

海洋污染监测指南

E.D. 戈德堡 主编



学出版社

海洋污染监测指南

E. D. 戈德堡 主编

李国庆 王增愉 董善亨 王关云 译

科学出版社

1983

内 容 简 介

本书作为海洋污染监测的指南,讨论了石油及其产品、氯化碳氢化合物、重金属和放射性元素等海洋污染物质的分析方法及其今后的发展方向,其中对原子吸收分光光度法、气相色谱法、中子活化法等测试污染物质的分析程序、实验室间的比较分析和一些有用的校准标准作了详细的描述。同时介绍了进行海洋污染监测时布设观测线 and 选择站位的原则,并指出了如何从海水、生物体、沉积物及象河流、排污口之类的污染源中取样的方法。最后阐明了制订局部或区域海洋污染监测计划的准则和方法。

本书可作为从事海洋环境保护的科技人员和业务领导干部以及有关大专院校师生了解和研究海洋污染监测的有关问题时参考。

E. D. Goldberg
STRATEGIES FOR MARINE POLLUTION MONITORING
John Wiley & Sons
1976

海洋污染监测指南

E. D. 戈德堡 主编
李国庆 王增愉 董善亨 王关云 译
责任编辑 赵徐懿
科学出版社出版
北京朝阳门内大街137号

中国科学院开封印刷厂印刷
新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1983年3月 第一版 开本:787×1092 1/16
1983年3月第一次印刷 印张:11 3/4
印数:0001—1,600 字数:267,000

统一书号:13031·2174

本社书号:2977·13-17

定价:1.85元

序

本书所介绍的许多概念和技术都是 Max Blumer (对本书作出贡献的许多同事之一) 首先提出的。我们将这本书献给他, 并对他所给予环境科学家们的鼓励表示感激。

1960 年, Blumer 发表了他的第一篇题为“瑞士海相碳酸盐岩中的‘化学色素’”报告^[1]。1961 年又出版了他的第一篇关于土壤中致癌烃类的报告^[2]。从此, 在自然界中观察到的化学差异性及其对有机地球化学的意义和人类活动产生的毒物和致癌物在环境中的分布所带来的问题这两个课题, 便使得 Blumer 的研究工作充满了活力。但是, 一个更加持久的兴趣, 即定量分析化学的精确度却始终伴随着他的每一步工作。他从来不满足于知道有石油烃放出来或有色素存在, 一直到一种现有的分析方法能断定是什么化合物, 其相对丰度是多少, 他还在孜孜不倦地追逐这个问题, 结果往往使他所选用的方法灵敏度和精确度又得到若干改进。这些成功本身使他强调, 就是最好的现行分析技术也不能应付我们环境中有机化学的复杂性。在许多情况下, 一种新技术揭示出的广泛的有机物数目, 只不过是此技术所能解决的那些。而继续需要解决的化合物的数量可能要远远大于此。

和他的一些显然感到恐惧的同事不一样, Blumer 接受了挑战。他已持续沉溺于有机地球化学的复杂迷宫, 沉溺于显现出来的构造上与规律性的美景。但他仍然对“转向克服我们现今化学分析能力限制与弥补我们知识缺陷的现实研究”^[3]给予足够的重视。并注意到这个转移对于环境化学的发展是最重要的事实。他的激励、榜样和指导将继续是这一发展的关键因素。

参 考 文 献

- [1] Max Blumer, Fossile Kohlenwasserstoffe und Farbstoffe in Kalksteinen, *Geochemische Untersuchungen* I, *Mikrochem. Ver. Mikrochim. Acta*, 36/37, 1048, 1950.
- [2] Max Blumer, Benzpyrenes in soil, *Science*, 134, 474—475.
- [3] Max Blumer, Organic compounds in nature: limits of our knowledge, *Ange. Chem.*, 14, 507—514.

前 言

有许多强制性的原因，使人们必需对正在进入海洋环境的污染物制定系统而连续的监测规划。这些污染物可能通过食用海产品而危害人类健康。此外，海洋资源可能会丧失，或其应用将受到限制。生态系的难以预测的变更影响正在困惑科学界。

近来，已经有了一些地方性的或区域性的合理而有效的监测计划，它们已经限制了向海洋环境中排放物质。这些计划给我们目前的努力提供了清晰的榜样。对放射性废物造成的潜在危害水平的限制，已在公共卫生方面得到实现，正在尽可能减少由于食物消费和直接环境接触而引起的人造放射性核素电离性辐射对人体的负荷。由于对生物种群进行调查并对个体进行化学分析，发现自然生物种群结构出现了意外变化，而对 DDT 的使用采取了限制措施。对非目的生物因吸收 DDT 而造成的生殖障碍和死亡情况的监测，是限用该农药的依据。最后，已认识到污染对非生物资源的损害。例如，沙滩或水体被石油及其产品污染，以及由于废弃物污染而破坏了游览区等，并已开始了相应的监测。

本书以下各章将对指导仪器操作所需的一些原理详加介绍。首先，要尽量确保样品的采集和分析都是高质量的和高标准的。许多分析工作要求包括昂贵仪器在内的高度严格程序。被分析的污染物经常以极低的浓度存在，因此，容易被沾污的样品，便难于（且往往耗费时间）得到准确的结果。由于这些理由，由对采样和分析工作均具有丰富经验与技巧的训练有素人员所操纵的少数分析装置一旦建立起来，他们的监测计划比起多数设备有限、有经验人员也少的试验室来，应当更加有效。

对能造成悲剧性环境变化的（或是自然的，或是人为的）意外事件还需要有迅速地响应能力。像飓风、洪水、事故性石油流失等事件往往能提供有关天然系统如何对冲击起反应的有价值资料，但有时极难得到。连续监测计划的取样和分析手段能有效地用于此项研究，但有些技术需要进行修改。

政府机构、高等院校和其它研究实验室的相互协作，对各方面都是有益的。这样的协作将促使一个或若干机构对监测计划负责。显然，需要迅速将监测数据分送到各研究者手里。反之，研究单位对监测计划的推动作用也同样需要。除此之外，监测计划的各种活动应与其它部门协调，以避免重复劳动。

最后，海洋中需要分析的污染物种类，以及取样地点，分析频率等皆随时间而变化。例如，在五十年代的核时代初期，关心 ^{90}Sr ， ^{90}Y 及 ^{137}Cs 。今天看来，关心的是人造放射性核素，其中超铀元素对整个海洋环境可以造成更大的威胁。因此，在有关放射性同位素分析的章节中我们只列出了铀。

DDT 的使用已从北半球移向南方，海洋中 DDT 的测量也要反映出此种变化。由于海洋系统各种组分中污染物浓度十分接近其允许值，就需要不断地进行大量分析。相反，随着污染物浓度随时间降低，就只需少量的检测。

本书源于《海洋污染监测：国家计划的战略》报告，这是由南加利福尼亚大学 Santa

• v •

Catalina 海洋生物实验室 Allan Hancock 基金会于1972年10月25—28日召开的一个工作会议上制定的，此工作会议由美国商业部国家海洋大气局发起。

最近的工作是由美国环境保护局通过罗得岛纳拉甘西特市国家海水质量实验室发起。这里仅对试验室主任 E. Schneider 博士表示衷心感谢。

E. D. 戈德堡

加利福尼亚州拉霍亚市，1976年3月

目 录

第一部分 有机物分析方法

第一章	石油烃类物质	1
第二章	多氯联苯和 DDT 化合物	21
第三章	低分子量卤代烃	29
第四章	海洋样品中邻苯二甲酸酯和氯化烃的痕量分析	39
第五章	海面漂浮焦油及其它杂物	48

第二部分 无机物分析方法

第六章	中子活化分析	57
第七章	原子吸收分光光度法	102
第八章	铀	116

第三部分 分析的辅助手段

第九章	重金属的校准标准	130
第十章	与海水分析有关的问题	132
第十一章	实验室间的参考物质分析	143
第十二章	用合成离子交换树脂分离和浓缩海水成分	146

第四部分 取 样 地 点

第十三章	海水取样	154
第十四章	海洋生物取样	160
第十五章	污染物的输送路径	163

第一部分 有机物分析方法

第一章 石油烃类物质

伍兹霍尔海洋研究所 I.W. Farrington, J.M. Teal

得克萨斯大学海洋科学研究所 P.L. Parker

自从作者以海洋污染监测的观点讨论该题目^[1]以来,在过去的三年中,关于海洋样品中石油分析的报导在数量上有所增加。美国国家科学院^[2]及别的机构^[3-15]已论述过海洋环境中的石油问题。海洋环境中烃类物质总的地球化学概况已有 Farrington 和 Meyer^[3]作过介绍。我们在本章中将大量引用参考文献〔2〕和〔3〕的内容。

我们的目的是对海洋样品中其沸点范围在正十四烷以上的石油烃的分析方法提出一些原则。石油污染分析一般集中于分子量较高或较低的烃类,总的说来其沸点高于或低于正十烷至正十五烷,确切界限要视所采用的分析方法而定。这里不详细概括低分子量烃类的分析方法,尽管有些方法可用于分析正十烷至正十二烷的低分子量烃。

我们并不想制订“标准分析方法”,因为这些方法大部分还处于发展阶段或正在被评价。发展和确立一种新的石油污染分析方法,如同美国外大陆架石油钻探和开采场地的安排以及其他国家类似的计划一样,要投资数百万美元的基金,并通过对海洋样品进行多实验室石油分析比较,才能达到。因此,提出“标准方法”,目前时机尚不成熟。

我们报道我们自己实验室所用的方法,并参照一些别的报告,说明应遵循的一般原则。在我们的经验中,值得强调的一个重点是:采样、分析及数据整理工作应由具有分析化学、海洋地球化学、海洋生物化学及海洋生态学经验的科学家小组或一名科学家来完成。关于这一点的理由将在本章的结论中说明。

1.1 参考书目与资料概况

我们提请读者注意若干早期论及海洋环境中石油化合物监测方面的论文或论文集^[1,2,9-15]。

1.2 海洋样品中烃类物质的来源

海洋中发现的烃类物质有多种来源^[3]。陆地生物和海洋生物能够生物合成烃。这些烃可在生物代谢过程中,或通过其死亡和分解而释放出来。地球化学过程,如海底或海岸的石油渗漏、土壤与古沉积物的风化及随后由于风或水的输送作用、森林火灾,还有在较

小程度上海洋环境中有机物的成岩作用等, 都会给海洋带来烃类物质。

由于人类活动造成的石油排放, 是海上石油来源的另一种主要类型^[2,3]。

1.3 各种来源的烃类物质比较

由于两个主要原因, 使得海洋样品中石油烃类物质的测定复杂化了。首先, 为了估计石油污染的作用, 分析人员必需将人类活动造成的石油烃与其他所有来源的烃相区别。这一区别只能通过比较石油烃和其他来源的烃, 区分其各基团的特性来鉴定。第二, 石油烃的分子结构和分子量范围很大, 对于所有可能的石油污染事件, 找不到一种现有的分析方法能准确地评价总的石油污染。

原油及其大多数蒸馏产品是非常复杂的有机化合物的混合物。原油中至少有几万种化合物^[12], 包括烃类物质, 含硫、氧和氮的化合物及有机金属化合物。原油的全分析因其组成特别复杂而停滞不前。原油的组成复杂可能是在其形成时分子混杂而引起的。在大多数原油及燃料油中, 烃约占 75% 以上。Bestougeff^[10]的综述以及 Smith^[20]关于许多原油分析的描述中, 对石油的组成介绍得较详细。

许多关于海洋石油污染的报告都涉及到烃类物质。但是, 溢油样品以及确信它是溢油样品, 还应进行微量金属和硫化物分析。溢油样品的硫化物分析要使用带火焰光度鉴定器的气相色谱仪^[2]。我们只发现了一个使用上述方法检测海洋样品中石油污染的例子^[21]。本文只限于烃类物质, 但需要发展和应用检测海洋样品中石油衍生的复杂化合物的方法。

1.3.1 石油烃类物质

在原油和大多数石油产品中有各种类型的烃类物质。按照 Blumer 等人的分类法, 各种烃类物质的类型分布简要介绍如下:

1. 正烷烃。正烷烃系列从 C_1 至 C_{60} 均有, 其碳原子数为偶数的化合物与碳原子数为奇数的化合物之丰度比率约为 1.0。润滑油由于经过脱蜡, 含正烷烃不多。
2. 支链烷烃。石油中含有许多包括异戊二烯平行同系物在内的平行同系异构物。
3. 环烷烃。是一组包括取代环和未取代环在内的复杂化合物。取代环化合物较其母体化合物含量较多。
4. 芳香烃。也是一组复杂的化合物, 包括单或多烷基苯、萘和多烷基取代基的多核芳香烃。有时把环烷芳香烃也包括在此类型之内, 因为其子单元有混合交叉特性(芳香族、环烷烃)。
5. 链烯(烯烃)。此类化合物可存在于精炼产品中, 一般不存在于原油中^[12]。

1.3.2 生物合成的烃类物质

我们来考虑陆地和海洋两类生物体。由于烃类物质比大多数生物化学物质稳定, 因此在海洋样品中发现一些陆地来源的物质并不是意外的事情。生物, 或者重新合成自己的烃类物质, 或者由食物中的前体化合物合成自己的烃类物质^[22,23]。后一种情况的实例之一是将叶绿醇转化为姥鲛烷^[23]。生物还能从食物中得到烃^[22]。在以后的讨论中, 我们不再

区别烃的这些不同来源。

最近, Gerarde 和 Gerarde^[24]作了关于生物来源烃类的全面综述。1966 年 Clark^[25]写过关于饱和烃(大多数为非环烃)的评述性文章^[25]。

正烷烃类

陆地和海洋两类生物都合成正烷烃。单数碳链化合物占优势,虽然也有双数碳链存在。在许多场合下,一种或两种单数碳链正烷烃化合物对所有其他正烷烃都占优势。在海洋浮游植物中,具有 15, 17, 19 与 21 个碳原子的正烷烃含量最丰富^[25, 26],而在沼泽草及小马尾藻中含有 21—31 个碳原子的正烷烃占优势。在某些细菌中,已发现含有数量相等的介于 $n\text{-C}_{25}$ 及 $n\text{-C}_{32}$ 之间的单数和奇数碳链正烷烃^[27]。海绵和珊瑚(如果有的话)也含有少量的奇数碳链正烷烃,主要是 C_{25} 至 C_{34} 。

支链烷烃

在生物体内已发现包括姥鲛烷在内的支链烷烃。在有的鱼体内,姥鲛烷是含量最为丰富的烷烃^[22]。在从缅甸湾捕来的挠足类和姥鲨的肝中均未发现有植烷。已弄清了由植醇转化为姥鲛烷(但不是植烷)的生物化学途径^[28]。在生物体内还发现了某些单甲基支链烷烃^[29, 30],并已初步证实了一种烷基环丙烷^[29, 31]。

链烯(烯烃)

烯烃往往是生物体内发现的烃类物质的主要部分,特别是海洋生物体内更是如此。角鲨烯是姥鲨鱼肝油及鳕鱼肝油的主要烃成分。 C_{10} 和 C_{20} 异戊间二烯的单、二及三烯烃存在于挠足类和某些鱼体内^[32]。据报道,在海洋生物体内已找到一些直链的烯烃,直至六烯^[29, 33, 34]。胡萝卜素是多烯,已在许多生物体内大量发现。

环烷和环烯

某些草类和其他陆生植物中含有一至三个非芳香环的烃类物质^[24]。它们大多数被分类为萜烯,因为其结构与异戊二烯有关。

芳香烃

已有若干关于从陆生植物及香料中分离芳香烃的报道^[24]。Zobell^[35]最近发表了关于海洋环境中多环芳烃问题的报告。报告中引用的数据说明,海洋微生物可合成某些多环芳烃^[36]。但这一报导尚有争议,只有通过更明确的事实才能解决。生物合成的单环或双环芳香烃一般至多含有一个到两个取代基。

总论

尽管生物能合成许多不同类型的烃,但进行每种烃的分析时,却只能显示同系物中的几个。事实上,在许多情况下是一种类型的烃占优势,但很少有只是一种单独烃的时候。唯一的例外是浮游植物之外的微生物产生的烃(即细菌、酵母和放线菌)。某些包括用气

相色谱法分析细菌中烃类物质的报告^[27,80]表明,在细菌中发现了其分子量和结构比在其他生物体内更为广泛的饱和烃。这就有必要在消除石油烃污染的条件下继续对这些微生物群体进行分析。

目前只对地理分布不广、数量有限的陆生和海生生物品种进行过原生烃分析。在进行分析时,各种环境参数及生物本身在生命周期中所处的阶段都要加以考虑,因为它们会影响烃的分布^[28,29,34]。还有,过去许多研究人员限于其分析方法,只研究过一种或两种类型的烃(通常是烷烃及烯烃),即使有其他类型的烃存在也没法检出,更谈不上有数据报道了。

1.3.3 地质和地球化学过程生成的烃类物质

古代沉积物中的烃,其组成与近代沉积物中的烃,尤其是与现代未污染的沉积物中的烃不同。古代沉积物中通常含有类似于石油中的非常复杂的烃类。关于古代风化沉积物对近代沉积物中烃类影响方面的定量资料,我们掌握得不多。但有理由可以预料,石油或类石油烃混合物释放到海洋中而形成了天然的低浓度污染。

溢油的烃的组成,本质上与其来源石油相同,尽管油溢方式及其随后的风化作用可使二者的细微组成产生一点差别。森林火灾产生的烃未曾彻底分析过。但是,将热解(例如森林火灾)产生的芳香烃与石油来源的芳香烃进行比较表明,每组同系物中分子量较重的烷基取代物在石油芳香烃中的分布占优势^[37]。

1.4 与石油污染检测有关的石油烃类物质的特性

地球化学来源的烃类物质从组成上说与人类活动排出的石油烃十分接近,而不是与生物来源的烃接近。除靠近溢油处取的样品外,我们相信,地质及地球化学来源的烃类物质,其浓度均甚低,以致难以将其与人为输入的石油烃相区分和鉴别,除非分析人员设法将检出能力达到约 100×10^{-9} 克石油烃/克样品或更低的水平。因此,下面的讨论集中于生物烃和石油烃的区别。

将石油来源烃与生物来源烃进行比较,会出现下述对石油污染检测有用的区别。这些区别有的不适用于所有样品或所有的化石燃料。

1. 与生物来源的烃类物质比较起来,石油中含有的烃类混合物较复杂,其分子结构的范围更广,分子量更大。

2. 石油含有许多同系物系列。同一系列中相邻的烃存在浓度通常几乎相等。单、双数烷烃的单位比率是一个例子,另一个例子是 C_{12} 至 C_{22} 异戊间二烯烷烃的同系物。

3. 石油中含有复杂的环境烃混合物和复杂的芳香烃混合物,而在海洋生物源的烃类中,这两种类型的烃皆为数甚少,其例子是多烷基化的苯和萘。

4. 石油中含有许多环烷芳香烃。这类化合物在生物中未曾发现。

5. 石油中含有杂化合物(S, N, O和金属)与重沥青化合物。这些杂化合物在生物中未曾发现过,而重沥青化合物也并非来源于生物。

为了进行比较,需要分析未经石油污染的样品。可惜,在现代海洋环境中没有地方能

够采集到未污染的样品。甚至在培育环境中生长的生物也可能被石油污染,除非采取特别措施。

在石油污染地区进行 $10-100 \times 10^{-6}$ 克石油/克样品的分析时,有可能从控制地区取得相对洁净的样品^[38]。我们将在本章后面对此加以说明。

1.5 取样问题

大批海洋样品是从船上取得的,这本身就可能是样品沾污的一个来源。为了防止免受海洋大气的腐蚀,大多数船上的暴露机件涂润滑油。用以支持取样器械的钢丝绳便是一个例子。采样小组还要求船上官员和船员注意,在到达采样点之前及整个采样作业过程中不得排出压舱水和生活污水。我们的经验是,当我们将科学计划和船只沾污问题的详情加以说明之后,便获得了调查船上官员和船员的良好合作。

然而,重要的是须得到供以后分析用的可能沾污的样品,如润滑油、船舶燃料油及涂料等的分析。这样做可对潜在沾污物中烃的组成与从样品中分离出的烃的组成进行比较。“国际海洋调查十年规划”(IDOE)的基线研究期间所使用的采样方法业已出版^[39]。

现在,让我们以取样过程中所遇到的一些问题的两个例子来检查一下浮游生物及海水取样问题。用于获取浮游生物的拖网方法往往将水中的沥青块也采集上来。这样,除非将样品经显微镜严格检验证实样品中只有浮游生物,否则浮游生物样品的分析只能认为是悬浮物分析。此外,Harvey等人^[40]还报道过一个拖网问题,他们发现在拖网取样时,拖网能吸附水中的烃。

Gordon和Keizer^[41]报道过,12和30升的尼斯金(Niskin)瓶吸附海水样品中荧光化合物(看来主要是芳香烃)、随后又解吸进入后来的海水样品中的问题。他们推荐一种采取表层水用的自由浮动采样器和采取指定深度用的采样装置,如Blumer瓶^[42]。作者之一(Farrington)曾使用过Blumer瓶,发现目前的设计在采取深度大于2000米处的水样时,有可能过载,进而使样品沾污。

使用Grice等人^[39]介绍的方法,可成功地采取5000米深的沉积物和生物样品。

1.6 分析原理与方法

1.6.1 空白或对照

周期性地进行无样品的萃取及分析过程的全部操作,以确定由溶剂、试剂及实验室空气造成的沾污远远小于被测定样品本身的浓度,这一点甚为重要。对照样品应与样品在同一地点分析。例如,如果分析是在海上进行的,那么对照样品也不得在岸上的实验室内进行。

1.6.2 互相校准

海洋样品中的烃已经在不同的实验室中用不同的萃取方法及分析方法进行了分析,可能将来仍要这样做。为了得到烃在海洋环境中的分布前后一致的看法,必须假定实验室间

及各种方法之间的精密度和准确度是可比较的，其测定结果是可综合的。重要的是分析人员要互相校准他们的采样及分析方法，如果可能还要采用共同的方法。这一点我们无论怎样强调也不过分。

远在我们能测定之前，就由参加“国际海洋调查十年规划”中的烃分析实验室主持进行了唯一的海洋样品烃类物质分析相互校准工作^[44-46]。

1.6.3 海洋样品中石油烃分析的一般原理

具体采用何种分析技术取决于提出的问题。如果分析人员在检测海水中石油烃时，仅仅限于了解海水中的总有机碳浓度是否过量，可进行总有机碳分析。甚至有无可见光泽存在皆可进行。另一方面，如果分析人员对海水浓度在 10^{-6} 克/克时能影响海洋生物化学药物反应的特定芳香烃感兴趣，那么就需要彻底的萃取及分离过程，同时还要精心地使用完善的仪器分析。大多数分析要回答的问题是在这两个极端之间。我们的注意力主要集中于石油烃浓度大于 10^{-6} 克/克湿重生物体及沉积物和 10^{-6} 克/升海水的场合。

经常进行的程序是从海洋样品中萃取全部类脂化合物或部分类脂化合物。然后，以化学处理或(和)液-固色谱法由类脂化合物中分离出烃。烃类物质可分作几部分分离出来，或将其继续以液相色谱法或仪器分离法分离成各种类型，如烷烃和环烷烃、烯烃和环烯烃以及芳烃。然后用分光光度计、分析天平或气相色谱仪检测器进行定量测定。总的分析流程由图1.1所示。

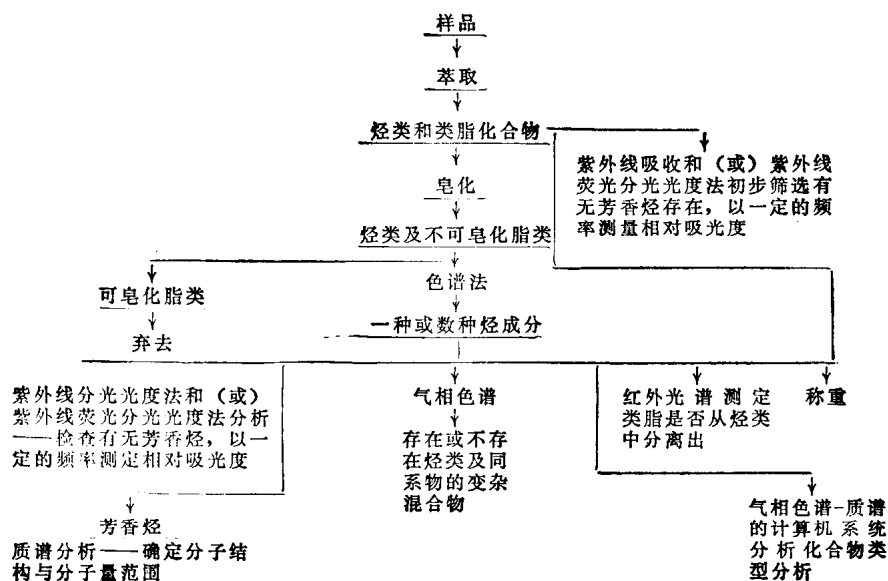


图1.1 海洋样品中烃类分离流程图

1.6.4 海水样品的萃取

水样

水样在萃取之前往往未曾过滤。从海水中分离颗粒物质存在一些问题。所用的过滤介

质事前应彻底检查,以便确定它在除去颗粒物质时不会吸附海水中的烃。分离之后,颗粒物质可按沉积物及生物体分析所用的按比例缩小法进行分析。如果进行更精密的鉴定,则没有更多的经验。

已被用于从海水及油膜中萃取类脂物加烃类的溶剂有 CH_2Cl_2 , CCl_4 , $n\text{C}_6\text{H}_{14}$, $n\text{C}_5\text{H}_{12}$, 氟利昂 113 及经稳定后的 CHCl_3 ^[47, 48-59]。在一只大型分液漏斗中使用若干份溶剂,依次进行海水样品的萃取操作,也可使用连续的液-液萃取法。已使用 XAD-2^[60] 和 聚氨脂泡沫两种填料^[61, 62]从海水中分离多氯联苯、DDT 及其代谢产物,当然,它们也能用于分离别的非含氯烃类。

Wasik 和 Boyd^[63]报道了一种尚处于发展阶段的新颖的海水烃类物质萃取法,用的是电解溶出槽法。

生物体

有人已介绍过有机溶剂萃取(通常用索格利特萃取器或均化器法)^[64-74]。Connel^[75]用二乙醚萃取鱼样品,然后用蒸汽蒸馏萃取液,得到挥发成分(在我们所引用的情况下得到煤油)。Ackman^[76]使用蒸汽蒸馏,分析鱼体中燃料油烃类。有的分析者主张在 KOH 醇溶液中消解样品,然后将烃分类,将不可皂化脂类溶于非极性溶剂(如乙烷)。美国国家标准局的工作人员^[77]正在研究一种分析液上气体*中由生物挥发出来的烃类分析方法,在最近几年内可能发展到足以供监测计划应用的程度。

Farrington 和 Medeiros^[38]作过三种萃取方法比较。它们所给出的烷烃和环烷烃的回收率与含有 2 及 3 环芳烃的烃分量,事实上是相同的。索格利特萃取法比另外两种方法——碱性消解和维尔提斯(Virtis)均化器 Na_2SO_4 均化法的效率略高一些。后者是以蛤均浆进行试验的。据 Farrington 和 Medeiros 的描述,两种方法的操作程序如下:

维尔提斯萃取法:将 15 克蛤均浆、100 克 Na_2SO_4 及 150 毫升正戊烷加入 200 毫升维尔提斯烧瓶。先以玻璃棒将瓶内材料搅拌混合,然后用维尔提斯均化器高速混合准确 2 分钟。将戊烷萃取液倒入一盛有 100 克 Na_2SO_4 的吸附柱,使其流经吸附柱进入一吸附烧瓶。在烧瓶内的全部材料均倾入 Na_2SO_4 吸附柱之前,将组织液用此法萃取两次以上。用正戊烷洗脱吸附柱,直到洗脱液清澈透明无色为止。通常要用 200 毫升正戊烷。

如果被萃取的样品为 50—60 克时,需要以每次 150 毫升正戊烷进行五次维尔提斯操作,萃取以重量对重量计与上述相同数量的烃。

索克利特(Soxhlet)萃取法:将 15 克蛤均浆直接加入经预先萃取的索克利特杯中。用 300 毫升甲醇-苯(1:1)萃取均浆 24 小时。将萃取液倾出并保留之,加入新鲜溶剂,继续萃取 24 小时。将萃取液合并,将类脂物分离成正戊烷。如果使用 50 克样品时,在大型索格利特萃取器中以每次 600 毫升溶剂萃取两次。

消解萃取:将含有 50 克蛤均浆、容积为 75 毫升或 150 毫升的 6.7% KOH 甲醇溶液回流蒸馏一小时。消解法与上述两种方法不同,可一步完成消解及类脂化合物皂化两种作用。然后将不可皂化类脂物分离成正戊烷。该步骤因有严重的皂化问题而十分复杂。此问题可用

* 原文为 headspace, 指样品瓶中未充水的上部空间气体。——译者注

水重复洗涤并用正戊烷回萃洗涤物加以克服。

维尔提斯和索格利特法得到的萃取物,用250毫升0.4N KOH甲醇水溶液(3:1)回流蒸馏24小时,进行皂化。不可皂化类脂物由水-甲醇溶液分离成戊烷。其后的分析程序将在下一节叙述。

沉积物

萃取生物体的操作程序,通常只需经少量修改便可用于沉积物样品的萃取。有机溶剂萃取通常借助索格利特萃取器、超声波或球磨机进行^[72,77-88]。Farrington和Tripp^[87]曾作过关于索格利特萃取和碱性消解法的比较。两种方法给出的烷烃和环烷烃与2—3环芳香烃的浓度,事实上是相同的。Farrington和Tripp所用的方法如下:

索格利特萃取:称取约100克(湿重)沉积物,加入一单层纸的萃取筒,用苯-甲醇(1:1)索格利特萃取24小时。在此过程末尾,将萃取液移入一储存烧杯,继续以新鲜溶剂萃取样品。此萃取过程要持续到第三天,再用新鲜溶剂继续萃取。

然后将合并到一起的苯-甲醇萃取液在分液漏斗中重新萃取,除去水和某些更加极化的化合物。操作程序如下:将合并的萃取液与酸性NaCl饱和溶液一起摇荡,并且每次以新鲜戊烷与盐溶液萃取两次以上。合并戊烷萃取液,用新鲜盐溶液反洗,并在Na₂SO₄上干燥15至20小时。原萃取液的全部水相部分都弃去。

将全部可萃取的类脂物干溶液进行减压蒸发(注意不要加热)。压力降为5托时,要迅速移出样品。在分析天平上直接称重萃取物。

用0.5N KOH的甲醇-苯(1:1)溶液加25%的水,回流蒸馏全部可萃取的类脂物使之皂化。用碱水解以除去脂肪酸、蜡脂、甘油三酸酯等,这些都是全部类脂萃取物的一部分。重要的是在水解过程中要加入25%的水,以防止可能存在于酯中的酯基转化作用。水解后样品经冷却,按以上所述方法用盐和戊烷萃取。将戊烷萃取液蒸发,残留物再次称重。

用活化铜柱除去不可皂化类脂物萃取液中有干扰作用的元素硫。样品通过铜柱后,用三倍于柱体积的戊烷-苯洗脱。将溶剂再次蒸发,按上述方法进行样品称重。

碱性消解法:第二种萃取技术是将沉积物样品直接进行碱性水解。按照Farrington和Quinn^[88]的操作程序,将50克河口沉积物用苯和0.5KOH甲醇溶液回流蒸馏三小时。冷却之后,将溶剂进行真空抽滤处理,用甲醇和1NHCl摇荡留下的沉积物。这种混合物也经过滤,然后用甲醇及戊烷依次在过滤介质上洗涤残留物。合并滤液,用戊烷萃取两次。然后将戊烷合并,用蒸馏水回洗,在Na₂SO₄上干燥。溶剂蒸发之后,称重样品,然后按上述讨论过的方法进行脱硫处理(用Farrington和Tripp法)。

皂化作用

用以上所述方法得到的大多数类脂萃取物中有脂肪酸酯(如蜡及甘油酯)。酯往往干扰烯烃和芳香烃的分离。皂化作用将酯破坏成易于除去的脂肪酸盐和醇。皂化作用的一个重要考虑是避免现有的酯发生酯基转移,而成为甲酯或乙酯。皂化作用完成的标志是,经皂化后的物质中不再存在酯的红外光谱羰基吸收带。

1.6.5 从类脂物中分离烃类物质

从以上讨论过的各种类脂共萃物中可以看出,有许多分离烃的方法。薄层色谱和柱状色谱曾单独或共同成功地从萃取物中分离烃^[21-23,25-34,37-38,44-47,50-52,58-59,64-74,78-87],高压液相色谱(HPLC)是一种有用的技术,经过进一步研究和试验之后,它将被广泛采纳。Hites和Biemann^[68]曾成功地用于按环数分离芳香烃。Karger等人^[89]曾用2,4,7-三硝基芴酮浸渍的Corasil I充填的高压液相色谱柱分离多环芳烃同系物。Miles等人^[90]曾用高压液相色谱分析海洋生物体内芳香烃。

Giger和Blumer^[91]曾介绍一种分离多环芳烃(PAHs)的方法,使用Sephadex LH-200填料从烷烃-烯烃和其他类脂物中分离芳香烃;然后,将三硝基芴酮负电荷传递络合和吸附色谱法络合,得到按环分离的多环芳烃成分。

1.6.6 分离出的烃的分析

我们假定读者对所介绍的仪器分析原理与应用已有充分了解。我们对每种方法的讨论将有助于达到在含有相当或较高水平生物合成烃的情况下选用这些技术检测石油烃的目的。

分析天平

可以使用标准分析天平来完成用色谱技术分离出的总烃类的定量测定,条件是溶剂蒸发后需有足够的物质供称量之用。用Cahn光电天平或灵敏度类似的天平可测出少到 10×10^{-6} 克的烃,方法是在天平称量盘中放上一份烃的挥发溶剂(如正戊烷、正己烷或二硫化碳)溶液,并使溶液蒸发,然后称量留在盘内的烃。可得到相对标准偏差为 $\pm 10\%$ (1σ)的精密度。

这种称量方法的缺点是损失挥发成分,这些挥发成分可以包括直到正十四烷的烃。第二个缺点是,它把所有石油烃和生物来源烃集中在一起测量。当然,如果从已消除油溢的控制海域获得的蛤,测出烃的浓度为10微克/克(湿重),而从溢油海域获得的蛤测出烃的浓度为100微克/克(湿重),那么就可较有把握地怀疑其中90微克/克(湿重)是来源于石油。Farrington和Medeiros^[88]报道,他们曾分析过添加和未添加2号燃料油的蛤均浆,并讨论了用Cahn光电天平称量分离出来的烃进行简单定量分析的应用和优点。

红外线光谱

生物来源烃和石油烃的吸收频率是重叠的或是相同的。但是,在波长长的区域芳香烃可能是个例外。因此,在有生物烃存在时红外光谱对检测少量石油烃是有一定用处的。

用上述各种分离技术分离出的烃,可用红外光谱法^[68]进行定量测定。将烃溶解于适当的溶剂(如 CCl_4)中,在适当的波长下测量吸光度。这种测量方法与需将溶剂蒸发掉的分析天平法比较起来,其优点是最大限度地减少了挥发成分的损失。所要求的全部样品处理过程是溶剂置换和浓缩缩小体积(但不是到干燥)^[58]。

紫外线吸收及紫外荧光光谱

紫外分析技术用于检测芳香烃的存在。许多作者^[41,48,49,58,57等]已介绍过用紫外线吸收

或紫外线荧光法检测石油污染的情况。在最近的一次会议上^[11]推荐用紫外荧光技术对海水萃取物进行初步筛选。最近,已有用荧光轮廓图法(fluorescence contour diagrams)分析沉积物中石油烃的报道^[48]。

要适当地注意可能有生物源或其他天然芳香烃的存在,或者有其他化合物的存在。分析人员还需测量荧光发射的淬灭作用,适当地调整测量过程。

该法的优点是通过对样品快速扫描,可测出海洋样品中石油芳香烃浓度最接近的上限。

该法也有几个缺点。它不大能表明芳香烃混合物的复杂性。由于使用任意标准物绘制发射强度与烃含量关系图,导致了结果的近似性,这就妨碍了混合芳香烃的定量分析。如果已知样品中某些石油芳香烃混合物的油来源,就会做到较精确的测定。但是,这个测量结果不能表示样品中烷烃与环烷烃的含量。

紫外吸收测定的另一个缺点是,强结合生物源烯烃的吸收谱和芳香烃的吸收谱可能重合。将稀烃选择氢化可除去这些干扰。但是要小心控制所用条件和试剂,以免将芳香烃也全部或部分氢化。

色谱分离物的紫外和紫外荧光两种扫描都可用于含有芳香烃或环状芳烃成分的测定。

气相色谱法

我们发现,在检测石油污染时气相色谱法可用于筛选烃类物质。具有各种填充物、如 SCOT(一种涂了载体的开口管柱,由Perkin-Elmer 公司制)、PLOT(多孔层开口管柱)以及管壁涂覆柱的程序升温气相色谱仪已用于烃的分析^[21-23,25-34,37,38,44-47,54,59,63-68,70-72,74-87]。在进行氢化作用前后,通过共同注入权威性标准样或测定气相色谱图上色谱峰的 Kovats 保留系数,试行鉴别可辨认的烃类。

高的和中的分辨率色谱柱上石油烃气相色谱图的特征之一是有不可分辨的复杂混合讯号,这是由于从气相色谱柱上洗脱时共同洗脱或重迭洗脱的数百至数千种化合物引起的。随着气相色谱效率的提高,可辨认色谱峰的数目也增多。但是,在进行燃料油和原油分析时,在用高效率管壁涂覆色谱柱得到的气相色谱图上仍然有不可分辨的复杂烃混合物。

气相色谱法也能用于样品中烃的定量分析。将已知成分的样品注入气相色谱仪,在同样条件下将已知量标准样注入气相色谱仪,比较这两个样品的检测器反应。另外,在萃取时可将已知量的烃加到样品中作为内部标准。在一些参考文献中^[44-48,72,78]可找到实际的定量分析方法和更详细的介绍。

与红外线、紫外线和紫外荧光法相比,气相色谱法提供的关于样品分子量范围和烃类混合物组成情况更为详尽。除此之外,还有可能试验性地鉴别可辨认和半可辨认化合物。

质谱和气相色谱-质谱联用(GC-MS)

有人已用气相色谱-质谱联用法和单独使用质谱法测定由生物体、海水和沉积物中分离出来的烃类物质^[21,28,29-31,34,37,53,54,58-68,70,74,84-86,90,91]。该法是目前对芳香烃分析极其有效的方法。Giger 和 Blumer^[61]与 Blumer 和 Youngblood^[37]曾报告在质谱仪离子源中引入试样蒸馏,测母体芳香烃。他们研究了母体芳香烃和烷基化同系物的相对分布及它们由一