

# 工业化学品的生态毒理学剖面分析

F. 科 尔 特

(慕尼黑工业大学化学研究所、辐射与环境研究会生态化学研究所)

## ECOTOXICOLOGICAL PROFILE ANALYSIS OF INDUSTRIAL CHEMICALS

F. Korte

(Institute of Ecological Chemistry, GSF, D 8042 Neuherberg, G. F. R.)

在过去的十年里,已经证明工业化学品不仅出现在被应用的地区,而且其出现也是全球性的,或者是超地区性的。这就导致了环境化学品未曾预料到的和非故意的到处存在,包括在食物甚至人体内。因此,国际上一致同意,对一切(至少目前是这样)新的化学品进行必要的试验,其中包括物理化学、生态毒理学和毒理学诸方面。物理化学和毒理学领域的评价方法已经建立,新的生态毒理学领域的相应的试验方法仍处在发展阶段。生态毒理学的筛选方法有两条途径:第一,模拟一个尽可能小的生态系,并在这个模拟小生态系里试验有关的物质;第二,选择一些能够用于生态毒理学评价的参数,然后在应用条件下研究这些参数。

我们决定选用第二条途径,因而选择了下列参数,在尽可能接近生态条件的情况下进行试验<sup>[1,2,3]</sup>:

1) 持久性; 2) 扩散趋势; 3) 在生物和非生物条件下的转化。

除了对这些参数作试验性的测定之外,进行生态毒理学评价还必须了解<sup>[4]</sup>:

4) 产量水平(包括工业产品的成分); 5) 使用方式。

测定在环境中的持久性能够取得关于一种化学物质在生态系中的降解能力的 数据。扩散趋势是一个比较复杂的参数,它包括象生物和非生物积累、在空气、水、土壤和食物链中的转移现象诸类因素。测定生物和非生物的转化产物,可以发现其中一些对环境有潜在重要性的工业品的衍生物。完善地和在科学上可靠地测定这些参数,本身就是对每一种有关的化学品的广泛的研究。但是,就筛选而论,必须为研究提供切实可行的方法,而这些方法在可靠性和可解释性方面必然是有局限性的。因此,任何切实可行的试验系统需要用已知的典型物质的环境数据进行标定,或者应被视之为把化学品进行排队,即对化学品进行比较评价的方法。

1979年11月15日收到。

译者注: 本文是科尔特教授1979年8—9月在中国科学院水生生物研究所讲学期间所作的学术报告之一。

作者注: 本文报告的研究工作是与D. 弗赖塔格等合作进行的;感谢厄恩斯特博士帮助采集和提供淤泥。

因而,为比较生态毒理学的筛选工作建立了称之为生态毒理学剖面分析 (Ecotoxicological Profile Analysis) 的试验系统,并且把受试化学品在一组试验中的行为当作一个整体进行评价<sup>[5,6]</sup>。

在这个方案里,模拟和控制了单项环境条件,但没有试图进行生态系的模拟。为提供有关化学物质在各种环境条件下的行为的资料,正在设计一系列的试验方法,这些试验方法包括(图 1):

- a) 模拟的技术方法(活性污泥的需氧降解,垃圾堆里的需氧降解,废物的煅烧);
- b) 模拟的生物方法(排泄,生物降解/代谢,滞留/生物积累);
- c) 在模拟的空气条件下完全降解<sup>[7,8]</sup>;
- d) 模拟的迁移方法(从土壤和水体中的蒸发、在标准化的水/土壤系统及水/有机溶剂系统中的溶解性和分布、在标准化的土壤中的渗漏)。

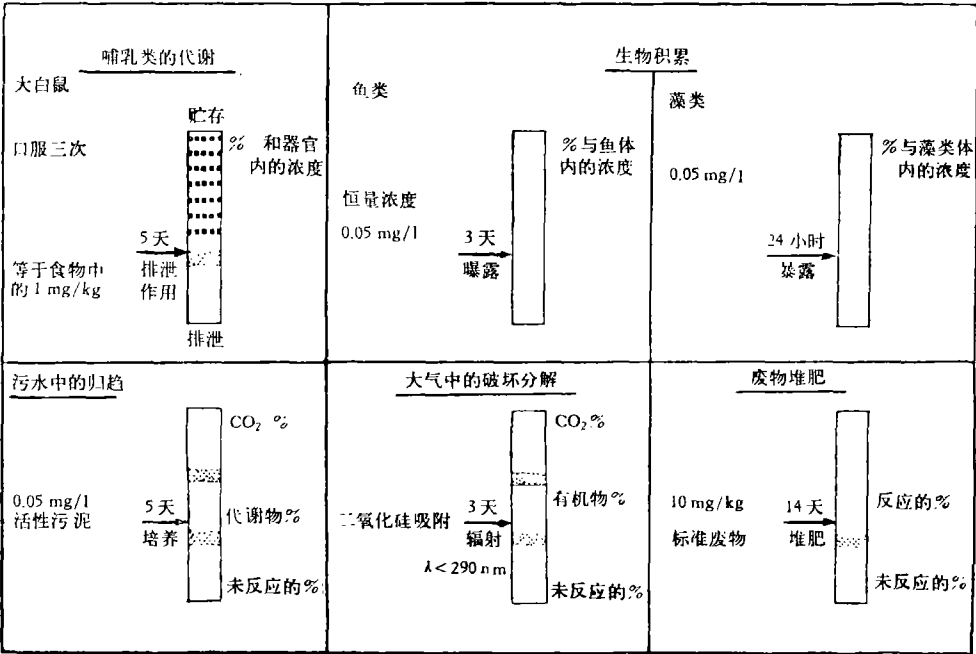


图 1 生态毒理学剖面分析略图

通过选择适当的标准参考化合物,就能够根据受试物的环境行为与标准化合物的比较而加以分类。显然,选择标准化合物最重要的依据是它们真正的行为。如果一种物质从环境方面来说是可以被接受的,也就是说,它是低积累的、有中等降解性的、并且是生态毒理学上能接受的,则这种物质将被视为适宜的。在已经广泛使用的有机氯中间,二氯联苯似乎较为符合上述条件。例如,二氯联苯容易降解且无积累,而四氯联苯很少降解,并且已经在生物体内积累。

在全部试验中,标准品以及受试物质是用 <sup>14</sup>C 标记的。使用的物质浓度在实际可能存在的范围之内,即从 ppb 直到几个 ppm。测定的数据是放射性标记的 CO<sub>2</sub>、母体化合物和/或总的转化产物,视不同试验而异。还确定了释放/排泄的放射量与滞留的放射量的

比例。

为提供积累、降解和迁移的数据而设计的标准化实验包括测定大白鼠的排泄和代谢、鱼体及藻类体内的积累、废物堆肥的转化以及在阳光和活性污泥作用之下所产生的矿化作用<sup>[5,8]</sup>。

到目前为止,在这个系统里已经筛选了共 50 种化学品,其他化学品检验也即将完成。选择的 50 种化学品包括不同类型的化学品,不同的使用方式,各种物理化学特性,也包括某些同系物。

受检的化学品中包括防垢剂 Belgard EV,其工业产品所含主要杂质为 7% 顺丁烯二酸、少量的反丁烯二酸和芳基丁二酸。其活性化合物为水解聚丁烯二酸酐,总分子量是 500—5000。供剖面分析用的标记产品在单体的 2,3- 位置上用 <sup>14</sup>C 标记,这种产品含有 15% 的单体顺丁烯二酸。为了查明工厂废水中 Belgard EV 衍生物的化学均一性,必须测定它的稳定性。在脱盐厂里的停留时间在 120℃ 时约为半小时,在 130℃ 条件下,在压热器中处理 1.2mg/l 溶液一星期,没有明显地产生挥发性分解产物。

在表 1—表 5 中,总结了积累和降解试验的结果。在这些表里,把 Belgard EV,包括其单体顺丁烯二酸,与其他 25 种化学品进行了比较。在同一试验中,所有的化学品是在同等条件下进行评价的。

表 1 表明 Belgard EV 在淡水藻类——小球藻体中的积累因子是中到低水平的。这个积累因子与天然化合物香豆素相同,而比整个这一组中积累最多的化学品低 200 倍。在金圆腹雅罗鱼体中(表 2),Belgard EV 的积累甚至在 1 以下,比六六六低 800 倍。在大白鼠体内的积累(表 3)在 4—9% 之间,与已知在哺乳类体内积累的化学品相比,这是低的。在表 4 所示的标准活性污泥试验中,表明形成一些矿化产物(CO<sub>2</sub>),而且它在生物量中有明显的固定作用。光化学矿化作用(表 5)表明在标准条件下超过 10% 的很好的降解作用。

当初设计的试验步骤是为了找到不同化学品之间的显著差别,以便达到将其排队的目的。然而,有几种化学品在大白鼠的试验中,由于它们被定量地排泄掉,而排在同样的位置上。

表 1 藻类体内的积累(小球藻)

化 学 品 名 称	藻类中的 %	水中的 %	f <sub>14</sub>
六氯苯	60	5	24000
十六醇	95	10	18000
2, 4, 6, 2', 4'-五氯联苯	79	15.5	11500
2, 5, 4'-三氯联苯	67	17.5	7700
十二烷	69	17	8000
艾氏剂	70	24	5800
苯二酸氢盐(2-乙基)	58	21	5400
五氯硝基苯	67	38	3600
2, 2'-二氯联苯	37/43	31/23	2400/3700
五氯苯酚	35	57	1240
六氯茂	31	54	1140
2, 6-二特丁基苯酚	61	24	800

续 表

化 学 品 名 称	藻类中的 %	水中的 %	f <sub>24</sub>
联苯	14	53	540
Belgard EV	6.5	93	140
香豆素	6.5	93	140
正十二烷基苯磺酸盐	5.8	85	135
2, 4, 6-三氯苯酚	7	92	116
对位氯代苯甲酸	3	100	63
氢醌	3	99	63
对位第三丁基苯酚	1.7	99	35
硝基苯	0.9	74	24
绿谷隆	1.0	97	15
顺丁烯二酸	0.7	99	14
对位硝基苯酚	0.5	99	11
苯胺	0.4	94.5	8
2, 4-二氯苯氧乙酸	0.3	99	6

藻类的重量: 0.1g/l 干重 = 0.5g/l 湿重。

f<sub>24</sub> = 
$$\frac{24 \text{ 小时后藻类体内化学品的浓度 } \mu\text{g/g 湿重}}{\text{水中最终的化学品浓度 } (\mu\text{g/ml})}$$

表 2 三天内在鱼体中的积累

化学品名称	平均曝露 $\mu\text{g/l}$	f <sub>24</sub>	化学品名称	平均曝露 $\mu\text{g/l}$	f <sub>24</sub>
六氯苯	39	400	Belgard EV	45	0.5
十六醇	48	18	香豆素	46	<0.1
2, 4, 6, 2', 4'-五氯联苯	34	770	正十二烷基苯磺酸盐	48	43
2, 5, 4'-三氯联苯	36	850	2, 4, 6-三氯苯酚	30	80
十二烷	37	17	对位氯代苯甲酸	53	1.1
艾氏剂	30/2	680/1180	氢醌	80	13
苯二酸氢盐(2-乙基)	20	85	对位第三丁基苯酚	46	39
五氯硝基苯	33/6/0.4	250/320/380	硝基苯	50	0.8
2, 2'-二氯联苯	50	830	绿谷隆	45	<10
五氯苯酚	42	350	顺丁烯二酸	31	1.4
六氯茂	48	308	对位硝基苯酚	50	19
2, 6-二特丁基苯酚	37	230	苯胺	55	1.7
联苯	33	110	2, 4-二氯苯氧乙酸	50	2

f<sub>24</sub> = 
$$\frac{\text{整个鱼体内的化学品浓度 } (\mu\text{g/g})}{3 \times \text{水中平均化学品浓度 } (\mu\text{g/ml})}$$

表 3 大白鼠对化学品的排泄及积累(占所用剂量的 %)

化学品名称	总排泄量(%)	总储存量(%)	化学品名称	总排泄量(%)	总储存量(%)
六氯苯	36.6	57.2	苯二酸氢盐(2-乙基)	100.2	7.1
十六醇	27.2	65.4	五氯硝基苯	98.6	—
2, 4, 6, 2', 4'-五氯联苯	31.4	40.7	2, 2'-二氯联苯	99.1	0.2
2, 5, 4'-三氯联苯	107.9	—	五氯苯酚	87.5	1.6
十二烷	19.0	12.1	六氯茂	96.1	—
艾氏剂	68.2	29.1	2, 6-二特丁基苯酚	83.3	2.9

续 表

化学品名称	总排泄量(%)	总储存量(%)	化学品名称	总排泄量(%)	总储存量(%)
联苯	78.4	0.4	对位第三丁基苯酚	112.3	0.1
Belgard EV	86.9	9.1	硝基苯	74.7	2.3
香豆素	114.9	0.6	绿谷隆	98.2	—
正十二烷基苯磺酸盐	85.3	n. d.	顺丁烯二酸	25.0	6.7
2, 4, 6-三氯苯酚	104.5	7.8	对位硝基苯酚	76.5	0.4
对位氯代苯甲酸	89.2	0.1	苯胺	83.3	0.5
氯醌	100.0	0.4	2, 4-二氯苯氧乙酸	102.5	1.1

n. d. = 未检出(< 0.01%)。  
— = 未分析。

表 4 活性污泥 5 天内对化学品的矿化、降解、挥发以及积累作用

化学品名称(浓度: 50μg/l)	挥发作用%	矿化作用 %	降解产物 %		积累作用 f <sub>s</sub>
			污泥中	水 中	
六氯苯	3.0	—	n. d.	n. d.	32000
十六醇	28.5	28.0	30	—	3170
2, 4, 6, 2', 4'-五氯联苯	1.2	0.2	1	—	27800
2, 5, 4'-三氯联苯	0.5	—	11.4	n. d.	32000
十二烷	38.0	37.0	18.8	—	1300
艾氏剂	1.5	—	11.1	n. d.	10000
苯二酸氢盐(2-乙基)	1.0	—	1	n. d.	2000
五氯硝基苯	7.0	—	39.2	—	4500
2, 2'-二氯联苯	6.6	0.1	2.3	0.8	6300
五氯苯酚	0.5	—	10.6	5	1100
六氯茂	2.0	—	49	26.4	2350
2, 6-二特丁基苯酚	7.7	1.1	29.8	15.1	2600
联苯	9.1	8.5	7.8	8.5	430
Belgard EV	3.3	3.1	—	—	1260
香豆素	30.0	29.5	29	n. d.	1400
正十二烷基苯磺酸盐	3.5	3.0	3.7	—	140
2, 4, 6-三氯苯酚	0.1	—	n. d.	55	40
对位氯代苯甲酸	5.4	5.1	—	n. d.	170
氯醌	7.6	7.5	19.7	24.4	520
对位第三丁基苯酚	4.9	0.2	3.7	n. d.	240
硝基苯	1.7	0.4	n. d.	n. d.	40
绿谷隆	0.5	—	n. d.	8	70
顺丁烯二酸	26.9	26.3	41	—	2800
对位硝基苯酚	1.4	1.1	0.5	34.7	30
苯胺	37.0	37.0	21.4	11.7	1030
2, 4-二氯苯氧乙酸	0.1	—	0.14	n. d.	17

$$f_s = \frac{5 \text{ 天后污泥里的化学品浓度 } (\mu\text{g/g 干重})}{\text{水箱中最终的化学品浓度 } (\mu\text{g/ml})}$$

n. d. = 未检出(< 0.1%)。 — = 未分析。

表 5 有机化学品在 17 小时内的光矿化作用

化学品名称	化学品浓度 (ng/g 硅胶)	有机生成物占所用有机碳的 %	在定量矿化作用上可能的 CO <sub>2</sub> %
六氯苯	125	0.1	1.5
十六醇	1680	0.5	3.1
2, 4, 6, 2', 4'-五氯联苯	60	0.1	5.2
十二烷	240	0.7	2.9
艾氏剂	45	0.1	8.8
苯二酸氢盐(2-乙基)		0.1	1.6
五氯硝基苯	40	0.1	43.0
2, 2'-二氯联苯	77	0.1	3.5
五氯苯酚	80	0.1	62.0
六氯茂	64	0.1	46.0
2, 6-二特丁基苯酚	30	0.1	29.5
联苯	80	0.1	9.5
Belgard EV	2500	0.1	12.1
香豆素	250	0.1	59.2
正十二烷基苯磺酸盐	97	0.1	3.2
2, 4, 6-三氯苯酚	80	0.1	65.8
对位氯代苯甲酸	30	0.1	6.3
氢醌	62	0.1	57.4
对位第三丁基苯酚	100	0.1	46.8
硝基苯	60	0.1	6.7
绿谷隆	65	0.1	38.3
顺丁烯二酸	165	0.1	17.0
对位硝基苯酚	80	0.2	39.1
苯胺	39	0.8	46.5
2, 4-二氯氧乙酸	115	0.1	26.2

在这一组试验中,一种物质的位置在不同试验中有时有所不同。这一事实表明,不同的试验方法反映了不同的化合物特性或生物学因素。根据这一经验,可以断定,排列化学品的次序是可能的。同一化学品在不同试验中排列的位置不同这一事实正表明用这个系统有助于评价不同的环境因素。此外,对于那些通过其他精密实验取得了对有关问题的数据的那些化学品,把它们的位置与根据本试验系统排列的次序进行了比较,发现其相对的排列顺序是正确的。因此,在相对的意义上来说,试验中取得的数据对环境能起预报作用。

这些是实验性剖面分析标准试验系统的最终结果。单靠这些试验本身并不能就化学品的环境意义进行可靠的和决定性的排队。为了获得合理的列表,还需要其他的知识,特别是生产水平、使用型式和化学品进入普通环境的途径。有了这些知识,对本实验系统的结果还需要进行合理的和逐个的评价。

为了取得更完整的资料,考虑到 Belgard EV 在海水脱盐和工业冷却系统中去垢方面的应用,对它使用了额外的更广泛的试验方法。假如没有污水处理,例如一个每天使用 5000 立方米容量饮食水的工厂,每年将把 10 到 30 吨没有发生化学变化的产品排放到沿海水体中。

由于只有微不足道的产品转移到饮用水中,因而不会由于它的使用而造成对哺乳动物的直接曝露。因此,所获得的有利的标准数据对筛选已是足够的了(表 3)。

由于总分子量 500—5000, 产品本身不会蒸发。此外,煅烧几乎是定量的(97%)。光化学反应出现在水表或海水中。标准系统表明光矿化作用为 12%。产品中含有 14% 的顺丁烯二酸,有必要进行某些验证,以证实 Belgard EV 是否确实已被矿化。用包括对对流层和平流层的阳光长期照射和吸收器硅胶上不同浓度的 Belgard EV 进行的验证实验表明(表 6),对流层的矿化作用可达 52%。另外,还证实水溶液中也有矿化作用。

表 6 生态毒理学剖面分析——Belgard EV 的光矿化作用

化学品名称	浓度与载体	波 长	照射时间(小时)	CO <sub>2</sub> %
Belgard EV	2,500ng/g 硅胶(标准)	>290	17	12.1
	1mg/g 硅胶	>290 >230	72 72	7.3 60
	4,950ng/g 硅胶	>290	87	52
	水溶液中, 450ng/ml	>290	17	4
顺丁烯二酸	165ng/g 硅胶(标准)	>290	17	16.5
	80ng/g 硅胶	>290	88	71

微生物对产品的降解潜力是极其重要的。 选用了可能在脱盐厂废水中出现的浓度(表 7),曝露时间在 3 至 17 天之间,引起了明显的矿化作用,并且与生物量大量结合。而在本试验中,这就意味着从水体中去除化学品。另外,除了用活性污泥进行的淡水试验外,把脱盐厂的海水稀释到通常的含盐量,这时 Belgard EV 为 2.5mg/l,当没有有意识地接种时,保温 35 天而未发现有矿化作用或挥发性降解产品的形成。但是,当把北海的新鲜淤泥加入到同样的试验中时,46 天里降解作用达到了约 20%。

表 7 生态毒理学剖面分析——水生微生物对 Belgard EV 的矿化作用

接种(浓度 μg/l)	试验时间(天)	生物量中的积累	CO <sub>2</sub> %
活性污泥			
990	3	1400	4
970	5	1260	3.3
1150	13	2480	7
990	17	2780	6.1
脱盐厂的海水			
2500	38	—	n. d.
脱盐厂的海水+淤泥			
2500	46	—	20

标准系统不包括海洋生物。 为了获得关于生物积累潜力的更广泛的知识,选用了一种海水鱼,并进行了各种曝露及持续时间的试验(表 8)。从求得的浓缩因子来看,可以得出结论,认为没有生物积累作用(PCP, f<sub>3d</sub> = 1,100)。

表 8 生态毒理学剖面分析——Belgard EV 在鱼体内的积累

鱼	曝露浓度 (μg/l)	f <sub>3d</sub>	f <sub>13d</sub>
金圆腹雅罗鱼	45	1.6	2.5
	1080	3.3	
宅泥鱼	50	3.1	1.4
	1000	0.4	

对藻类体内的积累进行了类似的验证试验(表 9)。藻类包括二个海水种,并作了不同浓度和曝露水平的试验。对于这种产品,经 5 小时曝露后,藻体内的浓度就达到了稳定状态;24 小时后,浓度再次下降。从所得到的诸因子来看,证实有真正的生物积累作用。但是,特别是在这个试验中,数据很大程度上取决于试验的条件。未能将吸附的量与细胞体中的量加以区别。当用营养培养基冲洗细胞时,产品的浓度明显地降低,根据冲洗的条件,降低的因数在 5 到 200 之间。从这一点来考虑,藻类对 Belgard EV 的积累与鱼类相同,换句话说,是无关紧要的。

表 9 生态毒理学剖面分析——Belgard EV 在藻体内的积累

藻	曝露浓度 (μg/l)	f <sub>1d</sub> 干重	f <sub>1d</sub> 干重
淡水:			
小球藻			
0.1g/l	63	700	140
1g/l	61	3960	790
0.1g/l	1020	1500	300
1g/l	1300	3200	650
海水:			
杜氏藻			
0.1g/l	73	800	160
	870	330	66
脱盐厂的海水:			
杜氏藻			
0.1g/l	2500	420	84
		250	50+
四结藻			
0.1g/l	2500	690	138
		543	110+

+ =用海水冲洗过二次。

土壤受到本产品的曝露是有某种可能性的。例如通过用含有此产品的工业冷却系统用水进行灌溉。标准废物堆肥试验表明,产品滞留在细胞间质内,而且活动性不大。为了

表 10 生态毒理学剖面分析——植物从土壤中对 Belgard EV 的吸收

曝 露	持续时间(天)	大麦的摄入量 %	土壤中不能提取的 %
土 壤			
0.16μg/g	13	0.17	81



作出验证, 进行了关于植物对其摄入的额外试验(表 10), 试验表明, 在导致摄入量明显地比天然条件下要高得多的条件下, 这种产品主要固定在土壤里, 而植物对其摄入并不显著。

从以上所讨论的标准的和特殊的试验的整组数据来看, 可以得出这样的结论: Belgard EV 不会以能起作用的水平存在于生物体内。因而, 根据目前所使用的概念, 它在生态毒理学上是安全的。一般而言, 这个例子表明: 当初用于将化学品排队的这一组试验, 可以并不困难地扩大应用于适宜的验证性评价。

### 参 考 文 献

- [1] Korte, F., 1972. *OEPP/EPPO Bulletin*, 1972 (4): 27.
- [2] Korte, F., W. Klein, and B. Drefahl, 1970. *Naturw. Rdsch.*, **23**(11): 445—457.
- [3] Appleby, W. G., 1969, 1, 1970. IUCN 11th Techn. Mtg., New Delhi, Morgues, Switzerland.
- [4] Iliff, N. A., 1973. Global Aspects of Chemistry, Toxicology and Technology as Applied to the Environment. Georg Thieme Publ., Stuttgart, *Environmental Quality and Safety*, 1973 (2): 64—71.
- [5] Korte, F., D. Freitag, H. Geyer, W. Klein, A. G. Kraus, and E. Lahaniatis, 1978. *Chemosphere*, 1978 (1): 79—102.
- [6] Korte, F. 1977. The Evaluation of Toxicological Data for the Protection of Public Health, Luxembourg, December 1976. Proceedings of the Int. Colloquium. pp. 235—246. Pergamon Press, Oxford.
- [7] Gäb, S., J. Schmitzer, H. W. Thamm, H. Parlar and F. Korte, 1977. *Nature*, **270**: 331—333.
- [8] Kotzias, D., W. Klein, F. Lotz, S. Nitz and F. Korte, 1979. *Chemosphere*, 1979 (5): 301—304.

(吴建忠译 万培瑞校)