

# POPs 对生物体致病机理研究

最近十几年来，由于与POPs有关的环境污染事件层出不穷，POPs会对生物体的神经系统、内分泌系统、免疫系统、生殖和发育产生严重的影响，并且有一些POPs是一级致癌物<sup>[1]</sup>。2001年《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》的签署，正式启动了向有机污染物宣战的进程。其中，POPs对生物体致病机理是目前研究的重点和焦点之一，这方面的研究为制定更加有效的POPs控制措施，更好地保护地球上的生物提供确凿的科学依据。

## 1 直接进入细胞

这种观点认为POPs可能直接进入细胞内，作用于细胞核内的核酸或酶系统，引发遗传变异。通过影响肝脏微粒体代谢酶细胞色素P450酶系的活性，导致机体甾体激素水平的改变和肿瘤发病率的升高<sup>[2,3]</sup>。虽然其发生的机率很小，但是不排除其可能性。

基因转录激活<sup>[20]</sup>。

PCBs组成复杂，毒作用广泛，加上所用试验方法的不同，PCBs表现的类雌激素活性差异很大，对其作用机理的认识也刚刚开始，但是这一领域的研究近年来已经取得了很大的进展。TCDD诱导细胞色素P450酶系的产生，使雌激素代谢加快而降低靶器官内雌激素浓度是可能的机理之一<sup>[21]</sup>。

当前研究发现，一些有机氯类物质能够干扰体内的雌激素水平，影响雌二醇的代谢，因而被称为乳腺癌的作用因子。但是作用机制上，目前的研究结果尚不一致，因此，有必要对二者的因果关系作进一步的确切研究。

### 3 作用于细胞信号传导通路

细胞内胞液中存在一种配体依赖性转录因子——芳香烃受体，它在体内经历一个转变或激活过程，与芳香烃受体核转运（Amt）蛋白相互作用形成同型二聚化合物并移位至细胞核<sup>[22,23,24]</sup>。这种同型二聚化合物多某些特殊的DNA具有高度的亲和力，首先与之形成复合物，并诱发细胞内的信号传导，引起相关基因的如细胞色素P-450的表达和蛋白质的合成。当他们作用于细胞的染色体，使染色体的数目或结构发生变化，从而改变携带遗传信息的某些基因，使一些组织、细胞的生长失控，产生肿瘤；一些可以与DNA共价键合，造成DNA

## 6 协同作用

研究表明，环境中存在的POPs中，有些单个对生物的影响很小，但是如果两种或是多种同时存在，则可能会出现惊人的相加作用，甚至可以达到单独作用的1000倍以上<sup>[31]</sup>。它们之间协同作用因组合的不同而不同，致病机理十分复杂，目前还不完全明了。从Mclachlan等人的实验中推测可能存在以下三种方式，首先是雌激素受体单体上可能存在多个结合位点，其次，前面提到激素受体是以同型二聚体形式发生作用的，因此，有些POPs可能会竞争性地抑制雌激素与其中某一单体的结合，这种方式的可能性最大<sup>[32]</sup>。还有一种可能是POPs与另一种不同的蛋白质结合，与ER结成异型二聚体，如果这种二聚体表现出提高转录复合机制的效率，那么也可能表现出协同效应<sup>[33]</sup>。

## 7 结语

持久性有机污染物已经成为了威胁地球生物生命的潜在威胁，成为了全球性的环境问题，他关系着我们的生存与发展。由于POPs的种类繁多，致病机理复杂多样，不同种类之间可能存在的协同作用更加大了研究的难度。现在虽然对于POPs对生物的致病机理有了一

- [8] 周少奇, 林云琴.环境激素污染研究进展[J].环境污染与防治, 2004, 26(1): 25-27.
- [9] Diel, P., Tissue-specific Estrogenic Response and Molecular Mechanisms [J]. Toxicol Lett. 2002, 127, 217-224.
- [10] Emanuele, M.A., Emanuele, N. Alcohol and the Male Reproductive System [J]. Alcohol Res Health, 2001, 25(4): 282-287.
- [11] 杨杏芬.环境雌激素污染与毒效应研究的现状与展望[J].广东卫生防疫, 2001, 27(1): 20-4.
- [12] 陈学敏.环境卫生学[M].第四版.北京:人民卫生出版社,2001.
- [13] Burkhardt, J. G., Ankley, G., Bell, H., et al. Strategies for Assessing the Implications of Malformed Frogs for Environmental Health [J]. Environ Health Perspect, 2000, 108(1): A31.
- [14] Kwak, H.I., Bae, M.O., Lee, M.H., et al. Effects of Nonylphenol, Bisphenol A, and Their Mixture on the Viviparous Swordtail Fish (*Xiphophorus helleri*) [J]. Environ Toxicol Chem, 2001, 20(4): 787-795.
- [15] 龙鼎新.环境雌激素对生殖和发育毒性的分子机理[J].卫生研究, 2004, 31(2): 139-141
- [16] Benfold, E., Andersen, A., Rasmussen, T., et al. Effect of Highly Bioaccumulated Polychlorinated Biphenyl Congeners on Estrogen and Androgen Receptor

- [30] 李杰,司纪亮. 环境内分泌干扰物质简介 [J] . 环境与健康杂志,2002 ,19 (1) :83-84.
- [31] 史雅娟,吕永龙,任鸿昌,等.持久性有机污染物研究的国际发展动态等[J] .世界科技研究与发展,2003,25(2):73-78.
- [32] 王宁.环境内分泌干扰物健康效应生物学机制研究进展[J] .职业卫生与应急救援,2004,22(4):194-196.
- [33] 吕东阳,李文兰.环境激素作用机制的研究[J] .哈尔滨商业大学学报(自然科学版),2003,19(1):21-23.

## Pops 微生物降解方法研究

微生物降解被认为持久性有机污染物在自然界中降解的主要途径,有关研究也相当活跃。另外,应用生物降解原理治理被污染环境的生物修复技术近年来发展很快,由于它不仅经济、安全,而且所能处理的阈值低、残留少,其应用前景十分广阔 本文根据国际上最新的研究报道,就持久性有机污染物的降解菌株、降解机制以及 pops 污染的生物修复等内容作一简要综述。

基酚)和氯代酚。

表 1 联合国欧洲经济委员会 POPs 控制名单

	英文名称	中文名称	CAS 登记号
禁止使用或排放的化合物	Aldrin	艾氏剂	309-00-2
	Chlordane	氟丹	57-74-9
	Chlordecone	开蓬	143-50-0
	DDT	滴滴涕	50-29-3
	Dieldrin	狄氏剂	60-57-1
	Endrin	异狄氏剂	72-20-8
	Heptachlor	七氯	76-44-8
	Hexabromobiphenyl	六溴联苯	36355-01-8
	Hexachlorobenzene	六氯苯	118-74-1
	Mirex		2385-85-5
	PCB	多氯联苯	
Toxaphene	毒杀芬	8001-35-2	
限制使用或排放的化合物	DDT	滴滴涕	50-29-3
	HCH	六六六	
	PCB	多氯联苯	608-73-1
减少到 1990 年的 排放水平	PAHs <sup>*</sup>	多环芳烃	
	Dioxines/furans	二恶英/呋喃	
	Hexachlorobenzene	六氯苯	

注：\* 为多环芳烃，指苯并(a)芘、苯并(b)荧蒽、苯并(k)荧蒽、茚并(1,2,3-c,d)芘。

表 1 部分 POPs 的降解微生物

POPs	降解菌
艾氏剂	镰孢霉菌、青霉菌
狄氏剂	芽孢杆菌、假单胞菌
DDT 等多种 POPs	白腐真菌
七氯	芽孢杆菌、镰孢霉菌、小单胞菌、诺卡氏菌、曲霉菌、根霉菌、链球菌
丙体六六六	梭状芽孢杆菌、埃希氏菌

表 1)。

## 2.2 降解合成农药的优势微生物

通过适应作用或共代谢作用降解农药的微生物较多，其中黄杆菌属、镰刀菌属、节细菌属、曲霉属、芽孢杆菌属、棒状杆菌属、木霉属等 7 属，在降解作用中占优势(见表 2)。

氯代芳香烃(包括 PCB)、多环芳烃、硝基芳烃、农药(杀虫剂、除草剂)等,大多为异生物合成物(Xenobiotics)。就氯代芳香烃而言,它们广泛用作溶剂、还原剂、导热剂、防腐杀菌剂、除草剂以及化工、医药、农药生产原料与中间体,可通过多种途径如生产废水排放、废物填埋与焚烧、事故性泄漏等进入环境,同时也是许多异生物合成物如农药等在环境中迁移转化(水解)的产物,对环境的污染具有广泛性与普遍性。

### 3.1.1 好氧生物降解研究

以氯代芳香族污染物为例,迄今有关氯苯、氯苯酚、PCB、2,4-D 等污

chlorophenolium 降解 PCP 并非由 pcpB 基因编码的 PCP 4-单加氧酶直接转化为四氯对苯二酚，实际上先转化为四氯苯醌，而后被还原为四氯对苯二酚，该过程由 pcpD 基因编码的依赖于 NADPH 的还原酶催化完成。四氯乙烯脱氯降解菌 Dehalococcoides ethenogenes strain 195 对多种氯代芳烃具有还原脱氯活性。

### 3.1.2 厌氧生物转化与降解研究

氯代芳香族污染物厌氧生物降解是通过微生物还原脱氯作用，逐一脱氯形成低氯代中间产物或被矿化生成  $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$  的过程。

2001 年，Tartakovsky B，Michotte A，Cadieux J C A 提出了氯代芳香烃、多

气联基 (PCP)、砷基基类等有机污染物厌氧降解途径到处理工程与生物修复工

上苯环的稠环化合物，是土壤、水体和空气环境中广泛存在的一类污染物。PAHs主要来源于石化燃料的燃烧过程，是一类被很多国家列入黑名单的有机污染物。如何有效清除 PAHs 造成的环境污染，长期以来是一个世界性的热点与难题

PAHs降解菌筛选的传统的方法是利用平板技术直接分离PAHs降解菌，这一方法由于其便于菌种分离的优点目前仍被广泛使用。Bastiaens等人利用锆-聚砜复合膜这一可吸附PAHs的载体来筛选具有PAHs粘着性的降解菌株，以期提高环境中那些被土壤或淤泥吸附的PAHs的降解效率。随着分子生物学的迅猛发展，基于特定DNA片段或核糖体RNA的检测筛选技术已经逐渐成为一种选择，其关

键在于对PAHs降解途径中关键降解酶的基因序列的测定。这些基因比印有可能成

力。

### 3.2.2 大分子 PAHs 的微生物降解

近年来，对大分子 PAHs 的微生物降解研究进展迅速。2000 年，Robert A . Kanaly 等分离到的降解菌，包括脱氨产碱杆菌(*Alcaligenes denitrificans*)、红球菌、白腐真菌、假单胞菌和分枝杆菌等。

另外，2000 年 Sndarat Boonalmn , Margaret L . Brits et al 从 PAHs 污染的现场分离出的由某些特定的真菌和细菌组成的混合物，能以大分子 PAHs 为唯一碳源和能源，进行生长繁殖。

由以上看出，农药降解微生物在自然界中广泛存在，说明降解农药的菌并非特殊的微生物，而是在自然界中广泛存在。

### 3.3.2 降解基因的克隆与表达

这一领域已经成为当今环境生物技术的研究热点，特别是分子生物学和生物技术的发展极大地推动了农药微生物降解的研究，这一工作基础是对降解质粒的研究，质粒是染色体外的遗传因子，它的基本特性之一是能寄生在寄主细胞内，并和寄主细菌进行同步复制，在细菌细胞分裂时，它能稳定地传给后代细胞。人们已经对除草剂 2,4-D 及 2,4,5-T 的降解质粒做了不少研究。研究证明

吸附，难于受到微生物的攻击。细菌好气降解二恶英有关细菌降解低氯二恶英、DD、DF 的研究比较多。降解的细菌主要有 Burkholderia(Ahraligenes)属，Sphingomonas 属，Pseudomonas 属，Staphylococcus 属的菌株。

1999 年，Megharaj 等发现在土壤中的 Sphingomonas sp. strain RW1 能够生存。在土壤中添加 DD，DF 能被降解。而且，Halden 等也认为在土壤中添加的 DD，DF，2-CDD 能被 Sphingomonas sp. straub RW1 降解。

### 3.4.2 厌氧细菌对二恶英的降解

有研究报告认为由污泥中的厌氧微生物群(多为细菌)可使 1, 2, 3, 4, 6, 7,

## 4 结论

有效防治POPs对环境和人类的危害是一件刻不容缓的大事。我国POPs研究起步较晚，缺乏相关的环境背景资料，研究基础相对薄弱。因此，有必要大力开展有关POPs的基础研究和应用研究，从而制定出符合国情、因地制宜的控制措施。

综上所述，归纳目前POPs的微生物降解研究内容，国内集中在pops的环境化学行为、pops的检测与来源分析、污染治理途径等研究上；国外研究主要是pops的判别与筛选、pops的环境行为、生物毒性、环境风险评价等。国内外对pops在

国外研究者近年来针对一些难降解污染物高效降解途径的缺乏和现有已知途径的缺陷，提出了应用分子生物学等手段进行降解途径的设计、组装，新代谢途径的创建，以扩展降解菌利用底物的范围、避免有毒中间产物的形成、提高底物通量及其生物可利用性、增加催化活性的稳定性等。这方面的工作有赖于对降解菌生理生化、遗传学特性的全面认识，是今后生物降解研究的重点与热点。

(3)在应用基础方面，应用DNA 探针、FISH、DDGE 以及基因芯片(Microarray)等技术研究废水处理生物反应器、污染环境生物修复工艺的微生物种群结构多样性与动态学，在工艺系统水平上表征污染物转化降解与微生物相互

[5] J Harry W . Valack , Dick J . Bakker , Ingvar Brandt , etal . Controlling persistent organ ic po llutants—what next?Environmental Toxicology and Pharmacology ,1998 , 6(3) : 143— 175

[6]Jan Campfens , Donald Mackay . Fugacity—based model of PCB bioaccumulation in complex aquatic food webs . Environ . Sci . Technol . , 1997 , 31(2) : 577— 583

17]张建强 , 二恶英的微生物降解 , 重庆环境科学 , 2003 , 第25卷第10期

[8] ]Rudolph A .Abramovitch ,Bangzhou Huang ,Mark Davis ,etal .Decompo sition of PCB ' s and other po lychlorinated aromat—ics in soil using microwave

[15] E . E . Tarver , H . H . Hill . Comparison of a pulsed electron capture detector and a fourier transform ion mobility detector after capillary supercritical fluid chromatography . Fresenius ' J . Anal . Chem . , 1992 , 344(10— 11) : 453— 459

[16] j Oliver Brueggemann , Ruth Freitag . Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil samples by micellar electrokinetic capillary chromatography with photodiode array detection . J . Chromatogr . A , 1995 , 717(1— 2) : 309—

324

[17] 刘旭光 , 宋福平 , 张杰 , 寡核苷酸芯片在微生物检测中的应用 , 生物技术通

[24] 苏丽敏, 袁星, 持久性有机污染物 (POPs) 及其生态毒性的研究现状与展望, 2003, 重庆环境科学, 第25卷第9期

[25] 朱利中, 张建英. 环境化学. 杭州: 杭州大学出版社, 1998

[26] 王海黎, 陶澍. 生物标志物在水环境研究中的应用. 中国环境科学, 1999, 19(5): 421-426

[27] 李森, 陈家军, 孟占利, 多氯联苯处理处置方法国内外研究进展, 中国环保产业, 2004-2

[28] Song Lin, Peter L. Bullock, Richard F. Addison, et al. Detection of cytochrome

# 有机氯农药分析测定方法研究进展综述

中国作为农业大国，为确保农业增产，粮食免受病虫害，每年都使用了大量的农药。在获得巨大经济利益的同时，也造成这些有毒有害物质在环境基体中残留，对环境和人类健康造成威胁。有机氯农药（Organochlorine Pesticides，简称 OCPs）由于其化学性质稳定，降解缓慢，脂溶性强，易于在生物体内积累和富集等特性，残留时间较长，可通过食物链进入人体，对人类造成致癌、致残、致突等作用。因此，建立快速有效的方法测定分析有机氯农药残留仍然是我们面临的一个重要课题。

## 1 前处理技术

在有机氯农药的分析测定过程中，提取是样品制备的第一步，也是非常重要的一步。提取效果的好坏，一方面取决于溶剂的选择，另一方面和前处理技术（提取方法）也有着密切

物样品中有机污染物的分析,而随着研究的不断深入,其在有机氯农药的萃取上也应用得越来越广泛。SPME技术中的固相为一支覆盖着一层高聚物固定相的熔融石英纤维。固相微萃取的萃取方式主要有2种:一是直接-固相微萃取法(DI-SPME),即将石英纤维直接插入试样中进行萃取,适用于气体与液体中的分析组分;二是顶空-固相微萃取法(HS-SPME),适用于所有基质的试样中挥发性、半挥发性组分分析。固相微萃取法的主要优点是:可加快分析速率;可以对大量的环境样品进行初筛,从而使大量的长残留有机污染物样品的分析成为可能;真正达到了分析的无溶剂化,不但减轻了溶剂对环境的二次污染,而且提高了分析的灵敏度。谢文明<sup>[5]</sup>等采用固相微萃取法,配合气相色谱-质谱法对水样和土壤样品中的有机氯农药进行了检测。M. V. N. Rodrigues等<sup>[6]</sup>采用直接-固相微萃取法,配合GC-MS对药用植物浸液中残留的有机氯农药进行了测定。Bruce A. Tomkins等<sup>[7]</sup>采用直接-固相微萃取法,配合DC-GC- $\mu$ ECD对地下水中的19种有机氯农药进行了检测。同时,他们指出了采用手工操作的固相微萃取装置可能会由于操作者的不同引起检测时进样的差异,导致实验的重现性较差。若要克服这种人为因素引起的缺陷,则必须采用自动化的固相微萃取装置。Ruey-An Doong等<sup>[8]</sup>采用顶空-固相微萃取法对土壤样品中的18种有机氯农药及其代谢物进行了测定,并与索式提取法进行了比较,结果表明,两种方法在测定结果上基本吻合。Hong-Ping Li等<sup>[9]</sup>采用微波辅助萃取-顶空-固相微萃取法(GC-ECD)对水体中的有机氯农药进行

很小的变化时，其溶解能力会有很大的差异，便于流体与溶质的迅速分离。超临界流体萃取技术正是基于流体的这种性质，利用超临界流体在临界压力和临界温度附近具有的特殊性能作为溶剂，从液体和固体中萃取出特定成分，以达到分离的目的。常用的超临界流体有： $\text{CO}_2$ 、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{C}_2\text{H}_4$ 、 $\text{C}_2\text{H}_6$ 、 $\text{C}_3\text{H}_6$ 、 $\text{C}_3\text{H}_8$ 和 $\text{H}_2\text{O}$ 等。该项技术的主要优点是：操作简便；选择性萃取，萃取效率高；没有溶剂二次污染。万绍晖等<sup>[13]</sup>采用超临界 $\text{CO}_2$ 流体萃取法去除当归中残留的有机氯农药，配合GC- $\mu$ ECD测定除毒前后当归中农药残留量，去除率较高。Chunjie Zhao等<sup>[14]</sup>采用超临界 $\text{CO}_2$ 流体萃取法，配合GC- $\mu$ ECD测定了人参中的12种有机氯农药，并采用高效液相色谱（High Performance Liquid Chromatography）检测了人参中的有效成分，表明有效成分并未受到破坏。尽管超临界流体萃取法相对溶剂萃取法来说已显示出诸多优势，但它实际上更适合于测定水体中的有机氯农药，对生物体中的有机氯农药测定技术还不是非常成熟<sup>[15]</sup>。

## 1.5 液相微萃取法

利用空心膜（Hollow fiber membrane）进行微萃取作为一项简单高效的技术，目前已经广泛应用于对环境基体中的痕量有机物的萃取。而液相微萃取法（Liquid phase microextraction，简称LPME）正是在这项技术的基础上发展起来的一项萃取技术，主要应

## 1.6 加压液相萃取法

加压液相萃取法 ( Pressurized liquid extraction, 简称PLE ) 是一项相对较新的萃取技术。该项技术采用的是传统的液态溶剂, 在加压条件下 ( 10–15MPa ), 温度控制在50 –200 之间, 短时间内 ( 5–10min ) 迅速萃取样品 ( 若样品含水量较高则必须先经过干燥 )。它的主要的优点在于萃取时间短, 试剂消耗量与传统的萃取方法相比有了大幅度的减少。Petr Suchan等<sup>[18]</sup>采用加压液相萃取法对鱼肌肉组织中残留的有机氯农药进行了测定, 并与索式提取法进行了比较, 结果表明加压液相萃取法在样品回收率上要高于索式提取法。但加压液相萃取法的局限性也是明显的, 主要有两点。首先, 加压液相萃取法所需的仪器设备的价格远高于索式提取法。其次, 在该实验操作中, 萃取管的最大进样量仅为10g, 这样对于一些被分析物含量较低的样品来说, 萃取效率不高, 导致在后续的分析测定中很难得到准确的结果。

## 1.7 流态床萃取法

流态床萃取法 ( Fluidized-bed extraction, 简称 FBE ) 是在传统索式提取法基础上加以改良发展起来的, 首次应用于有机氯农药测定是在 1997 年。该项技术对有机氯农药的萃取效率与其他萃取法 ( 如微波辅助萃取法、加速萃取法 ) 相当。其主要优点是萃取速度较快。

检测。在 20 世纪 50 年代，农药残留分析局限于化学法、比色法和生物测定法，检测方法缺乏专一性，灵敏度也不高。20 世纪 60 年代，随着色谱技术的发展，使薄层色谱法在农药残留分析中得到广泛的应用。气相色谱法的出现又推动了农药残留分析的高速发展。高效能的色谱柱可将各组分或杂质分离，高灵敏度和专一性强的检测器解决了早期不能检出的微量农药、代谢物和降解产物的分析<sup>[22]</sup>。

气相色谱仪具有稳定流量的载气，载气将汽化的样品由汽化室带入色谱柱，不同组分在色谱柱中得到分离，并先后从色谱柱中流出，经过检测器和记录器，这些被分开的组分成为与之对应的色谱峰。气相色谱法具有高效、高速、高灵敏度和样品用量小的特点，因此得到广泛的应用。在有机氯农药的测定中，通常采用的气相色谱-质谱联用技术（GC-MS）进行定性，气相色谱-微电子捕获检测器联用技术（GC-ECD）进行定量。俞勇等<sup>[23]</sup>用美国安捷伦公司HP6890A型GC- $\mu$ ECD气相色谱仪，对江西省出口大米中的11种有机氯农药残留量进行了测定。余建新等<sup>[24]</sup>用美国安捷伦公司HP6890型GC- $\mu$ ECD气相色谱仪，对油脂、果蔬中的20种有机氯农药残留量进行了测定。成启刚<sup>[25]</sup>等用美国安捷伦公司HP6890型GC- $\mu$ ECD气相色谱仪，对人参、黄芪中的九种有机氯农药残留量进行了测定。安琼等<sup>[26]</sup>用HP-5890型GC- $\mu$ ECD气相色谱仪，对禽蛋中的微量有机氯农药及多氯联苯残留进行了快速测定。阎正等<sup>[27]</sup>用GC-6000型GC-ECD气相色谱仪，对5种中药材中的有机氯农药残留量进行了测定。

## 参考文献：

- [1] 刘硕谦, 刘仲华, 黄建安, 等. 固相萃取-毛细管气相色谱法检测淫羊藿等药用植物有机氯农药残留[J]. 分析试验室, 2005, 24(2): 47-50.
- [2] 诸思燕. 固相萃取有机氯农药及菊酯类农药气相色谱法的研究[J]. 食品科学, 2001, 22(8): 74-76.
- [3] M. Barriada-Pereira, M.J. Gonz'alez-Castro, S. Muniategui-Lorenzo, et al. Determination of 21 organochlorine pesticides in tree leaves using solid-phase extraction clean-up cartridges[J]. Journal of Chromatography A, 2004, 1061: 133-139.
- [4] Stephanie A. Volz, John J. Johnston. Solid phase extraction/gas chromatography/electron capture detector method for the determination of organochlorine pesticides in wildlife and wildlife food sources[J]. J. Sep. Sci. 2002, 25: 119-124.
- [5] 谢文明, 张玲金. SPME-GCMSD 快速检测环境介质中有机氯农药. 吉林农业大学学报, 2003, 25(3): 319-323.
- [6] M. V. N. Rodrigues, F. G. R. Reyes, V. L. G. Rehder, et al. An SPME-GC-MS Method for Determination of

with a hollow fiber membrane , for the determination of organochlorine pesticides in aqueous solution by gas chromatography/ion trap mass spectrometry[J]. Rapid Commun. Mass Spectrom , 2004 , 18 : 3015–3018.

[18] Petr Suchan , Jana Pulkrabová , Jana Hajšlová. Pressurized liquid extraction in determination of polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in fish samples[J]. Analytica Chimica Acta , 2004 , 520 : 193–200.

[19] M. Gfrerer , C. Fernandes , E. Lankmayr. Optimization of Fluidized–Bed Extraction for Determination of Organochlorine Pesticides in Sediment[J]. Chromatographia , 2004 , 60 : 681–686.

[20] 郭梅,黄卫红,陆晓华,等. 亚临界水萃取固相萃取–联用技术对沉积物中有机氯农药的萃取研究[J]. 分析科学学报, 2004, 20(3): 257–259.

[21] 焦琳娟,李雅岚,黄红林,等. SDE–GC– $\mu$ ECD 分析蜂蜜中有机氯农药残留. 华中师范大学学报, 2004, 38(3): 333–335.

[22] 柳丽丽,陈莎,任仁. 有机氯农药的固相萃取前处理技术和分析方法. 北京工业大学学报, 2003, 29(1): 68–72.

[23] 俞勇,邹图德. 大米中 11 种有机氯农药残留量的同时测定[J]. 江西化工, 2004(1): 80–83.

[24] 余建新,胡小钟,邵俊杰,等. 大口径毛细管气相色谱法测定油脂果蔬中 20 种有机氯农药的残留量[J].



# 多氯联苯 ( P C B s ) 分析测定法研究进展综述

## 1.概述

多氯联苯(PCBs)是由两个苯环结合成联苯,再与氯气结合而成的有机化合物,呈现和水一样无色透明,逐渐氯化后,就会呈现糖浆状。

PCBs 是 1929 年问世,因为当时不知道有何用途,所以没有大量制造。30 年代,PCBs 的优点逐渐被发掘,耐酸、耐碱、耐高温,不易氧化及水解,是工业上非常好的安定剂与抗燃剂,用途极为广泛,油漆、塑胶、农药、机油、油墨、非碳复写纸、感热纸……等,都使用了 PCBs,被视为『梦幻的工业用品』。一直到 60 年代末期,科学才逐渐发现 PCBs 含有毒性。

PCBs 的毒性并非急性,而是会慢慢的侵入人体。对于人体的伤害主要在肝、肾脏以及心脏。除了会破坏这些内脏的机能之外,还会缩小其体积,减轻重量。除此之外,还有贫血、骨髓发育不良、脱毛等症状。因为是脂融性,会不知不觉中融入身体里面,并且无法由人体代谢排出体外。表现在外的有颜面、颈部或是身体柔软部位出现疙瘩,或是类似青春痘的皮

萃取时间，萃取的温度和pH值。在各个影响因素及不同水平处理中，以萃取时间30min萃取温度35℃、pH值7.2、搅拌速度1000r/min为最理想。

在固相微萃取技术的研究中，我国率先研发了一种杯[4]芳烃探头顶空固相微萃取(HS-SPME)法。和一般的固相微萃取技术不同的是，该法用合成的杯[4]芳烃作为涂层材料，采用溶胶-凝胶法制备了热稳定性高(380℃)，使用寿命长(180次以上)的SPME探头。试验证明，由于杯芳烃的特殊结构，采用杯[4]芳烃作为涂层材料所制备的SPME探头在对PCBs的萃取效率上要比PDMS高很多。

#### 2.1.1.2微波皂化萃取法

微波皂化萃取的过程是准确称取一定量的样品于聚四氟乙烯溶样杯中，加入25.0 ml皂化萃取溶液，盖好活塞，置于试样罐中，在微波溶样系统中以600 W功率加热4 min，取出以空气或水冷却至常压。

微波直接萃取法由于正己烷+丙酮的萃取能力较强，易将样品许多有机物提取出来而引起较多的干扰；微波皂化提取后直接测定法可将诸如有机氯农药等一些物质碱解，从而消除它们对PCBs测定的干扰，因而干扰减少。

#### 2.1.1.3加速溶剂萃取技术

加速溶剂萃取的方法步骤是将采集的土壤过60目筛，自然阴干后，混合均匀。准确称量1 g土壤样品与1 g硅藻土混匀装入11 mL的萃取池中，使用1:1的正己烷与丙酮混合溶液作

气相色谱/质谱法中比较重要的一种检测方法是气相色谱/质谱离子检测法 (GC/MS - SIM), 在进行GC- MS 分析时, 一般是采用连续质量扫描方式。由于在这种方法中质量范围较宽, 真正用于检测每个有用离子的时间很短, 使得检测灵敏度降低。采用选择离子检测方法, 因只对少数几个有用的特征离子进行扫描, 可大大提高检测的灵敏度。影响这种分析方法准确性的关键是特征离子的选择: 特征离子选择越少, 检测灵敏度越高; 特征离子选择越多, 鉴定化合物的准确度越高。最理想的特征离子是无干扰的离子, 如高丰度的分子离子, 特征的碎片离子等。

#### 2.1.4高分辨气相色谱/质谱法 (HRGC/ HRMS)

生物组织内的痕量多氯联苯(PCBs)由于其含量特别低, 干扰严重, 准确测量非常困难, 即使采用常规的台式气相色谱-质谱联用法, 也会由于基体的严重干扰影响测量的准确度。对于标准物质定值等对准确度和可靠性要求高的定值分析, 目前国际上采用的主要是高分辨气相色谱/质谱法。这种方法可以反映样品中PCBs 的污染水平, 测量数据多以其总量计算或表示。但PCBs 中不同的同类物其生物毒性大不相同, 浓度水平不能正确反映我们最关心的毒性水平, 所以一些国家开始研究单个PCBs 同类物污染状况。高分辨质谱具有很高的选择性和灵敏度, 是工业发达国家普遍利用的法定检测方法。

该法的基本原理与气相色谱/质谱法一致, 只不过其相对于气相色谱/质谱法的适用范围

## 2.3 基因重组细胞测定法

传统的PCBs化学分析方法，处理复杂，费用昂贵，纯化与分析过程费时，无法进行大量环境样品快速筛选和日常监测。基因重组可以将能发生易观察的生物学信号的报告基因与二噁呋类化合物反应原件(DRE)基因片段共同整合到细胞中，构成稳定表达的重组细胞系。由于报告基因受性状基因控制，因此可以直接测定完整细胞的荧光强度，以确定环境样品中二噁呋类化合物如多氯联苯的浓度，省去常规生物分析过程中的细胞破碎、提取和生化反应等繁琐程序，发展一套快速、灵敏、廉价、简便的检测技术。目前这方面的技术发展很快，但大多仍处于实验室的研究过程，用于环境样品测试则少见报。

通过试验得出，生物测定与溶液中的多氯联苯浓度存在很好的剂量 - 效应关系，对环境样品的测定与仪器测定结果也基本吻合。这一方法为实验室内进行环境样品的半定量筛选提供可能，也为野外污染物含量的测定提供参考。因此从理论上讲，这种快速、简便、廉价的生物测定方法作为一种筛选和半定量测定的手段在不断完善后，在某些对精度要求不高，不要求使用复杂、昂贵的仪器分析的场所，是比较理想的替代方法。

## 3. 总结

通过对这几年PCBs分析测定方法的一个总的叙述，我们可以看出关于PCBs的检测的方法越来越多，不仅仅是在PCR的测定上越来越精确，而且不同的方法也有自己的特点，在不同

- [10]张景明, 胡冠九, 周春宏, 穆肃, 多氯联苯的气相色谱 / 质谱 / 质谱 (GC / MS / MS) 法测定 [ J ] , 中国环境监测, 2003, 19 ( 3 ) : 5 - 8
- [11]黄业茹, 施钧慧, 唐莉, GC/ MS 分析环境样品中的多氯联苯 (PCBs) [ J ] , 分析测试技术与仪器, 2000, 6 ( 4 ) : 216 - 224
- [12]蒋世熙, 俞苏霞, 柴剑荣, 郑名友, 吴南翔, 张幸, 盯盯中多氯联苯的气相色谱 - 质谱测定法 [ J ] , 环境与健康杂志, 2005, 22 ( 1 ) : 50 - 52
- [13]邓春晖, 胡耀铭, 胡克季, 染料中间体2,6- 二氯- 4- 硝基苯胺中痕量多氯联苯的GC - MS 分析 [ J ] , 2000, 19 ( 4 ) : 65 - 66
- [14]许华, 易荣, 陈大舟, 李蕾, 方向, 鱼油中多氯联苯的气相色谱-质谱 (GC / MS) 分析 [ J ] , 质谱学报, 2003, 24 ( 1 ) : 261 - 265
- [15]陈海春, 骆虹, 气相色谱法测定土壤中的多氯联苯 [ J ] , 仪器仪表与分析监测, 2002, ( 3 ) : 24 - 26
- [16]陈芸, 杨海英, 纺织品中多氯联苯残留量的测定 [ J ] , 印染, 2004, ( 17 ) : 39 - 41
- [17]于强, 李亚明, 张华, 钟虹敏, 丛丽英, 罗丽梅, 王克强, 徐学仁, 刘现明, 近海贻贝、牡蛎中有机氯农药和多氯联苯的气相色谱法测定 [ J ] , 2002, 21 ( 2 ) : 91-93

clean-up and detection methods for the rapid analysis and screening of seven indicator PCBs in food matrices[J], trends in analytical chemistry, 2002, 21 (1) : 39-52

[27] Takumi Takasuga a, Kurunthachalam Senthilkumar a,\*, Tohru Matsumura b, Ken Shiozaki c, Shin-ichi Sakai d, Isotope dilution analysis of polychlorinated biphenyls (PCBs) in transformer oil and global commercial PCB formulations by high resolution gas chromatography–high resolution mass spectrometry[J], Chemosphere, 2005

[28] Shaogang Chu,† Chia-Swee Hong,\*,† Barnett A. Rattner,‡ and Peter C. McGowan§, Methodological Refinements in the Determination of 146 Polychlorinated Biphenyls, Including Non-Ortho- and Mono-Ortho-Substituted PCBs, and 26 Organochlorine Pesticides as Demonstrated in Heron Eggs[J] Analytical Chemistry, 2003, 75(5) : 1058-1066

[29] Thaeer Barri,? Staffan Bergstro1m,? Jan Norberg,? and Jan ?ke Jo1nsson\*, Miniaturized and Automated Sample Pretreatment for Determination of PCBs in Environmental Aqueous Samples Using an On-Line Microporous Membrane Liquid-Liquid Extraction-Gas Chromatography

# POPs 在水环境中空间分布研究综述

## 1、前言

多氯联苯 (PCBs) 是氯苯苯环上的氢原子为氯所取代而形成的一类氯化物, 它是一种相当重要的持久性有机污染物 (POPs)。PCBs 具有良好的化学惰性、抗热性、不可燃性、低蒸汽压和高介电常数等优点, 极难溶于水而易溶于脂肪和有机溶剂, 并且极难分解, 因而在生物脂肪内大量富集。PCBs 1930 年开始商业性生产, 1973 年以后, 世界各国陆续开始减少和停止 PCBs 生产。1995 年 5 月联合国环境规划署 (UNEP) 理事会第 5 次会议通过了关于 (包括 PCBs 在内的 12 种) 持久性有机污染物 (POPs) 的 18/32 号决议, 国际社会对 PCBs 污染采取了一系列的行动。20 世纪 80 年代我国从比利时、法国等国家进口过大量装有 PCBs 的电力电容器, 这些设备现多已报废<sup>[1]</sup>。POPs 污染的研究受到了多方面的重视, 而其在水环境中的空间分布也成为研究其污染重要途径。

## 2、水环境 POPs 空间分布研究

### 2.1 长江口 PCBs 空间分布研究

长江口是我国最大的河流入海口, 长江口潮滩是上海市城市垃圾等生活和生产废弃物处理场所之一。上海市、整个长江三角洲乃至长江流域的工业污染、农业污染、生活和港口船舶污染等都会成为长江口潮滩境 PCBs 的污染源。从目前的资料看, 长江口 PCBs 与世界各国其它水体比较<sup>[4-6]</sup>, 污染并不严重, 但检出

DDT 等有机氯农药，但由于其在环境中难以降解，致使残留时间长；由于  $DDT / (DDE + DDD) > 1$  仅局限于上层水体，故其污染源主要来自周围地表径流或大气输入。DDD/DDE 比值较大，表明水体主要为还原环境，这与该区属半封闭的海湾、潮差小、潮流弱，水交换较弱有关。因此在澳门内港水体中的 OCPs 高浓度的检出，应引起重视<sup>[12]</sup>。而且根据实验结果，发现目前可能仍有新使用的 DDT 农药进入该区水体，在大亚湾水域也有类似的报道<sup>[13]</sup>。

### 2.3 湖泊 POPs 空间分布研究

山东省西南部的南四湖是我国著名的浅水型河流成因湖泊，从北到南依次由南阳湖、昭阳湖、独山湖、微山湖四个互相连贯的湖泊构成，富营养化问题较为严重。近年来，人湖工业废水和生活污水不断增加，已成为山东省一个污染较重的区域。南四湖作为南水北调东线工程中衔接南北的枢纽区，意义十分重大。杨永亮等人经过对烟台、日照近海及南四湖沉积物中的多氯联苯进行测定，发现山东内陆湖与沿海多氯联苯的来源有所不同，且沿海的污染程度比内陆湖要高出一倍，所以南四湖、日照、烟台近海沉积物样品均远离污染源，因此沉积物中的 PCBs 可能主要来自非点污染源<sup>[14]</sup>。

日照近海及微山湖沉积物中的总 PCDD / Fs 含量比烟台近海要高出 2—4 倍，而南四湖、日照、烟台近海表层沉积物与青岛近海表层沉积物中含 2, 3, 7, 8-PCDD / Fs 总含量以及总共平面 PCBs 相比则属于低含量水平。阳湖、微山湖和日照、青岛近海沉积物中 PCB 同系物的分布基本相同，以特别高的 2, 3, 4, 4, 5—PeCB 为特征，而烟台近海则以特别高的 3, 3, 4, 4'-TCB 为特征。据报道，大气中典型的 PCBs 组成

平上,从PCBs总量研究转向其同系物、异构体的测定及方法研究PCBs是一类复杂的有机化合物,其同系物和异构体数目繁多,结构类似,其结构上的微小差异有时造成环境行为的巨大不同,只有对其同系物和异构体的空间分布研究,才能满足了解其整体空间分布,毒理和迁移转化的要求。而且对于POPs空间分布机理研究不多,提供POPs的解决方法<sup>[30]</sup>以及可行性,会是今后一个热点。

#### [参考文献]

- [1] 陈满荣,俞立中,许世远等,长江口PCBs污染及水环境PCBs研究趋势[J],环境科学与技术,2004.9,27(5)。
- [2] 陈满荣,俞立中,许世远等,长江口潮滩沉积物中PCBs及其空间分布[J],海洋环境科学,2004.5,22(2)。
- [3] 杨毅,刘敏,许世远等,长江口潮滩表层沉积物中PCBs和OCPs的分布,中国环境科学,2003、23(2):215—219
- [4] Thomas R L, Frank R. Trends in organic pollutants in Lake Ontario sediments 1968—1987[J]. *Eclogae Geol. Helv.*, 1994. 87(2): 403—407.
- [5] Chevreuil M, Blanchard M, Teil M J, et al. Polychlorobiphenyl behavior in the water / sediment system of the Seine River, France[J]. *Water Research*, 1998, 32: 1204—1212.

and Related Compounds ,1995) : 3292332.

[19] Schramm K W , Henkelmann B , Kettrup A , et al. Sources ,fate , bioaccumulation and sinks of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in the People's Republic of China , especially Ya-Er Lake area , near Wuhan. Final report[J ] . GSF2Ber , 1999 ,3/ 99 :12114.

[20] Wu W Z , Schramm K W , Henkelmann B ,et al. Survey on PCDDs and PCDFs in sediments and soils in Ya-Er Lake area , China [ J ] . Chin J Oceanol Limnol , 1998 ,16(1) : 45253.

[21] Jiang K, Li L J , Zhou H D. Residual dioxins of sediments and soils in the Lake YAO area of China [ J ] . Oranohalogen Compd ,1997 , 32 : 34237.

[22] Heidi K, Derek C G,Camilla F ,et al. Persistent chlorinated pesticides in air , water and precipitation from the lake Malawi area , southern Africa [ J ] . Environ Sci Technol , 2000 , 34 (21) : 449024495.

[23] Masunaga S , Yao Y, Ogura I ,et al. Historical contribution of different source to environmental dioxin pollution estimated from the Lake Shinji sediment core [ J ] . Organohalogen Compd , 1999 , 43 :3832386.

[24] 聂湘平, 魏泰莉, 蓝崇钰多氯联苯在模拟水生态系统中的分布、积累与迁移动态研究, 水生生物学报, 2004.9, 28 ( 5 )

[25] Men Q Y , Chu S G , Xu X B . Advance of study on the absorption behaviors of PCBs in environments[J ] . Chinese Science Bulletin , 2000 , 45(15) : 1578 1579[孟庆昱, 储少岗, 徐晓白. 多氯联苯的环境吸附行为研究进展. 科学通报, 2000, 45(15) : 1578 1579]

# 持久性有机污染物 ( POPs ) 的生物毒性和生态效应

在过去的数十年中，由于释放到自然环境中的危害环境和人类健康的化学品越来越多，许多负面影响逐步显现，人们对这些化学品的警惕性也在不断提高。其中被称为持久性有机污染物的物质已引起了全世界的普遍关注，因为这类物质给人们带来越来越多的健康和环境问题。研究持久性有机污染物的生态毒性，对于这类化学品的生态风险评估具有重要意义。

## 1 持久性有机污染物的定义

持久性有机污染物又称难降解有机污染物(简称 POPs) 联合国欧洲经济委员会(UNECE) 将它们定义为是一类具有毒性，易于在生物体内富集，在环境中能够持久存在，且能通过大气运动在环境中进行长距离迁移，对人类健康和环境造成严重影响的有机化学污染物。1997 年，联合国环境规划署提出了需要采取国际行动的首批 12 种 POPs，即艾氏剂、狄氏剂、异狄氏剂、DDT、氯丹、六氯苯、灭蚁灵、毒杀酚、七氯、PCBs、PCDDs 和 PCDFs，前 9 种是农药，PCBs 是工业化学品，PCDDs 和 PCDFs 是化学产品的杂质衍生物和含氯废物焚烧的产物。

食鱼鸟繁殖能力的远期和细微的影响的文章不断在欧洲发表。人们欣慰地看到,在一些地方,顶端捕食者POPs残留减少时,其种群数量又开始增加。如英国北海东南海湾的海豹<sup>[8]</sup>、Baltic海白尾鹰、Great Lake食鱼鸟<sup>[9]</sup>等。POPs(特别是PGBs)对繁殖能力的损害在英国Baltic海、荷兰Wadden海的海豹<sup>[10]</sup>和加拿大圣劳伦斯海湾的鲸鱼上得到证实。

### 3.1 对免疫系统的毒性效应

POPs会抑制生物体免疫系统的功能。POPs对免疫系统的影响包括抑制免疫系统正常反应的发生,影响巨噬细胞的活性,降低生物体对病毒的抵抗能力。研究人员通过测试Florida海岸的宽吻海豚的肝血发现海豚的T 细胞淋巴球增殖能力的降低和体内富集的有机氯相关显著<sup>[11]</sup>。Brouwer等研究也发现海豹食用了被PCB污染的鱼会导致维生素A和甲状腺激素的缺乏,而这两种物质的缺乏使它们更易感染细菌<sup>[12]</sup>。

POPs对人的免疫系统也有重要影响。POPs物质对人类的影响主要是通过食物链来实现的,其次是通过呼吸和皮肤接触进入人体体内。POPs首先被植物、海洋微生物及昆虫所吸收,然后以上生物又被较强大的生物捕食,这些POPs污染物随着其在食物链中的循环,最终会污染了鱼、肉及奶乳食品。这些被污染的食品被人类食后,POPs就被藏匿于脂肪纤维中,并且可通过胎盘和哺乳传染给婴儿。Weisglas-Kuperus等研究发现,人免疫系统的失常与婴儿出生前和出生后暴露于PCBs和PCDDs的程度有关<sup>[13]</sup>。由于POPs易于迁移到高纬地区,POPs对于生活在极地地区的人和生物影响较大。生活在极地地区的因纽特人由于日常

导致癌症、雌性化和胎儿畸形，而且比致癌低100倍的浓度的就足以造成人的生殖和发育障碍。美国EPA在评价二恶英的生殖毒和内分泌毒的同时指出，它可使男性儿童雌性化、影响儿童发育、抑制肌体免疫功能，对肝脏等都可能造成伤害。日本将二恶英列入影响人类生育的三大环境激素中最难解决的一种，声称它可致人的流产、死胎和子宫内膜移位和子宫内膜炎等<sup>[27]</sup>。1997年，世界卫生组织(WHO)的国际癌症研究中心(IARC)，在流行病学调查的基础上，宣布二恶英为一级致癌物，完全确定了它对人类的致癌作用。

### 3.4 致癌作用

实验表明几种POPs会产生毒性，促进肿瘤的生长。对在沉积物中PCBs含量高地区的大头鱼进行研究，发现大头鱼皮肤损害，肿瘤和多发性乳头瘤等病的发病率明显升高<sup>[28]</sup>。2,3,7,8-TCDD对小鼠、大鼠、仓鼠、田鼠进行19次染毒试验，致癌性均为阳性<sup>[29]</sup>。国际癌症研究机构在大量的动物实验及调查基础上，在1997年将2,3,7,8-TCDD定为人类I级致癌物，PCBs、PCDFs定为 II级致癌物<sup>[30]</sup>。

### 3.5 其它毒性

POPs还会引起一些其它器官组织的病变。如TCDD暴露可引起慢性阻塞性肺病的发病率升高；也可以引起肝脏纤维化以及肝功能的改变，出现黄疸、精氨酶升高、高血脂；还可引起消化功能障碍<sup>[31]</sup>。据薛建华等人报道，高浓度的PCBs对人体中枢神经有麻痹作用，慢性接触则可使肝、肾、肺等内脏发生病理改变<sup>[32]</sup>，即使在极低的浓度下PCBs还是可以对生物和

possible environmental effects . Pure and Appl . chem . , 1996 , 68 : 1771 ~ 1780 .

4 Muir IX : G , Ford CA , Grift NP , et al . Arctic marine ecosystem contamination . Sci . Tot . Env . 1992 , 122 : 530~ 542 .

5 PREST I , JEFFERIES D J . MOORE N W . Polychlorinated biphenyls in wild birds in Britain and their avian toxicity [J] . Environ Pollut , 1970 , 1(3) : 26 .

6 RATELFFE D A Decrease in eggshell weight in certain birds of prey [J]. Nature , 1967, (215) : 208--210

7 RATELFFE D A . Changes attributable to pesticides in egg breakage frequency and eggshell thickness in some British birds [J] . J. Appl Ecol , 1970, 7(6):67—115.

8 REIJNGDERS P J H , RIES E H , TOUGAARDS S , et al . Population development of harbor seals in the Wadden Sea after the 1988 virus epizootic [J] . J. Sea Res , 1997, (38):161--168

9 MUNRO I C DELZELL E , DOULL M D , et al . Interpretive review of the potential adverse effects of chlorinated organic chemicals on human health and the environment [J]. Regul Toxicol Pharmacol, 1994, (20); S1--1056

10 BRGMAN A , OLSSSEN M . Pathology of Baltic grey seal and ringed seal females with special reference to adrenocortical hyperplasia : is environmental pollution

Pollutants。Bad Hertzberg。Germany。November 3 ~ 7 , UN-ECE convention on Long-Range Transboundary Air Pollution , Task Force on Mapping · 1997 .

20 Bjorn Brunstrom , Krister Halldin , Ecotoxicological risk assessment of environmental pollutants in the Arctic [J] Toxicology Letters , 2000 , 112—113 : 111-118 .

21 Reijnders PJH . Reproductive failure in common seals feeding on fish from polluted coastal waters . Nature , 1986 , 22 : 147~ 156 .

22 方昌阁 , 张才乔 , 夏国良等 . 多氯联苯对鸡胚卵巢发育和配子分化的影响 . 中国农业大学学报 , 2001 , 6(3) . 1 ~ 5 .

23 Peterson RE , Moore RW , Mably TA . et al . Male reproductive system ontogeny effects of perinatal exposure to 2 , 3 , 7 , 8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin in Chemically-Induced Alterations . In : Colborn T , Clement C , Sexual and Functional Development : The wildlife / Human Connection . Princeton Scientific Publishing , Princeton , NJ , 1992 , 175 ~ 193 .

24 Jacobson J , Jacobson S , Schwartz P , et al . Prenatal exposure to an environmental toxin : a test of the multiple effects model . Developmental Psychology , 1984 , 20 : 523 ~ 532 .

25 Jacobson JL , Jacobson SW . Intellectual impairment in children exposed to polychlorinated biphenyls in utero . New England Journal of Medicine , 1996 , 335 : 783 ~ 789 .

# 有毒有机污染物的 QSAR 和 QSAR 研究进展

## 引言

随着化学工业的发展，数以万计的有机化合物进入了人类赖以生存的生态环境并广泛分布于世界各个角落，这些化合物在给人类带来方便和益处的同时已给环境造成了负面影响。例如烃类化合物是石油的主要成分，在给人类带来能源的同时，通过工业加工和人们日常生活的使用、汽车尾气的排放等方式进入大气，成为大气的主要污染源之一。而多环芳烃、取代苯、有机氯农药等持续性有机污染物，如六氯苯，因其水溶解度低，脂溶性高，在环境中不易降解而且生物容易积累，给人类和其它生物造成更大危害。因此，对这类污染物的物理、化学性质和环境影响的分析显得尤为重要。研究污染物的方法通常有两种，其一是通过实验手段测定污染物理化性质和对生物的毒性，这种方法需要大量人力、财力和时间，但是面对日益增长的人工合成物，对所有化合物进行实验已不太可能。其二是根据已有的实验事实，通过定量结构 - 活性 / 性质相关性 (QSAR/QSPR) 来获得污染物的物性数据，目前 QSAR/QSPR 已成为评价污染物环境行为的一种方便快捷而实用的方法，并且广泛应用于化学、生物、环境科学、药物学等领域[1~4]。

### 1.1.2 线性自由能法(LFER 法)

Hansch 认为[7],如果不考虑有机物在生物体内的代谢,那么生物毒性可以认为是该物质的立体效应 (Taft 常数 $E_s$ )、电子效应(Hammett 常数  $\sigma$ ) 及疏水效应( $\log P$ ) 的函数,可用下式表达:

$$-\log LC_{50} = a \log P - b (\log P)^2 + c E_s + d \sigma + e \quad (2)$$

式中,  $a, b, c, d, e$  为常数。多数Hansch 相关方程,并不一定同时包含 $\log P, E_s, \sigma$  三种结构参数,如果有机物分子不太大,电性效应和立体效应有时可以忽略,则方程(2) 可简化为方程(1),这就是常用的辛醇/水分配系数法。由于Hansch 方法的参数较易获得,并具有一定的理论意义有助于人们理解生物活性的作用机制,因而直至今日仍有许多QSAR 研究者采用这种方法。

### 1.1.3 线性溶剂化能相关方法(LSER 法)

LSER 法是由Kamlet 等人提出[8],认为有机物的溶解性与分子体积、极性和酸碱性三方面的结构性质相关,这三方面的性质可由四种溶剂化色散参数来定量描述,它们是: $V_i/100$  - 分子体积项;  $\delta$  - 分子偶极项;  $\sum m$  和  $\sum m^2$ 氢键项。LSER 法的表达式为[9]:

$$-\log LC_{50} = m V_i/100 + s \delta^2 + a \sum m + b \sum m^2 + c \quad (3)$$

Hermans 等人首次从分子结构角度计算了分子总表面积(TSA),并从理论上建立了溶解度与TSA 的关系。另外一些学者研究了有机物的生物毒性与分子表面积之间的相关性[15]。TSA 的计算方法有Hermans 法、Valvsni 法等,但计算过程较复杂,应用计算机程序(Nemesis) 计算较简便。

### 1.1.7 量子化学法

通过对有机物分子的量子化学计算,可以全面获得有关分子的电子结构和立体结构的信息,如分子轨道能级、原子的电荷密度、偶极矩、分子净电荷以及优势构象等。目前常用的量子化学算法有MNDO 法、MOPAC2AM1 分子轨道法等。相比于传统的经验参数,采用量子化学参数对化合物的描述更加全面,理论性更强,因而将量子化学方法引入QSAR 研究成为目前QSAR 发展的一个新方向[16]。量子化学方法的不足之处在于量化参数复杂多样,使得人们在模型参数的选择、定量模型的确定及毒性机理的解释方面遇到一定困难,目前量子化学方法仍处于探索阶段。

## 2.4 硝基苯的 QSAR 研究

周文富[20]等人应用 FMO 的电荷和能量两者合一的新参数  $SEiHo$  同  $\lg Kow$  关联, 所得到的毒性方程的生物效应规律比文献相关性更好。

Deneer[21]等人以 20 余种硝基化合物对大型蚤(*Daphnia magna*)  $EC_{50}$ , 采用  $\lg p$  和  $R$  作了 QSAR 回归分析, 结果认为, 对单硝基化合物可用辛醇/水分配系数( $\lg p$ ) 来描述其结果稍高于以麻醉型作用为基础所预期的最小毒性值。二硝基化合物毒性高于单硝基化合物, 并由  $\lg p$  及  $R$  联合建立 QSAR 模型。

分子全息是一种新的分子结构表征技术。戴玄吏[22]基于分子全息的结构-活性关系技术(Holographic QSAR, HQSAR)将化合物的生物活性与其以分子的亚结构碎片的类型和数量所描述的分子组成之间建立相关关系, 应用偏最小二乘回归技术建立定量预测模型, 从而对化合物的生物活性进行预测。HQSAR 方法可以避免传统 QSAR 方法中参数的自相关问题, 同时不需要像三维 QSAR 技术那样进行三维分子模拟和分子叠合, 并且分析快速、预测能力高, 作为一种快速的筛选技术, 非常适合于对大量的有机化学品的环境行为和生态毒性进行预测和筛选[23]

## 2.5 苯酚类的 QSAR 研究

程. 通过对四种方法的比较研究,用线性溶剂化能相关方法得到的QSAR 方程拟合效果较好,且适用的化合物范围较广.

### 3 有毒有机污染物的 QSAR 和 QSPR 研究方法的展望

QSAR/QSPR 方法体系广泛应用于对各种有毒有机污染物的毒性研究,近来的QSAR/QSPR 研究不只是停留在采用一些经验参数定量描述有毒有机污染物的生物活性和毒性,而是向着更加注重模型的理论性、智能化和程序化方向发展。

#### [参考文献]

- [1] 王连生. 韩朔睽等.分子结构、性质与活性[M]. 北京:化学工业出版社, 1997.
- [2] 戴家银, 韩朔睽, 王连生. 应用量子化学预测多氯有机物的分配系数[J]. 环境科学学报, 2000, 20(6): 693~698.
- [3] 陈艳, 冯长均. 连接性指数对脂肪醇 QSPR/QSAR 研究[J]. 环境化学, 2000, 19(6): 538~543.
- [4] 张达仁. 分子表面积的分析计算和它与疏水参数的相关性[J]. 环境科学学报, 1995, 15(3):

- [18] 杨海浪. 多氯联苯(PCBs)类化合物 QSPR/QSAR 研究. 武汉科技学院学报, 2003 16 (5).
- [19] 李功. THYESS 法结合 QSAR 分析对环境内分泌干扰性物质的筛检研究, 宁夏大学学报 2003, 24 (4).
- [20] 周文富. 硝基苯类化合物的 FMO 位电荷密度能  $SE_i$  HO 与生物毒性的 QSAR 研究[J]. 有机化学 2003, 23 (7).
- [21] DEN EER J W, VAN L EEUW EEN C J, SE IN EN W, et al. Q SAR study of the toxicity of nitrobenzene derivatives towards *Daphnia* Magna, *Clorella* Pyrenoidosa and *Photobacterium* Phosphoreum [J]. *Aquatic Toxicology*, 1989, 15: 83298.
- [22] 戴玄吏. 应用分子全息 QSAR 技术预测硝基芳烃的遗传毒性. 环境科学学报, 2003, 23 (25).
- [23] Michal Seel, David B, Peter Willett. Effect of parameter variations on the effectiveness of HQSAR analyses [J]. *Quantitative Structure-Activity Relationship* 1999, 18: 245—252
- [24] 于瑞莲. 酚类对大型蚤的急性毒性及 QSAR 研究. 华侨大学学报(自然科学版), 2003, 24 (1).
- [25] 郭明. 酚类化合物的 QSAR 研究. 环境科学学报 1998, 18 (2).
- [26] 苏丽敏, 用 QSAR 模型预测苯酚类化合物对发光菌的联合毒性. 中国环境科学

## 1. PAHs的采样技术

PAHs属于半挥发性有机污染物，5环以上的PAHs大部分以颗粒状存在。自从1952年Waller首次监测大气中BaP以来，PAHs的采样技术不断完善。大量文献表明：当前空气中PAHs采样方式可分为主动采样(Active Sampling)和被动采样(Passive Sampling)两种，所用采样器有大流量采样器和撞击式分级采样器两大类。研究表明，主动采样常用吸附剂、滤纸、撞击式检尘器等来采集目标化合物；被动采样技术是基于被分析物沿着浓度梯度方向朝目标化合物的沉积槽移动。被动采样技术轻便、无噪音、价廉、分析成本低，是使用较多的采样技术。在实际采样中，通常用滤纸等收集吸附在颗粒物上的PAHs，用固体吸附剂捕获气相中易挥发的PAHs。综合大量文献可知，常用的滤纸有玻璃纤维滤纸和银膜。Lao等<sup>[2]</sup>较早测定了粉尘中的PAHs。用石英纤维滤纸捕集大气粉尘，除苯并(a)芘外，

## 2. 样品预处理

PAHs监测分析中，样品的预处理也非常重要。常见的预处理方法有索氏提取法、真空升华法、气相色谱法(GC)、液相色谱法(LC)、超声提取法、超临界流体提取法(SFE)等。Marce等<sup>[5]</sup>对测定PAHs时的固相萃取法(SPE)进行了综述。Eisert等<sup>[6]</sup>评述了固相微萃取气相色谱法测定水中PAHs的进展。表1是各种提取方法的比较。

表1 各种提取方法的提取效率

提取方法	提取溶剂	环境大气颗粒物	排气颗粒物
索式提取	苯-乙醇	1	1
	二氯甲烷	0.93	0.88

mm、膜厚0.1 μm 的甲基硅油色谱柱分离，快速测定了空气中34种挥发性和半挥发性有机污染物，所用时间仅为8~100 s，检出限达亚ng/g级，但是某些PAHs异构体不能得到分离。气相色谱-质谱法(GC-MS)是国内研究人员常用的检测方法。游静，尤进茂等人用GDX-502作吸附剂采样<sup>[8]</sup>，超临界流体萃取纯化，气相色谱-质谱法(GC-MS)测定实验室空气中的有机污染物，并对采样、固相萃取的条件进行最优化，发现该前处理的效率比热脱附高。张兰英等<sup>[9]</sup>用GCMS法测定了炉灶烟气中总PAHs，研究了多种采样装置。用过滤膜吸附采样，检出了62种PAHs；用聚亚胺酯泡沫吸附剂采样，检出了49种PAHs；用GDX-102作吸附剂，仅检出了3种PAHs。为调查有害污染物干、湿沉降量对大湖 (greatlakes)的影响，Sweet等<sup>[10]</sup>用气相色谱-质谱法 (GCMS) 测定了大湖附近的空气飘尘和沉降物中的PAHs，发现空气飘尘中苯并(a)芘的年平均浓度为从远端的6 pg/m<sup>3</sup> 到

效的分离能力，能检出PAHs的衍生物和异构体。测定焚烧厂烟气中PAHs，通常是采用样品的捕集预富集、溶剂萃取和二维分析方法，如高分辨气相色谱/质谱法(HRGC/MS)或高效液相色谱/紫外检测法(HPLC/UV)<sup>[20]</sup>。其主要缺点是费时，在取样后通常需要几个小时甚至几天才能得到结果。传统的质谱检测器扫描速度太慢，无法满足要求。使用高速气相色谱分离往往受到检测器响应太慢的影响。最近开发的气相色谱—飞行时间质谱联用法(GC—TOFMS)能克服上述所有缺点<sup>[21]</sup>，满足快速分析的要求。各种方法分析颗粒物上PAHs的性能，结果表明HPLC—FD法的检测限最低，且操作方便、快速、经济，在PAHs分析中具有独特的优点。值得注意的是，上述几种方法较适合分析相对分子质量较小的PAHs( $M_r < 300$ )，对于相对分子质量大的PAHs，该方法不甚完美。为填补这一空缺，我国的黄翠玲等<sup>[22]</sup>采用HPLC—MS检测了北京市工业区大气颗粒物样品

离子化过程中使用双激光器,可通过选择性地记录其电离电压和激发态寿命的不同,很简单地分别分析异构体。超声喷射技术的使用,给常态下无结构特征吸收光谱的分子提供了特殊极高光谱选择性<sup>[26]</sup>。使用共振增强的多光子离子化(REMPI)技术,可对分子形态进行选择性的飞行时间质谱检测。由于紫外激光光谱的光谱选择性,共振增强的多光子离子化可选择性地对复杂混合物中某些组分离子化。Walckhardt等<sup>[27]</sup>用时间分辨的激光质谱法测定汽车尾气中25种化合物。带有脉冲可调激光器的反射式飞行时间质谱仪有很高的时间分辨率(小于10 ms)和灵敏度(1 g / L),有较好的定量精度(RSD=10%),可用于测定众多排放污染物。在线分析对实时监控垃圾焚烧过程中产生的有害物质和优化燃烧条件具有重要意义。1997年用可移动式REMPI—TOFMS首次在线分析了垃圾焚烧炉中 $1 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-7}$  g / mL范围PAHs<sup>[28]</sup>,时间分辨达5 Hz。用溢流式进样接口,

文献数量剧增，特别是美国、日本、加拿大等经济发达国家的科研人员在这方面的文章数量占很大比例。这些

都是和全球环保工作的逐步开展、人们环保意识的日益增强分不开的。在这方面，中国的科研人员也做了大量研究工作，发表文章也较多，说明我国的环保问题正日益受到重视。综观以上几个方面，目前对于大气中PAHs课题的研究进展和有待解决的问题可概括如下：大气中PAHs以气相和吸附在颗粒物上两种形式存在，其主要来源于交通和燃料的不完全燃烧；当前空气中PAHs的采样方式可分为主动采样和被动采样，所用采样器有大流量采样器和撞击式分级采样器两大类，如何研制新型、低噪声、小体积的采样器，阻止采样过程中PAHs的挥发损失、反应等仍是值得研究的课题；从样品中提取PAHs的方法有索式提取法、超声提取

- [8] 游静, 尤进茂, 王田俊, 包永新, 管佑信. 分析化学[J], 1998, 26(7): 886.
- [9] 张兰英, 郑松志, 安胜姬, 韩静磊, 徐景梅. 分析化学[J], 1997, 25(11): 1264.
- [10] Sweet C W, Harlin K S. Proc. Annu Meet—Air Waste Manage Assoc., 89th[C]. 1996, mp201 / 1-mp201 / 15.
- [11] Pritchett T H. Preprinted Extended Abstract. Presented before the Division of Environmental Chemistry, 1990, 288.
- [12] Berset J D, Ejern M, Holzer R, Licher P. Anal. Chim. Acta[J], 1999, 383: 263.
- [13] Bernal J L, Nozal M J, Toribio L, Serna M L, Borrull F, Marce R M, Pocurull E. J. Chromatogr., A[J], 1997, 778: 321.

4) : 299 .

[24] Rhodes G , Opsal R B , Meek J T , Reilly J P . *Anal . Chem . [J]* , 1983,55 : 280 .

[25] Hager J W , Wallace S C . *Anal . Chem . [J]* , 1988 , 60 : 5 .

[26] Levy D H . *Adv . Chem . Phys . [J]* , 1981 , 47 : 323 .

[27] Walckhardt C , Boesl U , Schlag E W . *Anal . Chem . [J]* , 1994 , 66 : 1062 .

[28] Zimmermann R , Heger H J , Kettrup A , Boesl U . *Rapid Communications in Mass Spectrometry*[J] , 1997 , 11 : 1095 .

[29] Zimmermann R , Heger H J , Kettrup A . *Fresenius J . Anal.Chem . [J]* , 1999 , 363 : 720 .

[30] Heger H J , Zimmermann R , Dorfner R , Beckmann M , Griebel H , Kettrup A , Boesl U . *Anal . Chem . [J]* , 1999 , 71 : 46 .

[31] Muhlberger F , Zimmermann R , Kettrup A . *Anal . Chem . [J]* , 2001 , 73 : 3590 .