

还可设置双柱双气路系统,利用换向阀将吸附柱截留的水份及时反冲出去,这样大大地提高了分析速度。利用各单项气体标准溶液,定标计算水样中各单项气体含量,然后按取样时水温和大气压力计算水样各单项气体饱和度,各单项气体饱和度之和即为水样总气体饱和度。由于氮氧是水中主要的溶解气体,因此有人将氮氧饱和度之和作为总气体饱和度。

主要参考文献

- [1] Mcleod, G. C., *The behavior of fish and other aquatic animals*. D. I. Mostofsky (Ed.). 319—339, 1978.

- [2] Weitkamp, D. E., and M. Katz, *Trans. of the Americal fisheries Society*, 109, 659—702, 1980.
- [3] Ebel, W. J., *J. Chem. Educ.*, 50(8), 559(1973).
- [4] 万志远 动物学杂志 (7)318(1960).
- [5] Lindroth, A., *Arch. Hydrobiol.*, 53, 589—597, 1957.
- [6] Ebel et al., *United States National marine Fisheries Service Marine Fisheries Review* 7: 1—14.
- [7] Crunkilton, R. L., J. M. Czarneski and L. Trial. *Trans. of the Americal Fisheries Society* 109, 725—733 (1980).
- [8] Marcello, R. A., and Fairbanks, R. B., *Marine Ecology Studies Related to the Operation of Pigrim Station Semiannual Rept.* No. 4 1—10, 1974.
- [9] Raymond, H. L., *Trans. of the Americal Fisheries Society*, 108(6), 505—529, 1979.

不同的干燥和灰化过程生物样品中微量元素 损失的放射化学研究

II 铁、钴、铯、硒和锶

汪勇先 秦俊法 吉倩梅 吴士明 汪学明 张元勋

(中国科学院上海原子核研究所)

由于生物材料的极端复杂性,造成了其中微量元素在干燥和灰化过程中复杂的损失行为。即使是同一种元素在不同的生物材料中的损失情况也不一样。这方面的研究在国际上已引起了高度的重视,但在国内还未见报道,其原因之一是没有适当的研究方法。本工作是把放射性示踪剂用静脉注射和培育的方法渗入到不同的生物材料中去,研究血清、肝、野葱和人发中微量元素在干燥和灰化过程中的损失。本方法的特点在第 I 部分中已经叙述了。本部分工作继续研究铁、钴、铯、硒和锶在不同生物材料中的损失行为。

一、放射性示踪剂的制备

放射性同位素由中国科学院原子能研究

所反应堆生产,放射性注射液的化学形式、比放射性、pH 值和核数据见表 1。

二、放射性测量

放射性测量使用连有 4096 道脉冲高度分析器的 Ge(Li)探测器(50cm³)。为避免几何因子引起的放射性计数误差,在所有测量中严格保持烧杯和探测器相对位置不变。样品尽可能粉碎和均匀地铺于烧杯底,厚度不超过 2mm。所有测量的统计误差均小于 1%。

三、放射性示踪剂的渗入

1. 取小鼠 5 只,分别尾静脉注射放射性同位素注射液 0.2ml,注射后 0, 1, 2, 3, 5 分钟分别杀死取血和肝。5 只小鼠血混合在一起,按常规方法制备血清。分别移取 0.2ml 血

表 1 放射性同位素示踪剂

核 素	化学形式	pH	所使用 γ 射线能量 (keV)	半衰期	比放射性 mCi/ml
^{59}Fe	FeCl_3 (3.8% 柠檬酸三钠)	4	1292.6	45.1 天	1
^{60}Co	CoCl_2 (3.8% 柠檬酸三钠)	5	1332.5	5.26 年	1.4
^{134}Cs	CsCl (3.8% 柠檬酸三钠)	7	604	2.06 年	0.9
^{89}Sr	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (水溶液)	8	514	65.2 天	1
^{75}Se	Na_2SeO_3 (3.8% 柠檬酸三钠)	4	136.2	120 天	1

清到 8 个 10ml 石英烧杯中。取第 3, 5 分钟杀死的小鼠肝, 用滤纸吸去残留血, 剪碎并均匀地分配在 8 个石英烧杯中。

2. 野葱放在 10ml 盛有放射性示踪剂的烧杯中, 40℃ 培育。水溶液恰恰浸没根部。使用时切去根须和叶, 剥去表皮, 蒜子切碎, 也均匀地分配在 8 个石英烧杯中。

3. 人发剪成 1mm 左右, 浸泡在放射性溶液中, 24 小时后取出, 均匀地分配在 8 个石英烧杯中。

四、实验流程

测量所有样品的放射性强度。然后把每种材料的 8 个样品平行分成二组, 分别冷冻干燥和烘箱干燥 8 小时。样品在干燥后, 重新分成二组, 每组四个 (二个来自冷冻干燥组, 二个来自烘箱干燥组), 分别用氧等离子体灰化 (氧气流量 180ml/min, 功率 150 W) 和 600℃ 马弗炉灰化。每一步骤结束后, 都测量其放射性强度。每个实验条件有二个平行样品。灰化后, 烧杯用 6N HCl 0.5ml 洗涤三次, 再测量残留放射性, 求得浸出率。

五、结果和讨论

鼠血清、鼠肝, 野葱和人发中铁, 钴, 铯, 硒和锶经过不同的干燥和灰化过程后的回收率结果见表 2。

1. 冷冻干燥

四种基体中的铁, 钴, 铯, 硒和锶经过冷冻干燥 8 小时后均没有观察到任何损失。这

和 Iyengar^[1,2] 和 Fourie^[3] 的结果是一致的。

2. 烘箱干燥

除了野葱中的锶略有损失外, 在四种生物材料中的铁, 钴, 铯和铷均没有损失。不同材料中的硒表示了明显不同的损失行为。血清及野葱中硒经过 100℃, 8 小时干燥后没有损失。然而在同样条件下, 人发和鼠肝中硒的回收率只有 $93.3 \pm 7.8\%$ 和 $89.8 \pm 2.1\%$ 。

3. 氧等离子体灰化

从表 2 中可以看到, 氧等离子体灰化对于所研究的元素, 除硒以外都是适宜的。氧等离子体灰化会引起除血清以外各种材料中硒的严重损失。鼠肝中硒几乎全部损失了。野葱和人发中硒的回收率分别为 $64.3 \pm 2.1\%$ 和 $48.4 \pm 12.1\%$ 。令人感到意外的是血清中硒有接近 100% 的回收率。这说明血清中硒是以一种不同于其它基体的硒的很不易挥发的化学形式存在的。

4. 高温灰化

各种基体中的 Fe, Co, Sr 和 Cs 经过 600℃ 高温灰化后均没有损失。血清、肝和人发中的硒几乎全部损失了。野葱中的硒也仅有 $47.7 \pm 8.9\%$ 的回收率。

5. 石英烧杯壁的吸附损失

实验结果归纳在表 3 中。用氧等离子体灰化的方法, 四种材料中的铁, 钴, 铯和硒都不会吸附在石英容器壁上, 可以用 6N HCl 完全浸出。在 600℃, 12 小时灰化后, 血清中的

表 2 铁,钴,硒,铈和铯在不同干燥和灰化过程中的回收率(%)

元 素	生物样品	冷冻干燥	烘箱干燥 (100℃)	氧等离子体灰化	高温灰化 (600℃)
Fe	鼠血清	98.4±2.6 (4)	102.5±3.2 (4)	105.8±2.9 (4)	112.8±3.7 (4)
	鼠 肝	97.8±1.6 (4)	100.7±0.8 (4)	99.7±5.7 (4)	100.2±1.8 (4)
	野 葱	102.9±4.6 (4)	97.8±2.8 (4)	103.4±7.5 (4)	99.4±4.3 (4)
	人 发	100.2±2.6 (4)		97.3±4.2 (4)	98.9±4.4 (4)
Co	鼠血清	101.6±0.2 (4)	102.0±1.4 (4)	102.6±0.7 (4)	112.4±2.3 (4)
	鼠 肝	104.0±1.2 (4)	102.4±1.7 (4)	101.6±5.4 (4)	101.2±2.2 (4)
	野 葱	99.8±1.7 (4)	100.2±0.4 (4)	100.9±4.4 (4)	99.7±1.0 (4)
	人 发	100.1±2.6 (4)	100.2±0.9 (3)	93.7±7.3 (4)	100.5±2.8 (4)
Se	鼠血清	98.2±1.0 (4)	98.4±1.2 (4)	99.8±0.4 (4)	2.4±1.7 (4)
	鼠 肝	96.3±7.4 (7)	91.5±5.8 (7)	3.4±1.3 (7)	<1 (7)
	野 葱	98.1±2.4 (4)	100.9±0.7 (3)	64.3±2.1 (4)	47.7±8.9 (4)
	人 发	99.8±0.4 (4)	89.8±2.1 (4)	48.4±12.1 (4)	7.4±6.7 (4)
Sr	鼠血清	102.3±2.1 (3)	99.9±9.0 (4)	102.1±3.1 (4)	99.6±2.7 (4)
	鼠 肝	97.1±6.4 (4)	103.8±4.2 (4)	112.5±3.6 (3)	106.1±9.4 (3)
	野 葱	98.7±3.4 (4)	91.5±5.4 (4)	92.9±3.8 (4)	104.3±6.9 (4)
	人 发	98.5±3.5 (4)	97.5±1.8 (4)	102.2±4.1 (4)	99.7±5.0 (4)
Cs	鼠血清	103.1±4.0 (4)	100.1±2.7 (3)	102.0±6.4 (4)	96.8±3.2 (3)
	鼠 肝	104.0±6.7 (4)	102.1±4.9 (4)	111.6±2.8 (3)	114.0±13.5(4)
	野 葱	102.5±1.8 (4)	95.9±1.6 (4)	95.0±6.0 (4)	94.5±7.6 (4)
	人 发	98.5±3.5 (4)	99.9±5.9 (4)	103.0±3.6 (4)	103.3±6.8 (4)

注: 括号内为样品数。

铁,钴,铈和铯均严重吸附在石英容器壁上。其中铈最严重,6 NHCl 浸出率仅为 13.1±1.2%。鼠肝中的铈和铯也有轻微吸附。人发和野葱中的铈强烈吸附在容器壁上,浸出率分别为 25.1±2.6% 和 20.0±18.7%。

六、结论

元素在干燥和灰化过程中的损失,除了受基体性质的影响外,主要是和元素在该基体中存在的化学形式有关。硒是一个极复杂的变价元素,在鼠血清中,硒主要和 α -及 β -脂蛋白结合^[4],硒很可能以 Se(II)形式和蛋白质结合^[5],而在野葱中的硒,一部分是游离的亚硒酸盐,大部分是和氨基酸结合的二价硒。因此在 100℃干燥时,血清和野葱中的硒没有损失。鼠肝中的硒主要作为谷胱甘肽过氧化物酶的结构成分。在这个酶中硒是负二价^[6],具有极强的热挥发性,因此鼠肝中的硒在 100℃干燥 8 小时后已有轻微损失。经过氧等离子

体灰化后,鼠肝中的硒几乎全部挥发损失。

元素在容器壁上的吸附损失主要取决于基体和容器材料的相互作用。在氧等离子体灰化的条件下,所有四种基体和石英容器壁均不发生相互作用。在 600℃高温灰化过程中,各种基体和容器壁会发生不同程度的相互作用。其中血清最为严重,往往在血清 600℃灰化 12 小时后,石英杯底部会产生无法洗去的白斑。因此在四种材料中血清 Fe, Co, Sr 和 Cs 的容器壁吸附最严重。血清样品不宜在石英容器中高温灰化。野葱、人发、鼠肝和石英容器壁的相互作用不显著,6NHCl 浸出率均接近 100%。其中人发中的 Fe 和 Co 有一定的损失,这可能是由于在高温下铁和钴会形成难溶的氧化物而不被 6NHCl 溶解浸出。在表 3 中我们可以看到, Cs 的吸附损失远大于其它几个元素,这可能是由于在高温下,象 Cs 这一类碱金属元素易和石英形成

表 3 6NHCl 浸出率 (%)

元 素	生物样品	氧等离子体灰化后		600℃ 高温灰化后	
Fe	鼠 血 清	100	(4)	53±30	(4)
	鼠 肝	100	(4)	100	(4)
	野 葱	100	(4)	100	(4)
	人 发	100	(4)	83.6±4.3	(3)
Co	鼠 血 清	100	(4)	41±27	(4)
	鼠 肝	100	(4)	99.4±0.5	(4)
	野 葱	100	(4)	100	(4)
	人 发	100	(4)	82.6±7.3	(3)
Se	鼠 血 清	100	(4)	100	(4)
	鼠 肝	100	(7)	100	(7)
	野 葱	100	(4)	100	(4)
	人 发	100	(4)	100	(4)
Sr	鼠 血 清	100	(4)	91.1±4.0	(4)
	鼠 肝	100	(3)	97.2±1.1	(4)
	野 葱	100	(4)	100	(4)
	人 发	100	(4)	100	(4)
Cs	鼠 血 清	97.2±1.7	(4)	13.1±1.2	(4)
	鼠 肝	100	(3)	94.4±1.7	(4)
	野 葱	100	(4)	20.0±18.7	(4)
	人 发	98.5±2.2	(4)	25.1±12.6	(4)

注: 括号内为样品数。

硅酸盐的化合物。

参 考 文 献

- [1] Iyengar G. V. et al., *The Science of the Total Environment* 10, (1978).
 [2] Iyengar G. V. et al., *Analyst*, 105, 794, (1980).
 [3] Fourie, H. O. et al., *Analyst*, 102, 193, (1977).
 [4] McConnell, K. P. et al., *Nature* (London) 195, 774, (1962).
 [5] JenRins, R. J. et al., *Can. J. Biochem.*, 46, 1417, (1968).
 [6] Ganther, H. E., *Proceedings of the 3rd International Symp. On Trace Element Metabolism in man and Animals* p77—85, July. 1977.

石家庄市大气降水中六六六残留量及其时空变化规律

赵玉环、王玉文、白 鸽

(河北省科学院地理研究所)

近年来许多国家都对化学农药的残留问题进行了研究,特别是食品、水源、粮食、蔬菜、水果、蛋、肉等。但对于降水中有有机氯残留量报道甚少。在国外,六十年代英美曾测定了部分地区降水六六六残留量^[1,2],日本也

对降水六六六进行过测定。我国天津师院,中国科学院地理所,江苏大丰县也曾对一些地区的降水六六六、DDT 进行过监测。王阶标等人在 1978—1979 年做了唐山市降雪六六六残留量的研究^[3]。