

硝基芳烃类污染物 对水生态系统的毒理研究述评

张德禄¹, 杜庆才², 彭亮¹, 延庆云¹, 刘永定¹, 胡春香^{1*}

(1. 中国科学院水生生物研究所, 湖北 武汉 430072;

2. 西北师范大学 生命科学学院, 甘肃 兰州 730070)

摘要: 硝基芳烃主要通过废水、粉尘、蒸气等形式污染环境, 影响人体健康。从其对水生生物(包括生产者、消费者和分解者)的形态结构、生理生化、分子机制和对水生态系统的影响等方面综述了它们的生态毒害和致毒机理。

关键词: 硝基芳烃; 污染物; 生态毒理

中图分类号: Q 178.1

文献标识码: A

文章编号: 1001-988X(2007)05-0098-04

On ecotoxicology of nitryl aromatic hydrocarbon compounds in water ecosystem

ZHANG De-lu¹, DU Qing-cai², PENG Liang¹, YAN Qing-yun¹,

LIU Yong-ding¹, HU Chun-xiang¹

(1. Institute of Hydrobiology, the Chinese Academy of Sciences, Wuhan 430072, Hubei, China;

2. College of Life Sciences, Northwest Normal University, Lanzhou 730070, Gansu, China)

Abstract: Nitryl aromatic hydrocarbon affect environment and human health mainly by waste water, dust and smoke. This paper reviews their ecotoxicological effect on hydrobionts (including producers, consumers and disintegrators) from cell structure, physiology, biochemistry and molecular biology, and aquatic ecosystem from pond microcosm. Meanwhile, their poisonous mechanism is analyzed as well from mammalian side.

Key words: nitryl aromatic hydrocarbon; contamination; ecotoxicology

硝基芳烃是染料、炸药、农药、医药、塑料、涂料等化学工业的重要生产原料, 并且随着精细化工工业的发展, 它们的需求明显在上升。由于这些产品的生产流程长、产品收率低、中间体复杂、副产品多, 使废水中含有大量硝基苯类有毒原料和副产品。虽然我国对生产废水排放有严格的限制, 对这类废水的治理也进行了大量的研究, 但有不少污染物仍然排入江湖^[1]。它们进入水体后, 不但引起水质感官性状的严重恶化, 给地面水自净过程造成困难, 更重要的是它们对水生生物和水生态系统

均表现出致毒效应, 又都难以自然降解^[2], 给生态环境和人类健康造成直接或间接的危害。美国环境保护局(EPA)在1985年将其列为优先控制的环境污染物^[3]。笔者就该类化合物对水生生物、水生态系统的毒性及其致毒机理方面的研究进展作一综述。

1 对初级生产者的影响

2,4-二硝基甲苯等化合物对斜生栅藻(*Scenedesmus obliquus*)的联合毒性(48 h)显示,

收稿日期: 2006-10-28; 修改稿收到日期: 2006-12-30

基金项目: 国家财政部专项计划课题支持项目(2005-09)

作者简介: 张德禄(1963—), 男, 甘肃榆中人, 副教授, 在读博士研究生。主要研究方向为环境毒理学。

* 通讯联系人, E-mail: cxhu@ihb.ac.cn

2,4-二硝基甲苯和对硝基苯胺、2,4-二硝基甲苯和对二硝基苯、2,4-二硝基甲苯和对硝基苯甲醚均表现为协同毒性作用。2,4-二硝基甲苯和对硝基苯酚、2,4-二硝基甲苯和对硝基甲苯、2,4-二硝基甲苯和对硝基氯苯均表现为拮抗作用。但它们均能使有机体似亲孢子释放受阻,产生异形巨细胞,细胞核、细胞器甚至原生质解体^[4,5]。硝基苯、苯胺与1-硝基苊的混合毒性也呈协同作用,而苯酚、甲苯与1-硝基苊混合则呈拮抗作用^[6]。从其致毒机理来说,单硝基取代物的毒性取决于其疏水性,而二硝基取代物的毒性取决于其电子属性^[7]。

苯酚、硝基苯和苯胺等 11 种麻醉型污染物对蛋白核小球藻(*Chlorella pyrenoidosa*)生长抑制实验表明,细胞内污染物在 0.1~1.6, 0.5~17 mmol·kg⁻¹ 浓度时可抑制 10%~50% 的细胞生长,这与 0.7~2.3, 2~14 mmol·kg⁻¹ 浓度下抑制羊角月牙藻(*Selenastrum capricornutum*)的情况完全一致。针对污染物直接作用于生物膜的理论,建立的结构活性相关模型显示,随着污染物疏水性和氢结合供体能力的强化、氢结合受体能力的弱化,其毒性会有所增强^[8]。另外,2,4-二硝基苯胺、2,4-二硝基氯苯、间二硝基苯等均使盐藻(*Dunaliella salina*)致毒,混合时毒性有相加作用。且随浓度的增大,逐渐使细胞体积变小,形状不规则,直至破裂解体^[9]。硝基苯对莱茵衣藻(*Chlamydomonas reinhardtii*)的生长和光合生理有明显抑制作用,主要表现在其明显降低光合色素的含量、光能转换效率(F_v/F_m)、电子传递速率(ETR)、净光合速率(P_n)方面^[10]。

氯代芳香族化合物对羊角月牙藻(*Selenastrum capricornutum*)的急性毒性实验表明,分子总能量 TE 是决定该组化合物毒性的关键参数,TE 越高,反应活性越高,对藻的毒性也越大。其致毒的关键步骤包括由疏水性所决定的传输分配过程和生化反应过程^[11]。

2 对消费者的影响

2.1 对浮游动物的影响

硝基苯类化合物对大型蚤(*Daphnia magna*)的急性毒性试验表明,因取代基的不同或取代位置的不同而使化合物表现出不同的毒性。在王阳峰等^[12]研究的 13 种污染物中,对二硝基苯的毒性最强,属极毒类物质。而化合物的毒性与分子的立体

效应有关,二硝基化合物比单硝基化合物的毒性强,相同取代基邻位比间位毒性大,不同取代基间毒性顺序为 Br>Cl≈NO₂>CH₃>NH₂^[13]。对隆线蚤(*Daphnia carinata*)的毒性主要与分子的轨道能有关;硝基苯类可以作为亲电试剂,在细胞内发生还原反应,从而产生潜在的毒性更强的亚硝基化合物,而部分含有氨基和羟基的化合物,其毒性亦与疏水性有关^[14]。

2.2 对鱼类的影响

硝基苯对鱼类的毒性主要表现为于内脏器官。例如,在一定浓度范围内,硝基苯类污染物对鲤鱼肝微粒体 EROD(7-乙氧基-异吩唑酮-脱乙酰基酶)的活性有诱导作用,而且剂量效应关系明显^[15];对氯硝基苯(P-NCB)因产生大量过剩的活性氧中间体,使 CAT 上的一SH 巯基氧化成 SOS,从而造成对草鱼肝胰脏过氧化氢酶(CAT)活性的明显抑制^[16]。

硝基苯对鱼类的分子毒性表现在对 DNA 的影响。例如,它可引起鲫鱼血细胞 DNA 单链断裂,出现拖尾的彗星细胞,而且呈现明显的剂量-效应关系^[17]。在腓鱼精子 DNA 杂交过程中,对硝基苯酚显示对 DNA 的毒性,而且其损伤主要表现在生物半保留复制过程中^[18]。实验证明,硝基苯类化合物对鱼类的急性毒性不是受化合物在鱼体内的富集决定,而主要是受化合物的亲电反应性决定,而化合物的亲电性主要受苯环上硝基的数目和位置影响^[19]。

3 对分解者的影响

分解者本是水生态系统中有机的降解者,对清除硝基芳烃有很重要的功能。但事实上仅部分微生物有降解硝基芳烃的功能^[20],不少微生物也受它们的毒害。生物发光菌 *Vibrio harveyi* 的毒性检测可以用于硝基苯和二硝基苯及其它混合毒物的生物检测^[21]。但在等剂量配比下,2,4-DNT 与其它种类硝基苯衍生物混合,有明显的毒性相加作用。而且在单一毒性的 3.5%~8.7% 时就可引起发光菌 50% 的发光抑制,只有单一毒性监测并不合理^[22]。

4-硝基联苯可造成细菌的突变,而且致突变性的强弱与分子大小和苯环的数量无关。当分子不完全饱和时,致突变活性明显减弱;硝基苯位于分子结构长轴上的致突变性强于位于短轴上的情况。致突变过程一般包括还原生成 N-羟基芳香胺和酯化

过程,偶尔也包括形成脱氧腺苷加合物的过程^[23].硝基芳香烃化合物对酵母菌(*Saccharomyces cerevisiae*)也造成毒害^[24].

4 对水体生态系统的影响

由于单物种测试结果不足以反映复杂的自然环境,近年来广泛应用微宇宙法(microcosm)和多种生物测试(multispecies test)研究污染物的生态效应.而微宇宙法由于是在生物种群、群落、生态系统和生物圈水平上研究生物效应的方法,又被称之为模型生态系统法(model ecosystem).研究发现,在模型生态系统中,1,4-二硝基苯(1,4-DNB)对浮游植物、浮游动物及细菌均造成不同程度的损伤与破坏,使浮游动植物数量明显降低,叶绿素含量下降,细菌总数减少.同时,系统的净光合生产量减少,呼吸量增加.而且1,4-DNB浓度越高,系统代谢变幅越大.但一定时间后各方面均会有好转,个别指标可恢复到污染以前的水平^[25],但浓度越大,恢复时间越长,恢复期间的风险越大.从硝基苯对莱茵衣藻的影响机理来看,它主要通过影响光合色素合成、降低光合作用电子传递,降低了藻类的光合作用,继而引起生长抑制的^[11].

硝基苯取代物(硝基酚、硝基苯、硝基甲苯和苯胺等)及其它污染物对水生生态系统中不同营养水平水生生物(绿藻、水蚤、鲤鱼和罗非鱼等)的急性毒性试验显示,氯酚的毒性与苯环上氯原子间没有关系,但多氯取代物较单氯酚毒性更高.水蚤和鲤鱼对氯代烷烃的耐受性高于绿藻.蒽醌的单氯取代物对鲤鱼的毒性较氨基、羟基和二氯基较弱,但在p位具有取代基的硝基苯化合物对水蚤和鲤鱼的毒性极大^[26].2,6-二硝基甲苯与4-硝基甲苯在等毒性条件下对虹鳞鱼的致毒也呈协同作用^[27].

5 结语

硝基芳烃属低毒或中等毒性类化合物.当含有氨基、羟基、卤素取代基时,毒性增加;当含有烷基、羟基、磺酸基时,毒性则减弱.而且一般硝基越多,毒性越强.主要致毒机理是化合物亲电中心与受体分子亲核活性中心发生反应,苯环上硝基的数目和位置的差别引起化合物亲电结合能的变化,从而影响了其生物活性^[28].硝基苯、硝基甲苯、硝基苯甲醚等因反应活性较弱,毒性较低;二硝基苯类化合物因反应活性较高,易发生亲核取代反

应,毒性较高^[29].

由于精细化学工业正在以越来越快的速度增长,硝基芳烃类化合物的市场需求仍在飞速增长,因此,加强工厂的安全生产、设立缓冲带、实现达标排放,并对该类污染物排放水体进行长期的安全评价、跟踪监测、有效监管和应急处理,是政府相关部门治理环境问题的关键.为了保证水产品的安全和方便检测,加强污染水体中底栖生物对该类污染物的利用、转化效率,污染物代谢响应机制、水产品的代谢积累及可能的遗传问题也是水生态安全研究的核心.另外,虽然该类污染物的活性可依据其结构有所估计^[28],但随着取代结构的变化和受试生物的不同,它们的致毒机理更加复杂多样,而且很多深层次的致毒机理仍然是未知的,如间-二硝基苯等污染物的遗传毒性、三硝基苯酚的生殖毒性等都是非常致命和危险的,但有关它们在水环境中的迁移转化规律等知之甚少.因此,进一步深入地从食物链角度研究该类污染物的致毒机理及可能的解毒、降毒探索是科学解决该类污染物的有效途径.

参考文献:

- [1] 王颖. 松花江水污染状况与对策[J]. 黑龙江水专学报, 2005(3): 81-82.
- [2] ALEXANDER M. Biodegradation of organic chemicals environmental concern[J]. *Science*, 1981, 211: 132-138.
- [3] US EPA. Health and environmental effects profile for nitrobenzene [C]//Cincinnati, Ohio: US Environmental Protection Agency. Report No. EPA 600/X-85/365, NTIS No. PB88-18050. 1985.
- [4] 刘静玲, 朗佩珍. 硝基芳烃类对斜生栅藻的毒性及中毒症状[J]. *环境科学*, 1995, 16(2): 7-10.
- [5] 刘静玲, 袁星, 朗佩珍. 2,4-二硝基甲苯与共存硝基芳烃化合物对斜生栅列藻的联合毒性[J]. *环境科学*, 1997, 18(5): 31-36.
- [6] 张朝, 竺乃恺, 夏希娟, 等. 1-硝基苊与苯衍生物共存对斜生栅藻的联合毒性[J]. *环境化学*, 1999, 18(1): 87-91.
- [7] YAN X F, XIAO H M, GONG X D, et al. Quantitative structure-activity relationships of nitroaromatics toxicity to the algae (*Scenedesmus obliquus*)[J]. *Chemosphere*, 2005, 59: 467-471.
- [8] RAMOS E U, VAES W H J, MAYER P, et al. Algal growth inhibition of *Chlorella pyrenoidosa* by

- polar narcotic pollutants; toxic cell concentrations and QSAR modeling [J]. *Aquatic Toxicology*, 1999, **46**: 1-10.
- [9] 黄小娟, 严媛, 姜建国, 等. 硝基芳烃类物质对盐藻生长阻碍联合毒性试验及比较[J]. *广州食品工业科技*, 2004, **20**(1): 27-29.
- [10] 张爱茜, 陈日清, 魏东斌, 等. 氯代芳香族化合物对羊角月牙藻的毒性及 QSAR 分析[J]. *中国环境科学*, 2000, **20**(2): 102-105.
- [11] 杜庆才, 张德禄, 王高鸿, 等. 莱茵衣藻生长和光合作用对硝基苯响应的研究[J]. *西北师范大学学报: 自然科学版*, 2007(3): 71-74.
- [12] 王阳峰, 吕玉新. 用水生态毒理学方法评价 13 种硝基苯类化合物的急性毒性[J]. *新乡医学院学报*, 2004, **21**(6): 456-460.
- [13] 王春梅, 姜虹, 王屹, 等. 18 种硝基苯对大型蚤的毒性与结构相关性研究[J]. *吉林医学院学报*, 1998, **18**(3): 1-2.
- [14] 陆光华, 金琼贝, 王超. 硝基苯类化合物对隆线蚤急性毒性的构效关系[J]. *河海大学学报: 自然科学版*, 2004, **32**(4): 372-375.
- [15] 徐镜波, 王咏, 张蕾, 等. 9 种硝基苯对鱼肝微粒体 EROD 活性的影响[J]. *环境科学研究*, 2003, **16**(1): 43-61.
- [16] 游学军, 郑永华. 对氯硝基苯对草鱼种肝胰脏过氧化氢酶活性的影响[J]. *西南农业学报*, 2001, **14**(4): 79-82.
- [17] 薛良义, 李卢, 周济胜. 硝基苯和氯苯对鲫鱼血细胞 DNA 损伤的研究[J]. *水利渔业*, 2005, **25**(3): 8-9.
- [18] 宋志远. 对硝基苯酚与杂交中 DNA 的相互作用[J]. *中国公共卫生*, 2005, **21**(1): 27-29.
- [19] 王斌, 赵劲松, 王晓栋, 等. 应用受体学说模型研究硝基苯类化合物的致毒机理[J]. *环境化学*, 2004, **23**(1): 80-84.
- [20] 郑金来, 李君文, 晁福寰. 苯胺、硝基苯和三硝基甲苯生物降解研究进展[J]. *微生物学通报*, 2001, **28**(5): 85-88.
- [21] LANGE J H, THOMULKA K W. Use of the vibrio harveyi toxicity test for evaluating mixture interactions of nitrobenzene and dinitrobenzene[J]. *Ecotoxicology Environmental Safety*, 1997, **38**: 2-12.
- [22] 林春, 康立娟, 苏丽敏. 2,4-二硝基甲苯与硝基苯衍生物对发光菌的联合毒性[J]. *吉林大学学报: 理学版*, 2002, **40**(4): 419-422.
- [23] 余淑懿, FU P P. 硝基位于分子结构长轴上的硝基多环芳烃的致突变性[J]. *癌变·畸变·突变*, 1995, **7**(5): 275.
- [24] WANG X D, YIN C S, WANG L S. Structure activity relationships and response surface analysis of nitroaromatics toxicity to the yeast (*Saccharomyces cerevisiae*) [J]. *Chemosphere*, 2002, **46**: 1045-1051.
- [25] 徐镜波, 梁林, 王咏. 1,4-二硝基苯对藻型塘微宇宙的影响[J]. *东北师大学报: 自然科学版*, 2002(3): 108-112.
- [26] YEN J H, LIN K H, WANG Y S. Acute lethal toxicity of environmental pollutants to aquatic organisms [J]. *Ecotoxicology Environmental Safety*, 2002, **52**: 113-116.
- [27] 张蕾, 徐镜波. 2,6-二硝基甲苯与 4-硝基甲苯对虹鲟鱼的联合毒性[J]. *环境污染与防治*, 2004, **26**(3): 161-162.
- [28] 徐满, 陈慎豪, 华兰, 等. 取代硝基苯类化合物的 3D-QSAR 研究[J]. *科学通报*, 2001, **46**(19): 1614-1618.
- [29] HUANG H, WANG X D, OU W H, et al. Acute toxicity of benzene derivatives to the tadpoles (*Rana japonica*) and QSAR analyses [J]. *Chemosphere*, 2003, **53**: 963-970.

(责任编辑 陈广仁)