

巯基与汞的亲合作用在汞的环境化学 研究中的意义与应用

俞穆清 王稔华 刘桂琴

(中国科学院长春地理研究所)

前 言

各种汞化合物在工业上的广泛应用,造成了环境的污染和对人体的严重危害,使得人们对汞的环境化学、配位化学、生物化学及毒理学研究日益深入。其中汞与巯基之间的强烈亲合作用已引起了某些环境科学工作者的兴趣和重视。因为这种亲合作用对于汞在环境中的迁移转化、汞的生物毒性效应、汞的分析及治理技术的研究都有十分重要的意义。

本文主要结合我们近年来的研究工作,对目前文献所报道的关于该主题较为零散的实验与资料加以汇总,并提出我们粗浅的看法。

一、巯基与汞的亲合作用

汞属周期表中第Ⅱ族付组元素,它同某些金属一样,能与提供电子对的原子生成较强的共价键,如可与卤素、羟基、氰根、硫氰根、氨基、羧基、巯基等多种无机、有机配位基形成较稳定的络合物,其稳定性视配位基性质而定。资料表明,在汞所形成的多种络合物中,巯基与汞的络合稳定性仅次于硫离子和氢硒基($-\text{SeH}$),其 Gibbs 生成自由能 (ΔG°) 为 $-(55\sim 60)$ 千卡/克分子(25°C)。某些汞络合物的稳定常数如表1。

巯基与汞这种稳定的结合,可用“软硬酸碱”的概念来解释:巯基电负性小、极化率高、易提供孤对电子,属典型软碱;而汞离子半径大,正电荷少、极化率高,属典型软酸,所以根据“软亲软,硬亲硬”的原则,巯基对汞的亲合作用是很强的^{[1][2]}。

二、巯基对汞在水体中的沉积和生物富集的影响

汞在水体中的沉积和生物富集作用会造成水生环境的持久污染和对人体的直接危害,而在这一过程中,巯基常常起着重要作用。

不同形态的汞进入水体后,将很快地被各种无机、有机配位体及悬浮物所络合与吸

表 I 某些汞络合物的稳定常数⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾

配 位 基	$\log K_1(\beta)$	配 位 基	$\log K_1(\beta)$
Cl ⁻	6.74	吡 啶	5.1
Br ⁻	9.05	乙 二 胺	14.3
I ⁻	12.87	三 乙 醇 胺	6.9
OH ⁻	10.3	甘 氨 酸	10.3
NH ₃	8.8	组 氨 酸	7.9
CN ⁻	18.0	腐 殖 酸	18~22
SCN ⁻	16.1(β_2)	硫 脲	22.1(β_2)
S ₂ O ₃ ²⁻	29.9(β_2)	双 硫 脲	40.3(β_4)
S ²⁻	53 (β_2)	半 胱 氨 酸(-SH)	45.4
EDTA	21.8	硫 代 乙 醇 酸(-SH)	43.8(β_2)

附。各种配位体对汞的亲合能力及存在浓度决定了汞在水体中的归宿。汞的羟基络合物、氯代络合物以及腐殖酸络合物,都是常见的比较稳定的存在形式。但在水体中可能存在的多种化学物质中,还是以无机硫离子和含巯基的有机物对汞的亲合能力最强,远高于各种无机、有机配位体和粘土矿物。

Zepp用计算法研究了天然水中可能存在的极稀浓度(10^{-10} M)的甲基汞与多种无机、有机配位基的络合平衡,得出甲基汞的络合态分布,当 $\Sigma S = (H_2S) + (HS^-) + (S^{2-})$ 的浓度在 $10^{-3} \sim 10^{-8}$ M, pH5~9 时,甲基汞主要以 $(CH_3Hg)_2S$ 和 CH_3HgS^- 存在,当 ΣS 比甲基汞浓度还低时,则甲基汞主要与存在的有机硫(RSH 及 RS^-) 化合物络合成 CH_3HgSR , 水中其它多种共存物如氯离子、羟基、有机磷、氨、氨基酸及腐殖酸等不会对上述络合产生明显影响⁽⁶⁾⁽⁷⁾。

在含悬浮物较多的水体中,绝大部分汞将被悬浮物所吸附,并随之沉降固定在沉积物中。但在含有机质较多的清洁水体中(如沼泽水),汞主要与可溶性有机物中的巯基、胺基结合,较稳定的留存在水相,可随水流迁移到较远的地方⁽⁸⁾⁽⁹⁾。

Reimers^{(10)(11)(11A)} 的实验指出,沉积物中不少的有机质和无机物都能吸附无机氯化汞,但巯基的吸附能力最强,其吸附能力的顺序为巯基>伊利石>蒙脱石>胺类>高岭石>羧基>砂。对甲基汞而言,只有巯基才有较高的吸附力,而胺基类、羧基等其它有机官能团无效。其吸附顺序为巯基>伊利石>蒙脱石>粉砂。

Eganhouse 等人⁽¹²⁾⁽¹³⁾ 在研究加利福尼亚州南部大陆架沉积物中汞的地球化学特点时指出,无机汞转化为有机汞在沉积物外围是最有效的,但有机汞迁移到上层水体是困难的。这是由于沉积物中可能存在带巯基官能团的有机物,它对甲基汞有很强的亲合束缚能力。因此该处沉积物中汞含量固然较高,但并未发现水生生物中的汞有明显增加的现象。

上述实验研究表明,巯基是环境中汞的有效束缚剂,沉积物吸持汞的能力和程度将主要取决于硫和巯基的含量,汞的形态分析实验也证实了沉积物中的汞确实多半以硫化物

和巯基化合物的形式存在^[14~17]。

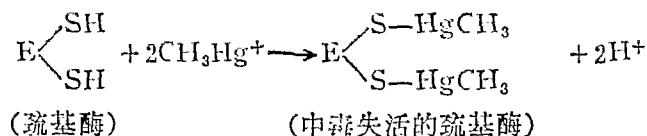
较近的汞矿成因学说认为,正是远海含有机质的沉积物初步将汞富集,才有可能形成目前所见到的这些汞矿。也正是这一沉积、束缚作用,才使海水中的汞不断净化,而不致危害生物的生存^[18]。所以海洋中含巯基及其它有机质的沉积物对汞的固定作用的意义是重大的。

除了沉积作用外,汞在水体中迁移的另一条重要途径是生物富集作用。水体中的甲基汞通过水生食物链的富集作用在鱼贝类体内成千上万倍的累积,而对食鱼的人产生严重的毒害^{[19][20]},这已是众所周知的事实。但就其生物富集机理,目前在学术上还没有完全阐明。一般认为,这些鱼类属于 Odum 提出的第三贫营养型海洋生态系,按逆锥体理论来看,具有很高的生态学效率^[21]。但就其实质来说,我们认为这可能是水生生物组织内的巯基与汞的强烈亲合起了重要作用。由于甲基汞的强脂溶性以及蛋白质中巯基对它的亲合作用这两个充分而必要的条件,决定了甲基汞能极容易被各种水生生物所摄取吸收,顺利地通过食物链的各级营养级,移行到鱼贝体内而达到很高的浓度。而无机汞虽也具有与巯基强烈亲合的能力,但因它脂溶性差,难于同生物组织内部的巯基结合而易于被排出体外,所以不能象甲基汞那样在鱼体内高度富集。这可能就是鱼贝体内的汞大部分以甲基汞形式存在的原因。Hughes 认为生物体内的无机汞和甲基汞的分布主要取决于与巯基反应,此观点^[22]与我们的上述看法是吻合的。

三、巯基与汞的亲合在汞中毒与解毒机制中的重要作用

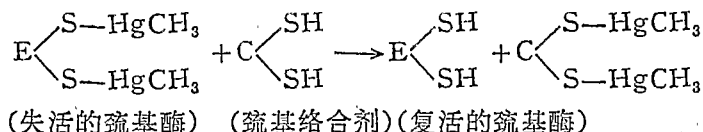
汞,特别是烷基汞对人体的毒害是严重的,震惊世界的日本水俣病,就是食用甲基汞污染的鱼中毒所致。脂溶性很强的甲基汞在人体肠道内几乎是 100% 地被吸收进入组织中而逐渐积累,以致于穿透血脑屏障而直接严重毒害中枢神经。关于甲基汞中毒的机理,目前比较倾向性的看法是由于甲基汞与多种酶中的巯基稳定结合的结果。^{[23][24]}

巯基是构成酶蛋白的辅基,也是辅酶之一,它参与体内的代谢活动,具有重要的生物学功能^[25]。因汞同巯基的结合能力明显大于同蛋白质、酶中其它基团的结合,所以当汞与细胞表面接触时,先与细胞膜的巯基结合,形成稳定的硫醇盐,使细胞表面的酶系统受到抑制,阻碍葡萄糖进入细胞。进入细胞内的汞(主要是烷基汞,将同某些含巯基的酶,如细胞色素氧化酶、琥珀酸氧化酶、过氧化酶及琥珀酸,乳酸和葡萄糖脱氢酶中的巯基定量而稳定的结合:



这种结合不能借助于稀释或透析等方法加以解除,属不可逆的抑制。这样使酶失去活性,而破坏了细胞的基本功能和正常的代谢,使人体严重中毒,以致死亡。据报道,测定人血清中巯基数量的减少,可推断巯基酶活性受到抑制的程度,这对于汞及某些重金属中毒的早期诊断有一定的意义^[26]。

巯基与汞的亲合作用既是致毒的原因,又可作为解毒的依据。某些含巯基的络合剂的除汞作用是十分有效的。如二巯基丙醇(BAL)、二巯基丙磺酸钠(DMPS)、二巯基丁二酸(DMSA)已在临床上应用多年。尚在试用的还有N-乙酰青霉胺(NAPA)、多巯基树脂等^{[27][28]}。大部分巯基络合剂是可溶性的,且脂溶性较强,它们容易被机体吸收,同浸入组织内已与酶相结合的汞形成可溶性络合物,而利于汞从尿中排出。其化学作用可表示为

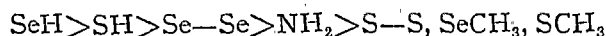


从上式可以看出,这种解毒作用实际上是不同的巯基化合物争夺汞的置换反应。当巯基络合剂与汞的成络能力大于酶中巯基与汞的结合能力,而络合剂又达到一定浓度时,上述置换反应则明显向正方向进行,而达到除汞效果。

另外一类巯基络合剂如多巯基树脂,它虽然不能进入细胞内去争夺已同巯基酶结合的汞,但由于它同汞的强烈结合而抑制了新摄入的汞被肠道吸收,也可以阻断已浸入体内的汞的肠-肝循环,而达到解毒目的。

此外,甲基汞中毒可因硒的共存而明显减轻的事实,目前已被许多学者所证实^[29~31]。这种拮抗作用用来预防和临床治疗汞中毒是很有希望的。然而其拮抗机理还至今不解。上田, Potter, Jong^[31~33]等人的实验表明,硒的保护作用可能不在于它能防止汞的积累或增加汞的排泄。也有人认为硒与汞之间的化合而使后者毒性减轻的这种解释可以排除^[34],那么拮抗的真正原因又是什么呢?

我们认为,深入研究汞、巯基与硒或氢硒基之间的水溶液化学有可能解释它们在生物体内的行为,而为揭开硒汞拮抗之谜提供有力的佐证。最近Yukio^[35]用质子磁共振测定了含硒、含硫的多种有机配位体与甲基汞络合能力的次序为:



即氢硒基比巯基对甲基汞具有更大的络合能力。

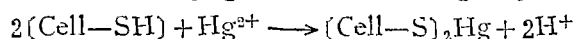
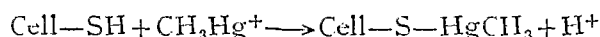
我们的巯基棉模拟实验已初步表明,巯基棉在 $\text{pH} > 2$ 的溶液中可定量吸附甲基汞、乙基汞、苯基汞,在小于 3N 的盐酸溶液中可定量吸附无机汞,而在 11N 以下的盐酸溶液中皆能定量吸附硒(IV)、硒(II)。而且巯基棉对汞的定量吸附还因硒的存在受到严重干扰,甚至改变其原吸附方式。这些现象说明,巯基对硒的结合能力大于巯基对汞的结合能力;另一方面硒或氢硒基对汞的结合能力又大于巯基对汞的结合能力。

由此我们推测,进入生物体内的硒(IV)将部分活化、还原成氢硒基,而正是由于硒或氢硒基与汞,以及硒或氢硒基与巯基之间这种稳定的结合能力或交互作用,使得进入生物体内的汞将优先同共存的硒或氢硒基结合,而无法或很难同酶中的巯基直接相结合。这可能就是硒汞拮抗的原因所在。当然这种推测有待于严格的生物无机化学实验来证实。

四、巯基棉富集技术在环境汞分析中的应用

多种含巯基的试剂均可作为汞的有效掩蔽剂而在分析化学中早有应用,但因味臭、不

稳定,故在使用上不够方便^{[36][37]}。如通过化学反应把巯基接在天然纤维大分子(如棉花)上而制得巯基棉纤维,可实现对各种形态痕量汞的定量富集、分离^{[38][39][40]}。其富集作用是发生在固液两相间的化学吸附,吸附机理同样是因汞与巯基的强烈亲合而进行的络合离子交换反应:



式中 Cell 表示纤维素分子

近年来,我们在西末雄(Nishi)^[38]工作的基础上,成功的建立并完善了巯基棉富集分离技术^[41]。它在环境痕量汞分析上的具体应用及优越性简述如下:

1. 提高了水中痕量汞的最低检出浓度

天然水体中汞的背景值很低,一般无机汞在 0.1 微克/升以下,甲基汞在 10^{-1} 微克/升左右^[42],现有的一般分析仪器难以准确测定,甚至无法测定。而采用该技术可简单的把水中超痕量汞浓缩几百倍以至上万倍。如将旋转巯基纱布富集与气相色谱联用可使甲基汞的最低检出浓度达 4×10^{-5} 微克/升^[43]。

2. 可有效消除共存物干扰,提高测定准确度

测汞时,共存的某些重金属离子和阴离子会产生不同程度的干扰,影响准确度。当采用巯基棉富集技术,控制适当的吸附和洗脱条件,可使几乎全部的金属离子和阴离子与汞定量分离,有效消除了干扰。这对于某些复杂工业废水中痕量汞的准确测定是很有意思的。

3. 可实现无机汞和有机汞的分别测定

毒性差异很大的无机汞和有机汞的分别测定十分必要。我们利用巯基棉对无机汞和有机汞吸附性能的明显差异,可将它们予以分离、富集^[40]。该法与文献现有方法相比,选择性很强、分离效果好,且简单、快速易于推广。

4. 改进了含汞水样的采集和保存方法

水样中的痕量汞在贮存过程中,可因器壁吸附、挥发等原因而严重损失的事实,已引起了汞分析工作者的重视,但至今尚无完善的保存方法^[44~45]。

利用巯基棉富集技术,就可在采样现场就地富集后,妥善保存巯基棉管,带回实验室再进行洗脱、测定。这不仅消除了沉重水样的保存、运输等负担,而且从根本上避免了水样在贮存过程中汞的严重吸附损失。实验表明,巯基棉管保存30天后,并未发现汞的损失、沾污和形态转化^[37]。

5. 在汞的环境化学研究中有其广泛应用

目前,该技术已成功的应用于汞的某些环境化学的研究课题中,如为深入了解汞对环境的危害,寻求汞污染沉积物的治理途径,有必要研究沉积物中无机汞在微生物作用下的甲基化过程及其释放速度。我们在采用国外通用的生物富集法(养鱼)的同时,用旋转巯基纱布法来捕集沉积物向水中所释放的痕量甲基汞。实验表明,这种化学富集法对甲基汞捕集能力很强,它既适用于清洁的天然水体,又适用于鱼类难以生存的各种污染水体,而优于现行的生物富集法^[46]。又如前面已提到,借助于巯基棉对汞、硒吸附的模拟实验而进行的硒汞拮抗方面的研究工作也是一例。

还需指出, 巯基棉不仅可定量吸附汞, 还可定量吸附锌、镉、铅、镉、铜、银、铋、锡、锑、砷、碲、硒、金、钼、铂等二十余种痕量元素, 因而在环境化学中有其广泛的应用^[47]。

另外, 利用巯基与汞之间的稳定结合, 在分析化学上不仅可以测定汞, 反过来还可采用电流滴定、电位滴定及分光光度等方法来测定巯基的含量^{[1][26][48]}, 此不赘述。

五、巯基吸附法在含汞废水及汞污染水域治理上的应用

自日本水俣病发生以来, 各国相继开始了对含汞废水和汞污染水域的治理工作。

治理无机汞废水的方法较多, 也比较成熟, 而剧毒甲基汞废水的治理则难度较大, 近年来, 国外在改革生产工艺的同时, 对甲基汞废水的治理进行了较多的研究工作, 但至今尚无完善彻底的治理方法^[49~52]。

我们根据巯基对有机汞的亲合作用, 采用国产大孔巯基树脂来处理含汞废水的实验已获成功^[53]。出水中甲基汞的浓度可稳定低于1微克/升, 净化率达99.9%。吸附后的树脂用6N盐酸~氯化钠溶液洗脱、再生, 可重复使用, 而洗脱液中高浓度的剧毒甲基汞(可达4000毫克/升)经紫外光照射, 迅速分解为无机汞后, 再用铜屑还原成金属汞回收。与目前文献所查阅到的方法相比, 本法净化效率高、洗脱性能好, 其独创之处在于能与紫外光照射技术密切配合, 将剧毒甲基汞分解回收成金属汞, 作到了“化害为利”, 不产生二次污染。

最近, 国内外相继报道了用微生物法处理含汞废水的实验研究工作^[54~57]。其作用机理比较复杂, 随微生物的种类而异。但我们推测, 各种耐汞微生物可能是利用细胞膜上或体内组织中的巯基将水中汞富集在菌体上, 使水净化, 然后, 再在膜上或体内进行其生物化学反应, 将汞降解或还原气化。所以仅从这个意义上说, 微生物除汞法也就是生物巯基吸附法。

目前, 汞污染水域的治理与恢复工作已提到日程, 美国、日本、瑞典、加拿大等国都作了大量的研究工作, 提出了一些治理对策^{[58][59][11B]}。

其方法之一是向水体中加入一些能够与汞稳定结合的物质, 将汞转化为难溶的化合物, 使汞的甲基化过程无法进行。现认为较好的固定剂就是长链烷基硫醇^[110], 如十二烷基硫醇, 它能很快的吸附水体中的无机汞和有机汞, 形成稳定的硫醇盐, 且在水中溶解度、挥发性及毒性均较小。

覆盖法是目前研究的另一类方法。覆盖物多种多样。其中用废羊毛覆盖含汞沉积物防止其向上层水体释放汞的方法^[60], 也是利用羊毛富含巯基官能团这一特点。还有用涂复巯基或有机硫化物的棉线网或聚乙烯醇纤维网, 覆盖在富汞沉积物上, 用以吸附有机汞和无机汞的方法^[61]。也获得了较好的实验效果。

疏浚法是目前国外已实际采用的较为经济适用的治理方法, 但挖掘出来的含汞底泥必须进行无害化处理, 否则会造成二次污染。其中化学固定处理法是较有前途的方法, 而所报道的数种化学固定剂中, 有相当一部分是巯基及有机硫化物。如日本日立造船厂发明的一种重金属固化剂, 就是硫醇与硅酸钠的混合物^[62], 硫醇用来固定汞, 硅酸钠用来固结粘土粒子形成稳定的凝聚物。还有用硫醇与乳剂沥青的混合物^[63]来固定汞的效果也都很好。

从以上介绍可以看出, 巯基吸附除汞法与其它技术相配合, 无论在工厂内有机汞与无机汞废水的治理, 还是大规模含汞水域的治理上, 都是行之有效的。

结 束 语

综上所述, 巯基与汞之间的亲合作用, 对环境的影响是广泛的。它既给环境带来某些益处, 又给人和生物带来了严重危害。同时又被人们利用来解释和解决汞的环境化学研究中的某些问题, 医治和治理汞对人和环境所产生的危害。目前, 虽然在环境科学领域中, 对它的研究与应用还只是刚刚开始, 但仅从这些初步有限的工作, 就完全可以预见, 探索和深入研究巯基与汞及某些重金属的结合机理和规律, 将在环境化学、环境地学、环境医学及环境工程学中有其重要的意义和更广泛的应用。

本文的目的, 仅在于抛砖引玉, 以期引起广大环境科学工作者对巯基与汞及多种重金属之间的亲合作用予以更密切的注意和重视。

(1981年9月14日收到)

参 考 文 献

- (1) McAuffe, C. A., *The Chemistry of Mercury*, p. 261. The Macmillan Pr., (1977).
- (2) 杭州大学分析化学教研室, *分析化学手册*, 化工出版社, P. 66 (1979).
- (3) Incedy, D. Se., *Analytical Applications of Complex Equilibria*, P. 317 (1970).
- (4) 南京大学无机化学组, *化学通报*, 5, 311 (1976).
- (5) Pearson, R. G., *Hard and soft Acids and Bases*, P. 5. Hutchinson Ross, Inc., (1973).
- (6) Zepp, R. G., et al., *Environ. Letters*, 6 (2), 117 (1974).
- (7) 彭安, *环境科学情报资料*, 3, 1 (1981).
- (8) Jerome, G. et al., *Water Research*, 6, 9 (1972).
- (9) 李长生等, *环境科学丛刊*, 1 (1981).
- (10) Reimers, R. S. et al., *J. WPCF*, 46(2), 352 (1974).
- (11) Krenkel, P. A., *Heavy Metals in the Aquatic Environment*
(A) Reimers, R. S., P117
(B) Jernelov, A., P299
(C) Geogge Feick et al., P329
- (12) Eganhouse, K. P. et al., *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 18(12) (1978).
- (13) Eganhouse, K. P. et al., *Environ. Scien. Tech.*, 12(10) (1978).
- (14) Hannan, P. J. et al., *J. WPCF*, 49 (5), 842 (1977).
- (15) Hasinoff, B. B. et al., *Can. Jour. Biochem.*, 49, 742 (1971).
- (16) 彭安等, *环境科学丛刊*, 11, 22 (1980).
- (17) 庞淑薇等, *环境科学学报*, 1 (3), 234 (1981).
- (18) Ramamorthy, S. et al., *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 17 (5), 505 (1977).
- (19) 上田喜一, *神经研究の进步*, 18(5), 815 (1974).
- (20) Frank, M. D' Itri, *The Environmental Mercury Problem*, P63, CRC (1972).
- (21) 渣泽行雄, *神经研究の进步*, 18 (5), 835 (1974).
- (22) Aberg, B. et al., *Arch. Environ. Health*, 19 (10), 78 (1969).
- (23) 馆穆等, *环境の科学*, P364 (1972).
- (24) 上海第一医学院, *食品毒理*, 卫生出版社, P. 280 (1978).
- (25) Jocelyn, P. C., *Biochemistry of the SH Group*, London, Academic Pr., (1972).
- (26) 武汉医学院劳卫室, *医学研究通讯*, 12, 11 (1973).
- (27) 王德心, *国外医学参考资料*, 4, 221 (1978).
- (28) Nakagama Ryoichi et al., *Japan Kakai*, 75, 112, 282 (1975).

- (29) Kocman, J. H., *Nature*, 245, 385 (1973).
- (30) Ganther, H. E., *Science*, 175, 1122 (1972).
- (31) 铃木继美等, 水银と砒, P.83, P.105, 篠原出版 (1977).
- (32) Potter, S., *J. of Natr.*, 104, 638 (1974).
- (33) Jong, H. K., *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 17 (2), 132 (1977).
- (34) 吉林医大, 环境污染所致甲基汞中毒问题, P.217 (1977).
- (35) Yukio Sugiura, *Bioinorganic Chemistry*, 9, 167 (1978).
- (36) 中南矿业学院, 分析化学, 6, 467(1976).
- (37) Perrin, D. D., *Masking and Demasking of Chemical Reaction*, P.53, John Wiley (1970).
- (38) Nishi, S. et al., *Intern. Samp. on Identification and Measurement of Environmental Pollutants*, P. 202, Canada(1971).
- (39) 俞穆清等, 环境科学, 5, 46 (1979).
- (40) 王书海, 环境科学, 4, 36 (1979).
- (41) Jonelov, A. et al., *J. WPCF*, 47, 810 (1975).
- (42) 王书海等, 分析化学, 5, 56 (1981).
- (43) Fishman, M. J. et al., *Anal. Chem.*, 49 (5), 139R (1977), 51 (5), 317R (1979).
- (44) Batleg, G. E. et al., *Water Research*, 11 (9), 745 (1977).
- (45) 俞穆清, 环境科学丛刊, 4 (23) (1980).
- (46) 王书海等, 环境科学, 2, 11 (1978).
- (47) 俞穆清等, 环境科学学报, 2, 180 (1981).
- (48) 兰大化学系, 有机微量定量分析, P 414, 科学出版社 (1978).
- (49) 吉田久良等, 工业用水(日), 8, 15 (1974).
- (50) 寺岛一生等, 工业用水(日), 11, 38 (1974).
- (51) 小田仲彬等, 化学と工业(日), 3, 136 (1972).
- (52) 柴田昌男等, 日本化学会志(日), 12, 2114 (1975).
- (53) 俞穆清等, 环境科学, 4, 10 (1980).
- (54) 外村健三, 日本特许出版公报, 45~25155 (1970).
- (55) Suiuki, T. et al., *Hakko Kogaku Zasshi*, 46, 1048 (1968).
- (56) Tonomura, K., *Biochem. Biophys. Acta*, 182, 227 (1969).
- (57) 谢淑敏, 环境科学, 1, 78 (1979).
- (58) 王穆华, 环境科学情报资料, 1, 76 (1977).
- (59) 高达治等, 环境科学情报资料, 3, 71 (1981).
- (60) Bongers, L. H., *EPA—HVA—16080* (1972).
- (61) Suggs, J. D., *EPA—HTD—16080* (1972).
- (62) 日本特许出版公报, 52~147902 (1977).
- (63) 渡廷博, 港湾技术要报(日), 77, 186 (1975).