

度很低,有些在 RIC 图中显示不出来,但是应用选择性高的质量色谱法检测其特征离子则可以检出(图 4)。

四、选用的 OV-101 毛细管柱的分离效果较好,五种六六六异构体,三种三氯苯异构体,三种四氯苯异构体都能很好地分开(图 1 和图 2)。有些中性化合物在碱性和酸性萃取中都同时出现,这可能是由于碱性条件下一次萃取不完全所致。

参 考 文 献

[1] Keith, L. H. (ed.). *Identification and Analysis*

of Organic Pollutants in water, Ann Arbor Science, 1976.

[2] Sheldon, L. S., Hites, R. A., *Environ Sci. Technol.* 12, 1188 (1978).

[3] Hites, R. A. et al., *Science*, 178, 153 (1972).

[4] Keith, L. H. et al., *Water Quality Bulletin*, 6 (2), 4 (1981).

[5] Keith, L. H. and Telliard, W. A., *Environ. Sci. Technol.* 13, 416 (1979).

[6] Jungclaus, G. A. et al., *Environ. Sci. Technol.*, 12, 88 (1978).

Ames 试验用于检测土壤样品中有机污染物的 致变活性研究*

赵振华 何大为 许征帆 张湘桥

(北京市环境保护科学研究所)

污灌、大气污染和垃圾倾倒等造成了土壤污染,而且有机污染物种类繁多,毒性复杂。现将我们用 Ames 试验和化学萃取分离相结合的方法应用于土壤样品分析的研究,报告如下。

材 料 与 方 法

1. 样品来源

选取一个污灌土样,两个清灌土样和一个对照土样,为使土样有代表性,每个地区的土样都是从附近 2—3 个地块中采集,每个地块一般打六个孔,用洛阳铲由地表向下分层采集,本报告所用土样均为 0—20 厘米的表层土,每点取样量约 40 公斤,运回实验室内风干、粉碎,用四分法混合均匀,过 20 目筛,用有机溶剂萃取前测定含水量。

1 号样 北京市西郊衙门口地区工业污

水灌溉菜地,1979 年 5 月采样,含水量为 1.4%。

2 号样 北京市西郊水源四厂地区的地下水灌溉菜地,1979 年 5 月采样,含水量为 6.7%。

3 号样 北京市东郊太阳宫地区地下水灌溉耕地,1980 年 5 月采样,含水量为 9.8%。

4 号样 北京郊区百花山山顶土,1980 年 9 月采样,含水量 4.1%。

2. 萃取方法

称取 150 克土样,倒入特制的滤纸筒内,放在 500 毫升脂肪提取器中用经重蒸的苯和甲醇(4:1v/v)萃取 12 小时(90℃),每个样

* 参加实验工作的还有赵定善和鄢兰同志,本所柳春芳同志提供土样,美国新泽西州医学院杨中枢教授在 S9 的制备和 P450 的测定中给予指导和帮助,谨致谢意。

品共萃取 600 克,合并萃取液,用真空旋转浓缩器浓缩至 10 毫升左右,移入冰冻干燥器中减压干燥,恒重后即为样品的粗提物。此粗提物用二甲亚砜 (DMSO) 溶解,配制成浓度为 25 毫克/毫升的溶液,用于 Ames 试验。

3. Ames 试验方法

鼠伤寒沙门氏突变菌株 TA98 和 TA100 由美国 Ames 教授处提供。对引进菌株作传代培养、鉴定并保存合用菌株,用标准阳性致变物 NQNO、BaP、MMS 等作平板试验和点试验检查合格。按标准平板致突变试验方法测得的自发回变率 TA98 为 25—64, TA100 为 75—200 认为合格。

S9 的制备、平板掺入实验和点样试验均按文献进行,我们制备的大鼠肝匀浆 S9 除用标准阳性需代谢活化致变剂测定其活性外,还测定了 P450 的含量,制备的 S9 溶液每毫升中含有 34 毫微克分子左右的 P450。

BaP 的测定方法

用纸层析-荧光分光光度法定量。乙酰化纤维滤纸 (结合酸 19.0—19.8%),展开剂为甲醇、乙醚、水 (4:4:1 v/v)。样品的粗提物用苯溶解,点样、展开后在紫外灯下观察荧光点,标出和标准 BaP 斑点有相同 R_f 值的样品荧光点,剪下后烘干脱水,用丙酮萃取,在激发光 367 毫微米、发射光 402、405、408 毫微米的条件下分别测定其荧光强度,窄基线法定量。

结果与讨论

1. 土样粗提物的含量与 BaP 的浓度

样品中苯与甲醇混合液的萃取物因土样的不同而异,表 1 给出不同土样中粗提物的含量,以污灌区土样的含量最高,为对照点土样的 3.8 倍,2 号样为对照点的 2.8 倍,3 号样为 2.5 倍。可见土壤中粗提物的含量可以反映土壤的污染程度。

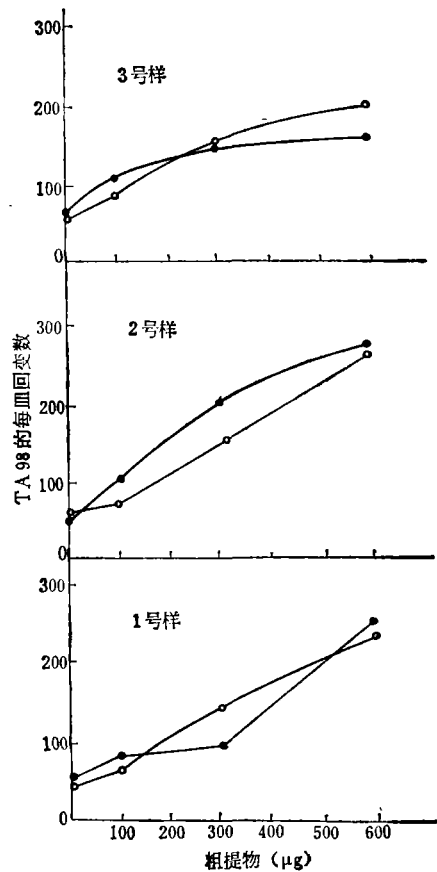


图 1 土壤粗提物不同剂量的致变效应

● 为加 S9 体系的结果
○ 为不加 S9 体系的结果

表 1 样品中的粗提物含量与致变效应 (TA98)

样 品	粗提物 (mg/kg 干土)	每皿回变数/毫克粗提物		每皿回变数/克干土		BaP	
		-S9	+S9	-S9	+S9	µg/mg 粗提物	mg/kg 干土
1 号污灌耕地	770	336.6	334.9	259.2	257.9	0.680	0.523
2 号清灌耕地	570	353.3	356.7	201.4	203.3	0.747	0.426
3 号清灌耕地	510	238.4	150.0	121.6	76.5	0.388	0.198
4 号对照样	200	1243.5	545.0	248.7	109.0	0.000833	0.00167

土壤中 BaP 的浓度也和土壤的污染程度密切相关(表 1), 1 号样为对照样的 306 倍, 2 号样为对照的 253 倍, 3 号样为对照的 118 倍。1 号和 2 号样的采样地区有大型炼焦厂, 是多环芳烃污染严重的地区, 其土壤样品中 BaP 的浓度比 3 号样高一倍多, 从污灌区 1 号样的结果可以看出: BaP 对该地区的污染已十分严重。

2. 土壤中致突变活性的分析

以 Ames 的鼠伤寒沙门氏突变菌株 TA98 为主, 对不同样品的粗提物进行了平板掺入法试验, 观察对 TA98 的回变数。每个样品同时做三个平皿, 取其平均值作为每皿回变数, 对每种样品都观察了不同剂量下的致变活性, 绘制剂量反应曲线(图 1)。结果证明我们所试验的土样, 不论加 S9 活化系统与否, 对 TA98 菌株都有致突变活性, 说明所试土样中存在着既有需要经过代谢活化的致变剂, 也有不需代谢活化的直接致变剂。其剂量反应曲线都呈直线关系。

表 1 给出单位粗提物和单位土样中的致变活性。以每毫克单位粗提物对 TA98 的每皿回变数计, 1 号样和 2 号样的致变活性处于同一水平, 而 3 号样的致变活性显著低于以上两个样品的活性, 特别是加入 S9 活化系统的活性更低, 不到前两个样品的一半。若以每克土壤的致变活性表示, 则三个耕土中的致变活性和取样点的污染程度紧密有关, 污染最为严重的 1 号样活性最高, 2 号次之, 3 号最低。但作为对照的 4 号样活性却意外地高。

对于需经代谢活化的致变剂, 在环境污染的范畴, 从对大气、土壤和水的化学分析报告资料来看, 以 BaP 为代表的致癌的多环芳烃类化合物(PAH)是一类重要的物质, 因为这类化合物必须通过体内肝微粒体的多功能氧化酶的激活, 才能变为终致癌物作用于靶细胞。现有的一些报告证明, 大气飘尘中需经代谢活化的致变剂主要是 PAH, 我们

设想土壤中的这类致变剂也主要是 PAH。根据我们这次对样品中 BaP 的测定结果和致变活性的关系是很吻合的。如上所述, 1 号和 2 号样粗提物中需代谢活化的致变活性相同, 它们的 BaP 含量也很相近, 3 号样粗提物的 BaP 含量和致变活性却不到以上两个样品的一半。4 号样由于加入 S9 系统后, 致变活性下降了很多, 所以很难肯定它是否存在有需经代谢活化的致变剂, 我们将在以后经分离后的进一步工作中加以证实。

对于不需 S9 活化系统的直接致变剂, 在大气飘尘中已有发现, 对其化学性质也正在进行深入的研究, 我们的实验结果证实土壤中也含有直接致变剂, 在三个耕土中其活性随着污染程度的严重而增高, 但在作为对照的 4 号样中却特别的高。4 号样为海拔 1991 米的山顶表层土, 从粗提物和 BaP 的含量都说明所受的工业污染程度很轻, 所以这种致变作用可能与其它三个耕土的性质不同。对于这类直接致变剂的认识, 有待于对粗提物进行化学分组分离后进一步研究, 我们将在另文中报告结果。

3. 点试验的诱变效应

在点样试验中只有样品中的物质扩散接触菌体后, 才有可能使细菌发生突变, 不能扩散的化合物无法用这种方法检测, 例如 PAH 类的碳氢化合物不能在琼脂中扩散, 无法形成菌落, 故呈阴性结果。我们对四个土样用 TA98 进行了试验, 在无 S9 体系存在时都获阳性结果, 特别是作为对照的百花山土样, 阳性反应特别明显, 结果见图 2。说明样品中的这类直接致变剂是在琼脂中能够扩散的物质, 而且估计是有一定极性的化合物。这和我们粗提物分离后进一步用平板试验的结果相符。

根据上述结果可见, 把 Ames 的致变实验应用于土壤污染的研究是可行的, 为土壤污染的研究提供了一种途径, 有助于我们进一步了解土壤污染的本质。

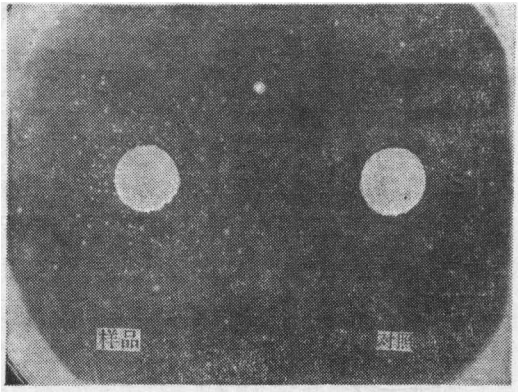


图2 百花山土样 TA98点试验(-S9)

参 考 文 献

- [1] Epler, J. L., in *Chemical Mutagens*, F. J. De Serres and A. Hollaender, Eds. (New York, Plenum Press, 1980), Vol. 6, p. 149.
- [2] McCann, J. et al., *Proc. Nat. Acad. Sci. (U. S. A.)*, **72**, 5135 (1975).
- [3] Chrisp, C. C. and G. C. Fisher, *Mutation Research*, **76**, 143 (1980).
- [4] 张继忠等, *实验生物学报*, **13**(2), 185(1980).
- [5] Talcott, R. E. and W. Harger, *Mutation Research*, **91** (6), 433 (1981).
- [6] Ames, B. N. et al., *Mutation Research*, **31**, 347 (1975).

应用汞膜电极-流动电解池直接催化伏安法 测定水中痕量铬(VI)

万 桢 张亚平 罗 凡

(厦门大学化学系)

本文提出的汞膜电极^[1]-流动电解池直接催化伏安法测定铬(VI)催化波,比文献^[2,3]报道的方法简便,宜于连续分析环境样品。在乙二胺-NO₂⁻体系中,铬酸根的浓度为 1×10^{-10} — 1×10^{-8} 克/毫升,与催化波的波高呈直线关系。

本文对催化波底液条件、干扰情况、波的性质等进行了初步探讨,并应用于测定环境水中痕量铬。

1. 实验

(1) 仪器及试剂

75-4B型伏安仪(厦门大学分析仪器厂)三电极系统,快速扫描。

汞膜电极-流动电解池 装置见图1及图2。

铬酸根(CrO₄²⁻)标准液 称取0.8362克K₂CrO₄(二级试剂)溶于1000毫升水中,该溶液为500微克CrO₄²⁻/毫升。

$5 \times 10^{-2}M$ 乙二胺溶液; 1M 亚硝酸钠溶液。

(2) 试验方法

于50毫升容量瓶中,加 $5 \times 10^{-2}M$ 乙二胺2.5毫升,1M亚硝酸钠5毫升,CrO₄²⁻标准液(1×10^{-7} 克/毫升)1毫升,用二次去离子水稀释至刻度摇匀。将该溶液倾入100毫升烧杯中,用汞膜电极-流动电解池,75-4B型伏安仪按使用方法测定。调节试液的流速为10毫升/分,电位扫描率为阴II档,选择适当的灵敏度于-0.1—1.8伏电位扫描。铬于-1.65伏处出现催化波,用记录仪记录波高,实验结果见图3。

2. 结果与讨论

(1) 底液条件 根据电极系统与实验条件,进行底液各组分浓度与波高关系的试验。铬酸根的底液条件为 $2.5 \times 10^{-3}M$ 乙二胺-0.1M亚硝酸钠,pH8。在该底液中,铬