

环境污染与微生物净化

中国科学院环境化学研究所资料室

X5
D1

环境污染与微生物净化

R. K. Dart

R. J. Stretton

著

吴 锦 宇振东

魏爱雪 杨俊民

译

吴 锦 校



一九八五年一月一九日



ZL112383

X5
D1

280182

R1
190

译 者 的 话

微生物在环境污染的净化以及废弃物资源化（资源再循环）方面发挥着越来越重要的作用。尤其是在当今人类社会中流通着大量新的化学物质，例如DDT一类有机氯农药与PCB等物质，一般很难用化学的方法净化而不得不借助于各种微生物的酶的作用使其降解。

然而，微生物除具有环境污染的净化作用外，还有不利的负作用，即，某些微生物的存在本身就是污染物，或由于微生物的存在而引起污染，众所熟知，食品因霉繁殖，被污染而不适于食用；又如无机汞在类咕啉或 B_{12} 的存在下，由于微生物代谢而变成剧毒的甲基汞等，就是这种负作用的具体事例。因此，从事环境的科技人员与管理工作者都应对微生物正负两个侧面的作用有所理解才能充分发挥微生物在环境污染净化过程的有利作用而防止其有害的负作用。

本书内容极为丰富，共分11章，具体介绍：来自微生物的污染物质；空气污染与微生物；来自水系病原体的危害；水的检验；污水处理；水的灭菌与循环使用；富营养化；热污染；硫的循环与废物回收；油污染及生物降解。

本书不仅阐述的课题极为广泛而且理论联系实际；既有废水处理，水体检查等的具体应用章节，也有诸如农药降解现在尚处于理论阶段的遗传原理部分。论述精辟，深入浅出，读起来引人入胜，堪称环科丛书中的名著。本书可供环保科技人员，管理工作，大专院校师生参考。限于译者水平，书中难免有误译，倘蒙广大读者给予指正，实属幸甚。

吴 锦

1982.12.22

序

本书是为了阐述微生物在环境污染防治方面的应用以及微生物重要的资源再循环和再生方面如何利用的问题。

微生物对人类及人类活动起着有利的和不利的两种作用。有的微生物本身就是污染物质，引起疾病，也有的微生物在大量繁殖时引起环境污染。工程技术人员在从事生产的很多工程中最好要具备微生物的知识，因为这可以充分应用微生物潜在的有利因素而避免其相反的不利影响。在某种情况下，工程技术人员由于缺乏微生物学的知识，因而不能直接地认识到他们设计的工程意义，这是因为我们观察的重点是放在微生物学而不是工程学的缘故。

由于不少的工程技术人员对微生物领域是不熟悉的，所以书中每章都把原始文献作了介绍，并且每一章都是独立地进行论述，因此，难免稍有重复之处，但是著者尽量把它减少到最小的范围。

本书论述的主题比较广泛，既包括废水处理的实际应用，也有当前还主要属于理论方面，诸如杀虫剂降解的遗传考察等。

最近来自新合成物质的新型污染是起因于不能在自然的反应中降解，例如合成洗涤剂 and 氯代烃。若对微生物的生化降解能力有所了解时，就会有助于生产某些生物能降解而高效的直链烷烃洗涤剂以代替不为生物降解的支链化合物。

有了关于疾病传播方式的知识即可使公共卫生及卫生学有所发展。根据统计，英国人的平均寿命自1800年以来增加了两倍。可是这也意味着在其它方面的损失。因为人口城市化的增加需要对人的粪便进行处理，结果使大量的铁与钙流入到河海中，给土壤带来了损失。

无论如何，如果能最大限度地发挥微生物的生化降解能力时，往往可变废为宝，例如把纸转化为糖，再用酵母发酵成乙醇。同样，石油废弃物可用来生产酵母，作为家畜饲料的单细胞蛋白来利用。我们试图运用那些有可能性的新思想，尽管这种新思想还处于理论考察阶段。

谢 辞

我们谨向对本书进行审阅并对最后将给予校对的Susan Dart夫人致谢。同时还向为本书提供插图以及绘制某些表格的John Brennan先生表示谢意。

R. K. Dart
R. J. Stretton

目 录



译者的话	1
序	2
一、来自微生物的污染物质	(1)
金属的代谢	(1)
氮化合物的代谢	(5)
硫化合物的代谢	(8)
简单的碳化合物的形成	(9)
毒枝菌素的生成	(10)
细菌毒素的形成	(14)
二、空气污染与微生物	(17)
空气污染物对微生物的影响	(17)
空气污染物质的微生物	(19)
来自废水处理过程的气溶胶	(22)
三、来自水系病原体的危害	(30)
杆菌	(30)
病毒	(36)
原生动物	(37)
寄生虫	(38)
四、水的检验	(42)
水的采样	(42)
细菌的采样	(43)
供水源细菌检验用的采样频率	(43)
水质的细菌检验	(44)
平板计数	(44)
微生物中的大肠菌群的测定	(45)
大肠菌群的检定试验	(46)
大肠菌群鉴别检查	(47)
对粪便的链球菌的试验	(51)
水和污水试验的膜过滤技术	(52)
水中的病原菌	(54)
水中的非病原性有害微生物	(54)

细菌学的标准	(55)
游泳池的菌学管理	(56)
迅速的细菌检出技术	(56)
病毒	(57)
其他的污染指标	(59)
需氧试验	(59)
生化需氧量 (BOD)	(59)
亚甲兰稳定度试验	(60)
化学耗氧量 (COD)	(60)
高锰酸值	(60)
药物的微生物学试验	(61)
五、污水处理	(68)
活性污泥法	(70)
氧化沟	(73)
生物膜法 (撒水滤床)	(74)
回转圆盘式生物接触法	(74)
氧化塘	(75)
土壤处理	(75)
污泥处理	(75)
沿岸城市的废水处理	(80)
腐败槽与污水池 (粪坑)	(81)
废水处理设备流出物的深度处理	(81)
有机废水在生产上的利用	(82)
六、水的灭菌和循环使用	(85)
水的灭菌	(85)
水的循环使用	(86)
七、富营养化	(90)
八、热污染	(99)
九、硫的循环和废物回收	(103)
硫的循环	(103)
硫酸盐还原细菌	(103)
硫氧化细菌	(104)
酸性矿山排水	(105)
微生物采矿	(106)
电厂灰分的利用	(107)
十、油污染	(108)
十一、生物降解	(116)

芳香族化合物的降解.....	(116)
杂环和脂环化合物的降解.....	(123)
合成洗涤剂.....	(124)
杀虫剂.....	(125)

一、来自微生物的污染物质

在科学技术发达的国家里，水系的污染，几乎没有病原细菌、病毒、原生虫及后生虫等潜在性的污染，但是却受到有害的化学物质的污染。尽管如此，微生物仍然会造成中等程度或严重的污染，并且这些污染往往来自自养型或他养型微生物在生长繁殖中所产生的有害或有毒的代谢产物。化学污染物的生成直接影响水质或者使土壤、大气的条件发生变化。同样，人类的食物或家畜的饲料也会受到毒性微生物代谢产物的污染而不适于食用或消费。

金 属 的 代 谢

1) 汞

生产汞的主要原料是辰砂(硫化汞)，把这种原料简单地加热或蒸馏就可以得到适于各种用途的纯汞。天然的海水中也含有汞。太平洋海水中的汞含量为 $0.1 \sim 0.27$ 微克/升，随着深度的增加，其浓度也随之略有增加。在海水中，汞以络合阴离子 HgCl_2^{2-} 的状态存在，而在底泥中则与清水不同，汞是不能以这种状态聚积的。有的报告指出英国苏伦特运河中的汞含量为 $0.01 \sim 0.02$ 微克/升。

有关未受污染的水中汞含量的资料现在虽然还没看到，可是来自岩石风化的汞一般是低于 0.1 微克/升(有汞矿藏的地区除外)。河水中汞的含量有时达到 $0.01 \sim 1.4$ 微克/升，废水中的汞在 $0.07 \sim 2.2$ 微克/升的范围，污染废水约含汞 $0.2 \sim 1.3$ 微克/升，而废水污泥中的汞则为 $0.03 \sim 0.75$ 微克/升(干重)。使用清水试样测得的汞含量并不能真的作为汞污染的准确标志，因为富积在底泥中的汞很多年仍然可被水生生物所摄取。

猫、狗和兔子每天摄取 $0.4 \sim 1.0$ 毫克汞/公斤(体重)，就出现明显的神经错乱。

氯碱生产工厂主要使用汞作电极和电气设备，所以生产过程的排水中的汞可以进到地表水中。氯乙烯和脲烷塑料的生产也使用汞。纸浆生产和造纸使用大量的苯基硝酸汞，它粘附在粒子上随着废水排出并在池塘中沉积。圣克利河系20年内由工业生产方面承收了约20,000磅的汞。汞的化合物也应用在涂料及农药和杀虫剂的生产方面。化石燃料燃烧能引起大气的汞污染，而当雨水把大气中的汞和甲基汞冲洗到地面也会造成地表水的污染。

汞对于环境的污染作用是由日本水俣湾发生了水俣病才被认识到的。从1953—1966年期间，该地区渔民由于吃了被氯乙烯工厂排水污染的鱼和贝类，造成116人严重中毒，其中43人死亡。日本新潟县由于氯乙烯生产也造成了同样的悲剧。在吃了受污染的鱼的

居民中有120人中毒和5人死亡。瑞典于60年代中期，因工业废水中含有无机汞化合物或苯基汞形态的汞，并在某一湖泊中的鱼体以甲基汞的形态富集浓缩，浓度很高，因此瑞典政府禁止出售该湖的鱼类。另外，瑞典由于使用甲基汞双胍胺作杀虫剂，从而造成鸟类的死亡和减少。

经过化验，证明鱼体中的汞主要是甲基汞的形态，并且还发现湖泊的有机沉积物中有某种未鉴定的微生物能使汞甲基化。汞经过这样甲基化过程后生成单或双甲基汞；生物甲基化速度同底泥中的微生物生化活性有相关关系。关于甲基化的机制，目前虽有几种假说，但是尚未搞清楚。用甲烷杆菌的细胞浸出液，以甲基钴胺素作为甲基的赋与体，在ATP和适当的还原剂的存在下进行实验，结果表明即使没有活细胞存在也能引起非酶的甲基化。Wood氏指出在好气和厌气的条件下，按下列途径可使汞甲基化。

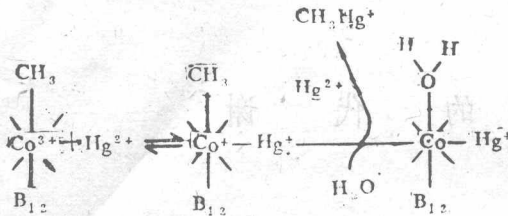


图1.1在非酶条件下，甲基钴胺素引起的汞甲基化反应（好气状态）

甲基钴胺素是甲基的赋与体，不论在好气性或厌气性的条件下，甲基化反应几乎都是迅速而定量地进行。然而，实验结果表明，除非添加其它甲基化金属化合物（例如甲基锡），否则在自然界，甲基汞的合成仍然需要借助于微生物的作用。从鱼体粘液分离出来的杆菌及从土壤中分离出来的极毛杆菌属在好气性条件下有使汞进行甲基化的作用。耐汞性强的粗糙脉孢菌变异株在好气性条件下，当存在着过剩的半胱氨酸和高半胱氨酸时，也能使汞甲基化并且这种甲基化很可能是氨基酸之一的脯氨酸异常的合成。在好气性条件下，当把氯化汞添加在五种细菌和三种真菌的培养液时，也有甲基化的反应发生。

土壤在厌气性状态下，也能发生无机汞甲基化的微生物转化反应。例如匙梭菌在半胱氨酸盐及 B_{12} 的存在下，能大量地使无机汞进行甲基化。这样形成的甲基汞又被一种耐汞性强的极毛杆菌所分解。

在好气性或厌气条件下，尽管微生物都被证明是具有使汞甲基化的能力，但是仍然很难从这些观察中判断其生态学上的重要性，这是因为在大自然中，甲基化钴胺素是不稳定的缘故。另外，甲基化的转变作用在生物体内能被细胞蛋白及硫醇类所抑制。厌气性的甲基化也很可能没有重大的生态学意义，因为在自然界如果没有硫化物的同时存

在非酶的条件下，汞在甲基钴胺素的作用下设想甲基化的反应如图1.1所示。

在乙酸甲基钴胺脂合成酶系中，很可能是在厌气条件下引起汞的甲基化。汞在中性水溶液中，非生物的化学反应也能进行甲基化。在这个过程中甲基钴胺素

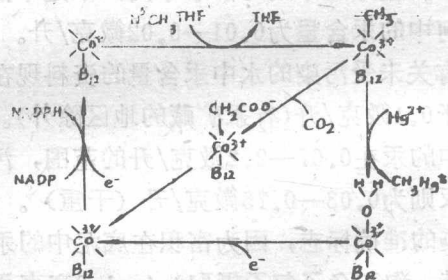


图1.2在乙酸甲基钴胺脂合成体系中，汞的厌氧甲基化机理（THF = 四氢叶酸辅酶）

在，汞是很难存在的，所以，汞很可能是形成了硫化汞。这也说明在实验中厌气性底泥为什么不存在甲基汞的原因。微生物降解甲基汞的作用也使得实验复杂化。

用汞离子处理厌气性沉降物（底泥）时，使元素汞释放出来。由湖泊底泥中分离出4种杆菌能把甲基汞阳离子转换成甲烷，还有埃氏大肠杆菌能把 HgCl_2 转变成元素汞。用耐汞性的极毛杆菌可以把苯基醋酸汞降解，生成元素汞的蒸汽和苯。

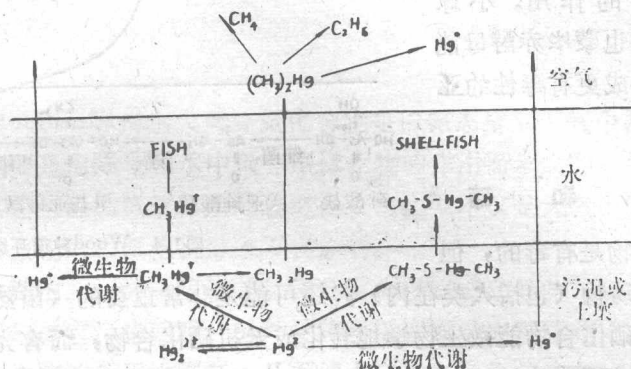


图1.3 汞的循环 (Wood)

Hamdy及Noyen氏指出嗜气细菌的一个菌株能耐1200微克 Hg^{2+} /毫升，并能由氯化汞生成甲基汞，但不能形成挥发性元素汞。如果在培养液内存在着DL—高半胱氨酸时 (DL— Homocysteine)，则甲基汞的生成量减少。甲基汞的生成被看成是一种解毒的机理。

2) 砷

砷对于人类和动物的中枢神经系统的毒性作用很强，对于高等植物及某些低等生物体都呈有毒作用。可以说砷作为毒品的历史是悠久的。三价无机砷离子 (3^+) 较五价砷 (5^+) 的毒性更强，挥发性三甲基砷 (CH_3)₃As对于人类也有毒。饮用含0.2ppm砷的水，有时会中毒，但美国则推荐含0.01ppm砷的饮用水并且规定其最高含量为0.05ppm。

亚砷酸盐仍然用于控制水生植物并且用有机砷作除草剂，1960年以前，砷酸铅和砷酸钙曾普遍地用作杀虫剂。Pattison指出含磷的洗涤剂处方中约含70—80 ppm的砷，而用此种洗涤剂的洗涤水中含砷量可达到0.15ppm。

住在用含砷颜料纸裱墙的房间中，人往往中毒，根据这种情况可以看出砷化物的生物转换对人是有害的。

真菌的繁殖结果，生成挥发性三甲砷。Challenger指出短柄帚霉能把三价砷化合物转变成三甲砷。他在报告中指出生成三甲砷的途径。

很多种类的微生物能够从工业和农业的含砷污泥合成三甲砷。Braman及Foreback指出在绝大部分生物中都有甲基化的砷化合物。甲基砷的生物生成速度可能是很高的，能够抵消把烷基砷氧化成亚砷酸的反应。但是，亚砷酸可能是由甲基砷化合物生成的中间产物。

很多微生物具有转换砷的作用，例如青霉菌类能够从农药的单甲砷酯及二甲酯生成三甲砷。在土壤中，甲烷杆菌能把砷酸盐转变成二甲砷，并且脱硫细菌也可有生成三甲砷的作用。小球藻、小球菌及季也蒙毕赤酵母能够把砷酸盐还原成更有毒性的亚砷酸盐。

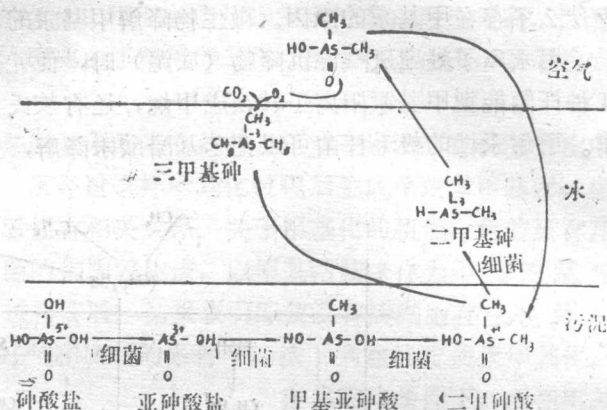
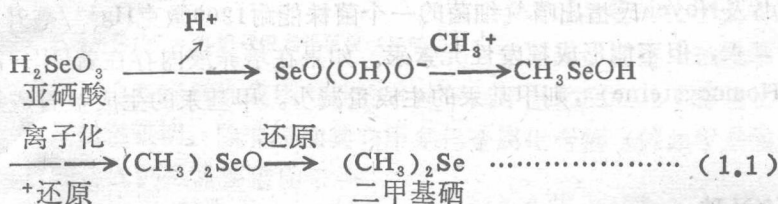


图1.4 Wood砷循环图

3) 硒 和 碲

有些硒化合物是有毒的，但是它对某些哺乳动物（包括人类在内），还可能是非常重要的（虽然它的安全范围是很狭窄的）。有机硒化合物能微生物学地转化成无机硒化合物，而有光化作用的紫细菌则把元素硒氧化成硒酸盐。

真菌引起这种甲基化的生化反应机理在本世纪初期就提出来了。



二甲基硒化物的生物合成对于动物即老鼠来说是硒化物解毒的一个主要代谢途径。碲也有毒，但不是动物所需要的痕量元素。亚碲化物较二个普通的阴离子更有毒！在各种不用青霉菌属存在的条件下，能引起甲基化碲，而其挥发性的代谢产物已被证实是二甲基化物，有关此种环境污染的现实意义还有待于观察，在自然生态系中尚不知微生物是如何转变这个元素的。

4) 铅

铅可被微生物甲基化而成为甲基铅 $(\text{CH}_3)_4\text{Pb}$ ，可是它在生态系的重要性尚未确立下来。

5) 烷烃转换作用

Nelson等用极毛杆菌使锡生成甲基锡化合物并且在他们最近的研究中发现，锡的甲基化与汞的甲基化同时发生。甲基汞的形成不一定是生物的直接甲基化，而可能是由生物形成的甲基锡化合物的一种烷转换作用。同样，硒化物的甲基化是由于水中分离出来的青霉菌株作用而引起的，并且加进去的碲化合物也能被甲基化，但这只有在硒的存在下才能发生甲基化反应。

一种金属在生态系之所以能呈显重大的毒性作用，该金属必须是经过代谢后较其原来的形态具有更易络合化的倾向。代谢的形态应当易溶于水和脂，而原来的化合物一般是只溶于水或脂。毒性状态一般表现在原子价的改变并且较原来的物质更易挥发。

氮化合物的代谢

1) 氨

Robinson和Robbins等指出大部分氮化合物是以氨态排到大气中并且几乎全都是来源于生物的，即主要是由陆地和水中他养型微生物的作用而形成的。生物学形成的氨其总量是比所有其它来源的氮氧化物的总量多8倍。氨不仅是大气中的污染物质，而且在地下生成的氨对植物的根系生长带来不良影响。

大气的氨能被湖泊、江河等吸收并且还会因为以氨或硝酸盐（脱氮作用）的形态在水的表面富积而引起其它污染问题，另外被藻类摄取而造成富营养化。因此，用氯净化水时，由于氨的存在氯的作用力降低，从而增大自来水净化的成本。Abeliovich及Azov曾经指出氨浓度为2.0mmol, pH为8时对于氧化塘的藻类是有毒性作用的。

当有机物在土壤中分解时生成氨。尿经过微生物的水解作用也能生成氨。氨的损失率取决于土壤的类型、气候条件、有机体的存在以及氮肥的施用等条件。

当把含氮有机物施于田间，被微生物降解后就会生成相当量的氨并且还会有挥发现象发生。特别是施用尿素更是如此，因为土壤有很多异养型微生物，所含的大量尿素酶很快把尿素分解，生成氨，而在碱性的条件就易发生挥发的现象。

Mac Rae及 Ancajas指出如果把尿素直接施在土壤表面时，氨就来不及与土壤相作用，从而造成氨的更大损失。这比把尿素施于地面下的损失大得多，可能以氨的形态逸出于大气而损失的量达到70%。

在畜牧业集中的地区，土壤中氮化合物的含量很高，较之远离的边缘地方会高达20倍左右。这是因为家畜的粪被分解，特别是尿，90%能变成氨并且在一周内挥发。Hutchinson及Viets指出远离畜牧场2公里的湖吸收大量的氨，提高氨的含量，大大超出藻类水华形成的需要。

在土中的植物残根被分解时也生成氨，废水及其它水中的有机物的硝酸盐被还原时同样会放出氨。

2) 硝酸盐

硝酸盐是土壤和水中有有机物在通气良好的环境下被分解而产生的。有机物质被作用、分解成铵态氮逸出。当有氧存在而pH又不太低时，硝化菌把铵离子氧化成硝酸盐。它被渗入的水所淋溶并带进最终成为饮料水的泉水或地表水。由于农业大量使用合成肥料、城区的扩大和工业中心的发展彼此相互因果，在局部地区增加大量可被微生物分解的氮化合物的量。某些地区饮水中硝酸盐含量上升到接近有毒的量级。1976年，东阿尔

如果水中的硝酸盐含量超过22ppm的水平，就有发生高铁血红蛋白血症的危险，这种高铁血红蛋白血症是一种婴儿（特别是不到六个月的婴儿）和家畜的疾病。在一个总数为2000人（多数是婴儿）的病例中，很多是致命的病，都和饮水被硝酸盐污染有关系。世界卫生组织推荐说人类的用水中硝酸态氮的含量不得超过10ppm。伊利诺依州从1945年以来就有规律地测定那些硝酸态氮含量超过0.3ppm的河川，发现这些河川注入的湖泊，硝酸态氮会超过10ppm。这个区域是和长期广泛使用化肥有关系。

硝酸盐污染也因为大量饲养家畜和家禽而发生。据估算, 30000头家畜生产的含氮废弃物相当于一个250,000人口城市所排放的垃圾, 而一个大家畜农场的粪水相当于25,000人产生的含氮垃圾。还没有(即使有也是很少)一种处理这样大量废弃物的比较经济的方法。Webber证明在这种环境下, 硝酸盐的负荷会高于50ppm。把废水污泥用于农田也可能造成硝酸盐污染。这种硝酸盐会同地下水一起迁移而污染饮料水源地。

亚硝酸盐是自养型微生物硝化作用的中间产物并且在微生物把硝酸根还原成氮的过程中产生的。因为亚硝酸盐的生成速度一般较之代谢速度低，所以一般是不会富集的。然而在个别情况下，这虽是不希望的，但是会富集的，

亚硝酸的存在对高等植物的生长也起抑制作用, Curtis指出鳄皮梨与柠檬科植物生长在亚硝酸盐5.0ppm, pH5.10ppm, pH5.5及20ppm, pH6.0的情况下会受到影响与损害。

$$\text{NO}_2^- \xrightleftharpoons[\text{OH}^-]{\text{H}^+} \text{HNO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons \text{NO}_2 + \text{NO} \dots\dots\dots (1.2)$$

$\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^- \rightleftharpoons \text{NO}_2 + \text{NO}_2^-$

潜在性的致突变物胍可能在自然水体中存在,田中指出在日本中部的一个湖,当这个湖水底部缺氧时,可以在湖的水体中检查出胍。

— 6 —

杆菌的休止细胞在供给氨时能生成60ppm的胍—氮。它们还可以从乙酰胺、谷酰胺或谷酸盐生成胍，但不能从甘氨酸或L—氨基乙醇形成胍。这个过程要求有机碳的存在并且铵被氧化成氧胍酸盐之前同一个有机化合物相结合，氧胍酸再被微生物分解成胍。当把醋酸盐或琥珀酸盐添加到下水、河川或者湖中时也会发生同样的结果。

5) 氮 氧 化 物

来自生物学的氮氧化物的毒性作用曾经被农民在用氮含量多的植物即燕麦生产饲料时看到的。在植物纤维进行发酵的初期，某些过剩的硝酸盐转化成 NO ，在暴露空气中，被氧化成毒性的 NO_2 和其它毒物，结果造成死亡。Wang和Burris报告说把玉米杆堆在地坑内，二氧化氮可达9% (V/V) 的量级，而在装玉米芯和糠壳等类纤维的地坑内， NO_2 会达到约47.2% (V/V)。植物体中的酶也可能起着细菌同样的生化反应作用。

6) 亚 硝 胺

这些化合物含量约达1 ppm时是有致癌、致畸和致突变性的。很多广泛使用的杀虫灭菌剂都是胺盐，经过亚硝化或微生物的转化能够形成引起这种反应的生成物。氮川醋酸（三级胺）在某些国家中曾在制造洗涤剂时生成，常常成吨地被排放到自然水系中，以后又被微生物转化成亚硝胺。

在人的肠道内如果有可利用的亚硝酸盐和硝酸盐存在时也能生成亚硝胺。Alam等指出如果硝酸盐和胍啉同胃肠液遇到一起就会生成亚硝胍啉。同样，Braunberg和Daily证明老鼠肠液能把亚硝酸盐和脯氨酸转化成为N—亚硝基脯氨酸。另外用氨基嘌呤或七亚甲亚胺和亚硝酸盐喂老鼠时会发生致命性的肿瘤。微生物是亚硝基化媒介一事尚未得到结论性证明，因为亚硝胺是在酸性、或中性、或微碱性条件下，才由硝酸盐生成的。某些微生物菌株对于促成亚硝胺转化，酸性条件可能是一种很重要的作用。

Hawksworth等从10株大肠杆菌中选取的5个菌株能在一种含硝酸盐介质、pH6—5的条件下，由二苯胺、二甲胺、胍啉等产生亚硝胺。同样分离出10%的芽孢杆菌菌株，12%杆菌属，40%肠小球菌和18% bifidobacteria的菌株会把二苯胺变成亚硝基盐（胺）。

Ayanaba等报告说用极毛杆菌和隐球菌的无细胞浸出液能由二苯胺与亚硝酸盐类合成N—亚硝基二苯胺。Mills等指出在38个培养中，只有旺盛生长的 *Pseudomonas stutzeri*（极毛杆菌的一个菌株）能从二甲胺和亚硝酸化合物形成二甲亚硝胺，而且这个微生物的煮沸的细胞也具有这种性质。这种反应也能由其他微生物的休止细胞以及大肠杆菌的细胞浸出液进行。

如果土壤中形成了亚硝胺，而且这种水流出并用于饮料水或养鱼，这倒是件重大的事故。

饮水中的硝酸盐问题从下面的事实显得十分重要，因为英国有一个城市自来水中的硝酸盐含量远远超过公共卫生标准的安全量，与另外一个自来水未受硝酸盐污染的城市相比，因胃癌死亡的人数男人高32%，女人高62%。这可能是由于硝酸盐引起的，也可

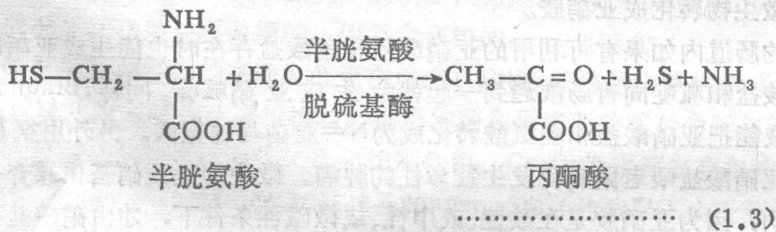
能是由于形成了亚硝酸。关于硝酸盐、亚硝酸和胃癌的关系曾经在哥伦比亚和伊利诺伊斯被研究过。

硫 化 合 物 的 代 谢

1) 硫 化 氢

Eriksson指出由于陆地有机物的分解每年能生成 11.2×10^7 吨的硫化氢并排放到大气中。而Marchesani等提出在美国每1000平方英里每天由于自然来源而释放0.07吨的硫化氢。Grey等指出在盐湖附近大气中的硫磺来源除附近工厂排放外，主要来自湖和附近的河底沼泽的微生物群落。

来自微生物作用的硫化氢有二个途径：硫酸盐被脱硫细菌及其近缘的细菌还原或有机物分解。还原硫酸盐的脱硫菌在底泥、沼泽和排水不良的土壤中普遍存在。这种菌类除吸收硫酸盐外再也不能利用其他物质，并且在有少许氧的存在及低pH的条件下这种菌就无能为力。许多微生物能分解有机化合物并释放出硫化氢，这是被用作鉴定微生物的实验方法之一。这个反应会在好气性的、厌气性的、亲湿性的及亲热性的杆菌、放线菌及真菌中发生并且可用下式表示。



硫化氢在土壤中一般生成很慢，然而如果存在有机物时，则生成速度显著地增加。生成的大部分硫化物在土壤中以硫化铁的状态沉淀而且只有在土壤中缺铁或其他阳离子把它变成硫化物沉淀时，才对植物或动物发生影响，当有硫酸盐存在时，硫化物的生成速率增加而环境也就变成厌气状态。

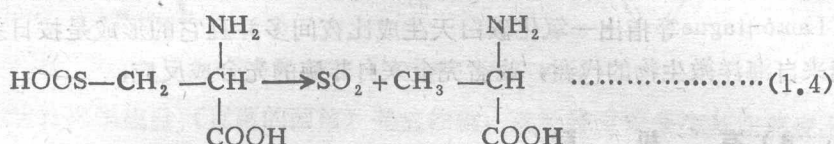
硫化氢与氰化氢有同等程度的毒性，并且水中的浓度达0.1 ppm时就会影响孵化的鱼苗，影响鱼苗的生长和残存的鱼卵，因为鱼苗和鱼卵位于底泥与水的界面上，所以上述现象常常被看到。同样，在洪水地区，线虫的量级的降低可能与硫化氢的量级有相关关系。高等植物对于硫化氢也很敏感，例如柠檬根系只能耐2—3 ppm的硫化氢。

另外，硫化氢是很呛人的，气味的阈值在0.13~1.0 ppm。动物垃圾堆和腐烂植物附近的难闻气味与此有关。离家畜(禽)排泄物发酵池1700米远的旅游旅馆因此遇到很大的麻烦，大气中的 H_2S 的浓度达0.36 ppm。英国由于一个废砖厂的厌气性条件也遇到类似不快的事情。石膏粘土坑注满了水，离开1000米远的地方，硫化氢达到可检的量级，并且直到这里用火力发电厂的垃圾填满以后，不快的气味仍然很强烈(根据未发表过的观察材料)。

硫酸盐除直接侵蚀混凝土构件外,由于还原性细菌或有机物分解而形成硫化氢,所以间接地也可给下水道造成污染。这种形式的影响只有当它的浓度高于污水的水平,硫化氢形成硫酸时才引起腐蚀性的危害。当废水处于厌气状态,下水浓度的梯度不大,污水通气性很差以及有有机泥浆沉淀堆积时,才发生上述反应。在液体被较大搅动情况下发生的极少量硫化氢有可能释放出来,并且在其附近会出现腐蚀现象。

2) 二氧化硫及硫化羰

微生物除硫化氢外还能生成挥发性的硫化物。有人证明,在生物体内发生二氧化硫并且释放于体外。在土壤中,半胱氨酸能转化成硫酸盐并且形成胱氨酸二甲砷和半胱氨酸亚砷酸,而且半胱氨酸亚砷酸在二氧化硫的生成上是个关键,即:



这种因酶分解而生成二氧化硫的反应是由粗糙脉孢霉、埃氏大肠杆菌及 *Algicalignes faecalis* 引起的。

硫化羰 ($\text{S}=\text{C}=\text{O}$) 对于真菌和哺乳动物中枢神经呈毒性,并且这是在家畜粪便被细菌进行厌气性分解时生成的。在土壤中由杀虫剂一乙烯双氨荒酸二钠盐也能生成。

3) 有机硫化物

甲基硫醇能被生物合成,有很厉害的呛人气味,对植物有毒,并且染色细菌 (*Acromobacter starkeyi*) 极毛杆菌、放线菌及酵母能由蛋氨酸生成。

Francis等指出土壤中在厌气条件下,生物体内可形成二甲基硫化物及二甲基二硫化物。White等证明各种含甲基硫醇、二甲基硫化物及二乙基硫化物是由牛粪分解形成的。

简单的碳氢化合物的形成

1) 乙 烯

因为乙烯对高等植物造成生理影响,所以是个很重要的污染物质。低浓度时导致叶、花和果实离层,易使叶绿素减退,增加呼吸率,造成落果,抑制花及芽的生长并且促进果实的成熟。在地下,它影响主根系的伸长,形成侧根并能抑制土壤真菌的生长。

在厌气状态下,土壤将在十天内生成0.6—24微克/公斤。在灭菌时这个过程减低很多(包括微生物在内)。甲烷、丙烷及丙烯在同样条件下也能生成。

氧及硝酸盐能抑制乙烯的生成。乙烯在土壤中的浓度因季节的不同而不同,然而常常达到高的浓度并影响植物根系的发育。如果添加一定的有机化合物能促进它的生成。

2) 一 氧 化 碳

虽然绝大部分的一氧化碳是来自燃烧过程,可是光合成和海洋、陆上异养微生物的作用增加它的生成量。Weinstock等计算每年一氧化碳的生成量达到 5×10^{12} 公斤,这较Robbins等计算的 2×10^{11} 公斤(发生于燃烧过程)还高。因此,一氧化碳的自然生成量是相当大的。

Robinson发现在实验室内由土壤接种培养时生成相当量的一氧化碳。最近Dobrovolskiy等发现在土壤空气中存在着少量但易检出一氧化碳。

根据大西洋和太平洋表层水样的分析,发现与大气相比,水中更为一氧化碳所饱和,因此,肯定会发生一氧化碳由大洋向大气转移的过程。一氧化碳的生成是和光线有关系,Lamontague等指出一氧化碳白天生成比夜间多并且它的形成是按日差变化的。它可能来自海洋微生物的代谢,或者完全来自非酶的光合成反应。

3) 有 机 酸

某些对植物呈毒性的化合物,即p-香豆酸、阿魏酸、香草酸、p-羟基苯酸、丁香酸及原儿茶酸等在土壤中的含量达3 ppm,这些有机酸是通过微生物生化降解过程而生成的。它们会抑制种子发芽和生长。

毒 枝 菌 素 的 生 成

1961年黄曲霉素的发现,在化学、生化、真菌学及食品生产方面激起大量有关这方面及其他毒枝菌素的研究。食物受到霉的感染是经常发生的现象,然而人们对它的态度却有了逐渐转变。霉很长时间被认为是无害的,特别是在发现了抗菌素及其他治疗性质强的霉的代谢产物以后,就没有人想过同样的代谢产物会对高等动植物呈现毒性。食品受到霉的轻微感染被认为是一种小小的麻烦,因为这既损坏了成品的外表,也会引起重量的减少或腐烂;严重时,产品就不适于人类食用而给家畜作饲料。另一方面,在传统上霉的培养是用来生产某些发酵食品的。

在发现黄曲霉素之前,关于枝毒菌素的影响曾经做过一些研究。但是这些工作主要是同兽医的问题有关或只限于某个地区。对于人或动物的营养以及疫病的影响作用则很少考虑。吸入霉的毒素一般没有出现明显的症候,但是它可能呈现慢性的、不明显的健康不良。在食品受到霉感染的初期往往很难把它同饮食中毒联系起来。

有几个一般性原则可以表示枝毒菌素的特征:

- (1) 它们往往从一个兽医问题引起并且真正的原因不易直接地鉴定。
- (2) 身心失调不是由一个动物传给另一个动物,既不是传染又不是感染。
- (3) 在发病的过程中,药物或抗生物物质没有多大效果。
- (4) 往往是季节性的出现,特别是换季时促进毒素的形成。
- (5) 经过仔细研究,表明它同一种特殊食物有关系。