定项目,可以按其调查的目的选择不同的项目使其适用于各种调查的情况。

所谓底质是指河、湖以及海域等的水底堆积物和水底表层土。底质中蓄积了各种各样的污染物,许多情况下显著地表现出物理的、化学的、生物学的污染现象。因此,即使是水中不能检出的微量物质,也可能在底质测定时检测出。此外,由于底质反映出水质变化累积的情况,因此底质调查可以分析出历来的污染状况。但与水质分析方法相比,底质分析方法比较复杂。而且由于底质的不均性,很难采集到典型的试样。因此,需要采集尽可能多量的试样,以便根据大量的数据来综合判断污染状况。

本调查方法尽可能采用简便的分析方法,以便能够分析大量的试样。

本调查方法由试剂、装置、操作和说明各部分组成,试剂和装置只对特殊情况加以叙述。操作除了文字说明外,还列举了程序图。另外在说明部分,开始叙述了该项的测定意义,原理等,并且与其它方法做了比较,然后叙述了测定细节和注意事项。

本调查方法还有许多地方需要在以后加以探讨,希望读者能指出存在的问题和改进的意见。

I、试样的采集方法

1、试样的采集⁽¹⁾

(1) 河流

调查底质污染状况时,原则上是在与水质调查地点相同的河岸及河中心采泥样⁽³⁾。调查特定污染源的影响时,应选择

排放口附近及其下游适当间隔的、易堆积污泥的地点⁽⁴⁾。另外,为了对照,需要在上游设立采泥点⁽⁵⁾。

(2) 湖沼、海域⁽⁶⁾

调查底质污染状况时,应在与水质调查地点相同的地方采泥样,并且根据需要可进行细部调查⁽⁷⁾。调查特定污染源或流入河流的影响时,以排放口或河口为中心,设置放射状采泥点。

说明:

(1) 与水质相比,底质是不均匀的。而且,由于水域状况不同而使其堆积状态有着相当大的差异。在底质调查过程中,如果不能得到能代表所调查水域的试样,那么无论以后的分析如何准确,也不会得到能代表水域污染状态的结果,因此,底质调查中试样的采集是极为重要的。

底质的采样工具,表层采泥可用埃克曼分批,次采样器,港研式采泥器等抓斗型采泥器。采样时,最好明确采泥位置。另外,浅水时使用塑料的勺子较为简便。表层深处位置使用柱状采泥器。根据所采集的柱状试样,可以研究底质的垂直分布状况,掌握水域污染历史。

(2) 如河流污染不严重时,底质分布几乎相同。但污染显著的河流,底质分布变化很大。因此对污染显著的河流,需要充分考虑到河宽、流速、污染物流入的状况等等,以便决定采泥地点,试样的数量。

(3) 选择与水质调查相同的地点,可以与水质进行对比研究。一般,河心流速急而污泥堆积得少,两岸则易堆积。所以在此两处调查可以综合地判断污染的整个状况。

(4) 底质环境调查时,应测定污染最严重的地点。一般,水流迟缓处堆积的

污泥量多，而且污染物的蓄积量也多。

(5) 即使底质没有受到污染，由于地质因素也会含有重金属。因此，，必须了解非污染状况，也必须进行对照试样的测定。

(6) 与河流相比，湖沼、海域底质分布的分散性小。因此，如与水质调查地点一致，则可综合分析水质和底质的污染。

(7) 掌握底质分布的详细状况。

2 现场调查项目

在调查过程中，需要记录以下的调查项目(3)。

- (1) 试样名称 (地点, No 等),
- (2) 采样的年、月、日, (3) 天气(2),
- (4) 气温、水温、泥温, (5) 水深、水位、流向、流速、流量, (6) 现场采样图 (记录采泥点)(3), (7) 色、臭味(4),
- (8) 形态 (砂、泥、砾等)(5), (9) 采泥的方式(6), (10) 其它必要的项目(7)。

说 明

(1) 调查时应携带如图 I、2、1 所示的调查表，记录下现场调查项目。

(2) 因为底质易受外界条件的影响，例如降雨等会使底质状况发生变化，所以需要记录下采样前一天的气候。

(3) 应把试样的采集点标绘在简单的位置图上，并记录下周围水域所给予的影响。

(4) 根据试样的外观、臭味等来了解底质的状况，以便作为以后分析的参考。一般来说，底质表面具有淡褐色的氧化薄膜。但污染严重时，由于有机物的沉积物分解，使底质处于厌氧状态，并产生硫化物而呈黑色。因此，根据采样的颜色可以大致地判断采样地点的底质状况。

底 质 现 场 调 查 表

采样人:

No:	试样名称:		
采样年月日:	年	月	日 时 分
天气:	气温:	℃	水温: ℃
	1	2	3
泥 温 (℃)			
水 深			
ORP (mv)			
色			
臭 气			
形 状 (泥、砂质泥、砂、砾)			
生物及其他物质			
采泥方法			
备注: 位置图、静水、流水、工厂等的方向、距离。			

图 I、2.1 现场调查表。

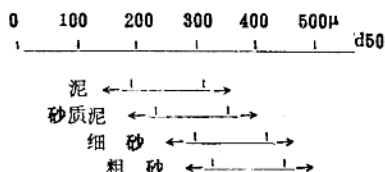


图 I 2.2 按肉眼所见的分类与中央粒径 (d_{50}) 的关系。

(5) 分别记录泥、砂质泥、砂、砾等状态，同时也要记录下混入的贝壳和生物等的程度。图 I、2、2 是中间粒径和试样形态的关系，根据肉眼所看到的形态，就能大致地推测出粒度分布的情况。

(6) 采样所用的采泥器类型。

(7) 记录下气味的状况。

分析操作者应在分析前充分了解试样的特性。分析者最好能直接参加采样和制备的工作。由于在试样的分析等操作过程中，可能会有危险的反应发生。因此，采泥时，不仅要记录下泥样，而且还要详细

记录下附近工厂的类型和排放物中可能会含有的化学物质的性质。

II、分析试样的制备

采到的试样含水份较多,而且还可能混入砾石和垃圾等,状态不均匀。所以需要进行如下的处理,制备成分析试样。

1、筛分⁽²⁾

采到的试样经充分混和后,用2毫米的合成纤维筛进行筛分⁽³⁾。

2、试样的制备

2、1 湿试样的制备

筛分后的试样经真空抽滤或离心分离(2,000~4,000转/分,20分钟)脱水,充分混和后作为湿试样⁽⁴⁾。

2、2 干试样的制备

湿试样于105℃干燥5~10小时后,用乳钵粉碎制成干试样⁽⁵⁾。

2、3 40℃干试样的配制

湿试样于40℃干燥后,用乳钵粉碎制成40℃干燥试样。

说明

除硫化物项目采用现场处理过的试样外,其他各项目均用本分析用试样进行;

湿试样:含水率、总汞、甲基汞、多氯联苯的测定。

40℃干试样:脱镁叶绿素、正己烷萃取物。

干试样:除上述各项目以外的其他各项。

不同的试样制备方法,所得分析结果也会有所不同。

本来分析试样应尽量使用接近采集时的状态,但考虑到重现性,处理的简易等等,因而对干燥所造成变化小的项目,可以使用干试样。

(2)如果干试样是砂质时,也可干燥后再筛分。

(3)土壤分析中使用2毫米的筛子,故底质中一般也使用2毫米的筛子,但要避免使用金属筛。

(4)在脱水操作中,试样会因重力分离而使其组成不均匀,因而脱水后应充分地混和。

(5)因为干燥后,细颗粒试样会固结,所以要粉碎成100目左右,作为分析试样。

(6)相当于风干试样,但风干过程需要的时间长,而且在干燥过程中会产生污染。所以应在40℃的通风干燥器中处理。求出40℃干试样的含水率,以此试样测定的项目再换算成干试样。

III、分析方法

1、氧化还原电位<ORP>⁽¹⁾

〔装置〕携带式氧化还原电位计。

校正:在pH4.01的缓冲溶液中使用醌氢醌溶解至饱和状态,把测定的ORP值作为0.222伏^(2、3)。

测定:采样后立即把电极插入试样中,等指针稳定后,读出数值。

说明:

(1)掌握底质是处于氧化状态还是处于还原状态,对于了解水域污染状况具有重要的意义。一般,底质表层由于水中溶解氧的供给而处于氧化状态,但下层由于有机物分解消耗了氧而处于还原状态。随着水质污染的加剧,水中溶解氧不断下降,一旦断绝了底质的供氧,底质中的氧就会被消耗尽,随之而来的是按 NO_3^- 、 Mn^{4+} 、 Fe^{3+} 等次序还原,最后产生硫化氢、甲烷等,造成恶臭现象。因此,底质的氧化还原电位是掌握底质氧化还原状态的有效方法。

(2)因为醌氢醌的氧化还原电位取决于pH、因此,醌氢醌饱和溶液对应于