

# 应用生物监测体和中子活化分析 研究空气重金属污染

藓类、树皮、地衣等

能提供有关环境污染及其可能来源的重要信息

M. de Bruin

人们对目前和今后的环境污染程度的担忧日益加重，导致对研究环境的实验方法的需求增加。尽管生物监测体的应用尚处在开发阶段，但已可提供有关环境中各种污染物水平、可能来源和转移途径等方面的重要信息。

在这些应用中，通常是靠研究起监测作用的生物体（生物监测体）推断出有关信息。一种做法是分析特定生物的数量、多样性、生态性能或形态特性等行为的变化。第二种做法是分析可以在生物体组织中积累的若干种特定物质的浓度。第一种做法的典型例子是，利用地衣的物种分布指示环境中的二氧化硫水平，以及利用选定鱼种的习性判断水质。

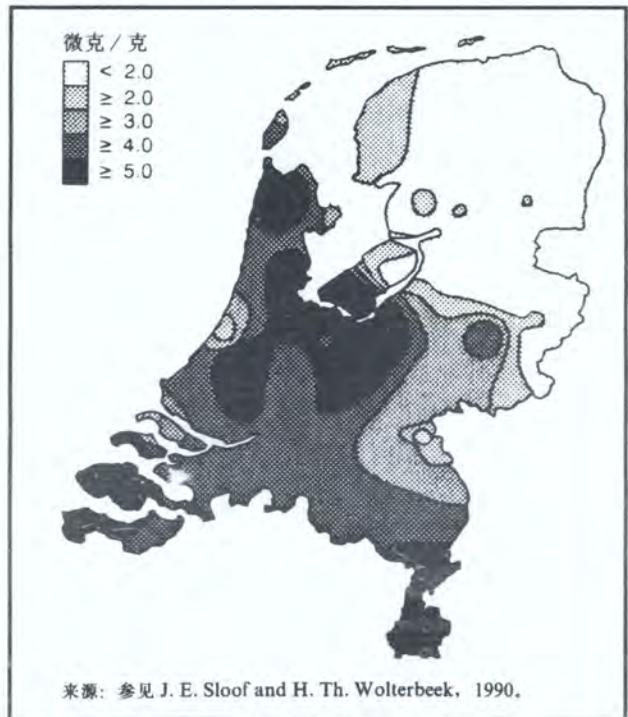
第二种做法涉及一些操作，首先要测出生物体中痕量物质的浓度，以此作为环境某些部分中这些物质的浓度或可能来源的量度。本文将较详细地讨论这种做法。注意力将集中在空气重金属污染的“生物监测”，和仪器中子活化分析（INAA）在这些操作中的作用。为了说明生物监测与 INAA 的结合在空气污染研究中的重要性，将给出最近在荷兰进行的一项

研究取得的某些成果。

## 空气污染的生物监测

大约 30 年前，人们开始利用生物试体监测空

图 1 荷兰沟槽梅衣中的镉浓度，1986 - 1987 年



de Bruin 教授是荷兰德尔夫特技术大学（2629 JB Delft Netherlands）系际反应堆研究所所长。作者对 J. E. Sloof 和 H. Th. Wolterbeek 富有见地的指教表示感谢。本文的全部技术资料可向作者索取。

气重金属污染。自那以后，人们用各种各样的试体和生物进行了大量的生物监测试验，其中包括藓类、地衣、树皮、树年轮、松针叶、树叶、草、蕨类植物，或羽毛、毛发和肝脏之类的动物组织。

对最常用试体进行了详细的比较后得出结论，藓类、地衣和用得较少的树皮是监测大气中重金属含量的最合适的生物监测体。然而，人们对所用的各种生物监测体摄取和滞留金属的机理至今还不大清楚。因而，监测生物组织内的元素浓度与这些元素在大气有关部分内的浓度之间的定量关系，目前还无法预测。因此，如果不在所有相关条件下进行大量的标定，即使利用最合适的某种生物体，也只能获得有关大气污染水平与时间或空间的关系的定性信息。大概由于这个缘故，关于空气污染生物监测的大多数出版物，给出的都是一些观察到的生物监测体中元素浓度和已知的重金属污染水平或污染源之间的关系。至于在实际的而不是事先已知的环境中使用生物监测空气污染，仅有少数几例。

#### 荷兰的生物监测计划

1986年，荷兰开始执行一项生物监测计划，用附生地衣沟槽梅衣(*Parmelia sulcata*)监测空气的重金属污染。此项研究是继早先1982年的一项研究计划之后进行的，其全部细节和成果正在陆续发表。

样品是在全国各地的250个取样点采集的。地衣样品从树皮基质上剥下后，先经洗净、干燥和均化处理，然后制成干重各为30-100毫克的等分试样，再利用系际反应堆研究所(IRI)的常规INAA系统进行分析。所用的标准做法是：照射30秒钟，过15分钟后进行测量；第二次照射4小时，5天和20天后分别测量一次。这些照射是在该研究所的2兆瓦研究堆内进行的。每个等分试样经酸溶解后，用石墨炉原子吸收光谱法测定铅含量。

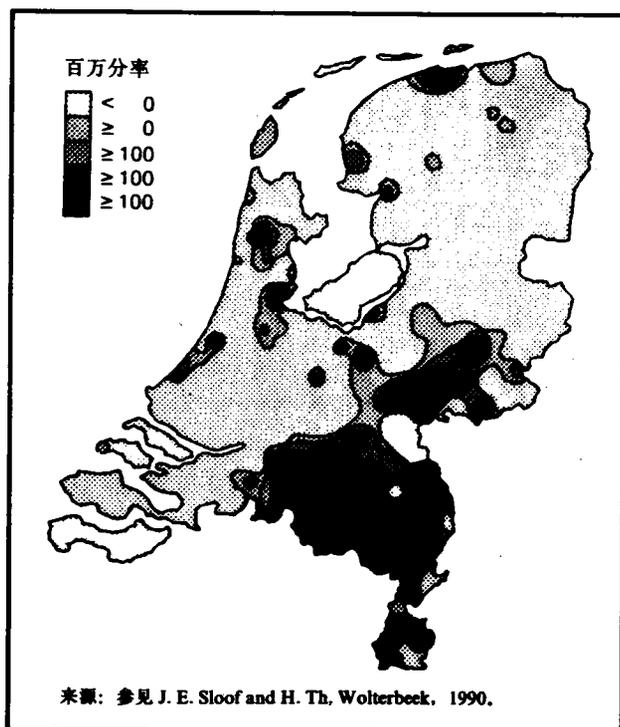
曾用两种方法判读这些数据。一种简单的方法是把每种痕量元素的浓度按地理位置标绘出来。(实例见图1。)这样的图能直观地给出空气重金属污染随地区而变的情况。此外，如果将这些图与盛行风向的信息结合起来，可以提供有关单个空气污染源地理位置的信息。但是，正如可以预料的那样，这样一种指出污染源的方法，只有在仅有几个大源的情况下才能得出较好的结果。1986年的研究和早先1982年的研究都表明，对荷兰来说，单单使用这种

方法是不成功的，因为荷兰的特点是境内外有众多的污染源。

另一种方法是，从不同元素浓度之间存在的相关性中获得附加信息。对于大多数污染源来说，排放的元素往往不止一种，它们是有毒元素和无毒元素的混合物，特定的源具有特定的元素浓度构成。因此，观测到的各种元素浓度之间的相关性和比率，可以提供有关排放源性质的重要信息。

利用特殊的被称为“目标变换因子分析法”(TTFA)的多变量统计程序，可以从分析数据中推导出有关信息。从一组样品中观测到的元素浓度构成，可推导出若干个相关元素组和有关的浓度分布数据(假想排放“因子”)。这些数据可视为污染源的(假想)排放。根据组成元素的性质及它们间的比率，常常可以从这些假想的排放中鉴别出特定的真实排放源。对每个取样点计算出不同假想排放的贡献，并按地理位置标绘出来，就可以使这种鉴别工作进一步得到改善。(此种实例见图2。)这种把元素浓度构成和地理分布结合起来处理的做法，即使在十分复杂

图2 计算出的荷兰诸锌冶炼厂对各地镉浓度的贡献



这幅由计算机绘制的荷兰地图，示出的是根据锌冶炼厂和(或)电子工业的假想排放计算的对沟槽梅衣中镉总浓度值的贡献的地理分布。图中浓度最高区与该国东南部的有色金属工业造成的已知浓度十分相符。

## 生物监测中的样品分析

对采集到的样品进行分析,一般要占生物监测计划全部工作的大部分。目前已有多种分析技术可用于研究空气中的重金属污染。这些技术包括感应耦合等离子体发射光谱法(ICPES)、原子吸收光谱法(AAS)、X射线荧光分析法(XRF)、带电粒子诱发X射线发射分析法(PIXE)和仪器中子活化分析法(INAA)。

从总体上看,生物监测计划的成功与否完全取决于分析数据的质量。在选择合适的分析方法时,必须考虑许多因素。关系特别大的因素是,多元素分析本领、灵敏度、准确度和精密度、分析费用、样品的特性和可获得性。

**多元素分析本领。**显然,在空气重金属污染研究中,主要是利用这些分析程序测量监测试体中的重金属元素浓度。可以分析的元素种类应该尽可能的多,以便把漏报意料之外污染物的几率减至最小。只要可能,这种分析程序还应该提供伴生无毒元素方面的信息。这些附带元素的浓度构成可提供有关某些污染物的性质和源地的信息,以及甄别个别天然源和人为源用的信息。

**灵敏度。**重金属的检出限必须低到足以保证人们能在污染刚开始出现时就能研究这些元素。此外,如果打算把痕量元素浓度构成用于指出污染源的程序,那就要求有能力检测出大多数样品中范围很宽的无毒痕量元素。从用INAA测出的荷兰地衣中的34种元素的浓度数据可推出需要什么样的灵敏度。(见表2。)

**准确度和精密度。**环境监测计划的成果也许会成为通常十分花钱的环境保护措施的依据。因此,对所用分析技术的准确度的要求相当高。不过,当使用生物监测体时,整个分析程序的精密度受到监测生物的生物响应差异的限制。因而这一类分析程序并不需要非常精密。

**分析费用。**生物监测计划一般涉及几百到

几千个样品。因此,分析方法应该是能以例行规模进行的,分析费用在监测计划总费用中的比重应该是可接受的。由于常规分析技术的样品采集和制备,以及相关的行政管理程序和数据判读的费用都比较高,所以采用能从给定样品中获得最大信息量的分析程序是值得的。但过多地强调分析程序的经济性,会“拣了芝麻,丢了西瓜”。

**样品特性。**空气污染生物监测中常用的某些试体,是容易在分析之前加以分解的(或被溶解的)。因此,既可以用需要固体样品的技术进行分析,也可以用只适用于溶液的技术进行分析。不过,对植物试体来说,需要细心地和比较费时地进行操作,以保证样品完全被破坏。此外,地衣通常含有矿物颗粒,这会使破坏程序进一步复杂化。因此,对植物试体来说,最好采用非破坏性分析方法。

**可获得性。**生物监测计划中采用的分析方法应该是十分成熟的,以便能使分析活动与该项目其它活动一起提前作出适当的安排。已有的分析能力应足以承担监测计划会带来的巨大工作量。并且,要求采集样品的野外工作人员和分析人员之间保持联系,以保证取样和样品制备程序衔接好。

### 各种分析技术的比较

对各种分析技术进行比较有许多难处。况且,当地条件(如分析技术的可获得性或使用某种设施的方便程度)对于选用哪种分析方法往往起决定作用。表1所示的对比情况只是个人的看法;并不是想对这些分析技术作出具体的、绝对的或普遍有效的鉴定。

就这一比较结果而言,如果基质能比较容易地溶解,则ICPES似乎是最好的选择。但是,对于地衣之类难以处理的试体,最好利用INAA,因为这些试体的破坏程序比较费工从

而影响费用和准确度。AAS基本上是一种测量单元素的方法，所以只适用于可将监测计划集中到只有一两种元素的十分明确的情况。如果需要许多种元素的信息，那就必须一个接一个

元素地进行分析，很易造成每个样品的费用过高。XRF的主要弱点是其灵敏度有限。PIXE主要是一种微束技术，不大适用于散装试样的准确分析。

表1 各种分析技术在空气重金属污染生物监测方面的适用性

名称	情况					
	多元素分析本领	灵敏度	准确度和精密度	费用	样品特性	可获得性
ICPES	+	+	+	+	+/-	+
AAS	-	+	+	+	+/-	+
XRF	+	-	+	+	+	+
PIXE	+	+/-	+/-	-	+	+/-
INAA	+	+	+	+/-	+	+/-

ICPES = 感应耦合等离子体发射光谱法。

AAS = 原子吸收光谱法。

XRF = X射线荧光分析法。

PIXE = 带电粒子诱发X射线发射分析法。

INAA = 仪器中子活化分析法。

许多国家正在越来越多地研究空气污染的源和转移途径。



的环境中也能比较明确地鉴别出各个污染源。

### 选出的结果

在荷兰 1986 年的研究中，通常测量地衣样品中的 34 种元素。(见表 2.) 对选出的 15 种元素的浓度数据用统计程序 (TTFA) 作了处理，产生了 10 个与假想排放有关的“因子”。(见表 3.) 根据元素浓度构成，可以使这些假想排放的大多数与特定的污染源挂钩。具体结果如下：

- 因子 1: 地壳物质;
- 因子 2: 锌冶炼厂和 (或) 电子工业;
- 因子 3: 石油加工或燃烧;

- 因子 4: 废物焚烧或有色金属工业;
- 因子 5: 可能是煤炭燃烧;
- 因子 6: 未知;
- 因子 7: 可能是废物焚烧;
- 因子 8: 交通;
- 因子 9: 未知;
- 因子 10: 未知。

此外，还标绘了 (假想的) 特定源排放的贡献的地理分布图。

本文介绍的只是该项研究的一小部分成果。但它们已清楚地显示出，当地衣与作为多元素分析方法的 INAA 以及能判读观测到的痕量元素构成从而确定和鉴别空气重金属污染源的 TTFA 技术相结合时，

表 2 用 INAA 测得的荷兰沟槽梅衣地衣内的痕量元素 (1986 年)

元素	浓度, 毫克/千克		
	平均值	范围	INAA 检出限
铝	5 800	230 - 21 000	100
砷	5.7	0.5 - 17	0.1
溴	56	15 - 170	0.1
钙	4 700	1 100 - 21 000	300
镉	2.8	0.6 - 21	1
钴	2.0	0.20 - 6.3	0.1
铬	26	4.0 - 270	1
铈	0.8	0.2 - 5	0.3
铜	33	1.4 - 120	10
铁	5 800	720 - 30 000	30
镓	47	2.3 - 180	3
铈	1.4	0.09 - 8	0.1
汞	0.5	0.1 - 36	0.1
碘	15	5.3 - 32	3
钾	5 200	1 300 - 16 000	100
镧	6.2	0.8 - 64	1
铈	0.071	0.009 - 0.46	0.01
镁	1 800	490 - 3 800	100
锰	110	16 - 400	1
钠	1 000	260 - 5 400	1
镍	16	1.9 - 51	3
(铅)	(150)	(3.1 - 370)	
铷	13	1.8 - 62	0.3
铊	3.3	0.3 - 12	0.1
铊	1.1	0.16 - 5.2	0.3
硒	1.8	0.4 - 7.5	1
锶	50	8.5 - 400	30
钍	1.2	0.14 - 8.9	0.1
铀	490	78 - 2 000	100
铀	0.57	0.089 - 2.7	0.3
钒	32	5.7 - 99	1
钨	0.9	0.1 - 10	0.3
铀	0.4	0.078 - 3	0.03
锌	210	61 - 1 100	1

就是一种很有效的生物监测体。

### 今后趋向

业已证明，在可提供多种元素的浓度信息的分析技术配合下，生物监测体是一种检测和鉴别重金属污染源的有力工具。如果把地衣用作监测生物，INAA 便是最好的分析方法。这种方法可对范围很广的元素进行准确测定。由于不需要费工的样品制备或破坏性操作，INAA 在经济上可以与其他多元素分析技术相竞争。

将 INAA 大规模应用于环境监测计划，需要

采取某些措施，以保证或改进其实际有效性或实用性。要使研究堆运行者乐于接受大量的例行分析任务，并在基础设施方面采取必要的措施，以避免例行分析和科学研究之间出现不希望有的相互干扰。此外，必须编制质量保证程序，使 INAA 的内在准确性真正能在大规模例行分析结果的质量上反映出来。

鉴于一些显而易见的原因，INAA 需要有权直接使用研究堆。目前，活化分析技术的潜在用途已经受到很大限制，因为只有为数不多的研究堆在运行。研究堆数量的进一步减少，必将逐渐扼杀活化分析技术在环境研究中的许多重要应用。

表 3 由“目标变换因子分析法”得出的结果

元素	规范化的因子组成									
	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8	F9	F10
铝	420 000				12 000			370	98 000	
砷		1.8		2.3						
溴					100					
镉		0.36		100			5.8			
钴			6.6							
铬	2 300	15								
铯	72			0.28	0.26				11	
铁	380 000				3 200	29 000				
汞						100				
镉							100			
锰								9.8		100
镍			100		4.0	34				
铅					43			100		
铈		1.1					13			
钪	100				0.44					
硒				22						
钽	140									
钒			150		9.4			4.3	380	
铀		0.35							100	
锌		100								

注：表中浓度均为规范化的值，以被认为是每个因子所特有的那个元素的浓度为 100。