

\* 国际交流 \*

# 中德水生态毒理与生态化学合作研究

徐 盈 张甬元

(水生生物研究所淡水生态与生物技术国家重点实验室 武汉 430071)

我国人口众多,淡水资源相对贫乏,随着工业的发展和城市人口迅速增长,含有各种化学品的工业废水和大量未经处理的城市污水纷纷排入江河、湖泊,造成了许多淡水水源的严重污染。水环境质量的恶化,直接影响了居民饮用水质、渔业养殖与农田灌溉。据推测,到 21 世纪,淡水资源这个人类赖以生存的基本要素,将会更加缺乏,最终必然成为阻碍我国国民经济发展的首要因素。因此,开展水环境保护的研究工作就我国国情来讲,尤其至关重要。

作为新兴边缘学科的水生态毒理学与生态化学,是水污染研究与水环境保护的重要内容,主要是研究环境化学物质在水环境中的存在,包括它们的来源、分布和浓度;在水环境中的行为,包括迁移、转化和归宿;对水环境产生的效应,包括环境效应、生态效应及致毒机制,为制定水污染控制决策,水环境质量评价与水质管理提供科学依据。我所同德国国家环境与健康研究中心(GSF)生态化学所,从 1983 年以来建立了在这一研究领域的合作关系,在我院国际合作局与德科技部的大力支持下,以中德双方同感兴趣的全球性环境污染物为对象,在不同地理和气候条件下,开展了水生态毒理和生态化学研究工作,取得了一系列研究成果。

## 一、全球性污染物(global contaminants)在水环境中的存在与来源研究

为了及时了解引起水环境质量下降的原因和程度,以便作出正确评价,必须对环境污染物,尤其对那些危害性大的污染物的性质、来源、含量及其存在形态进行各种分析与测定,该项合作研究运用现代科学理论和先进实验技术来鉴别和检测这些化学物质在环境介质中的种类、成分形态(包括环境浓度、残留动态、分子结构等)。通过采用毛细管气相色谱、高效液相色谱、色质联用、 $^{14}\text{C}$  标记法及薄层扫描等多种现代化检测技术,先后对十二烷基苯磺酸钠洗涤剂、碱金属黄原酸盐选矿浮选剂,我国自行开发的苯酰苯脲类新农药与西方同类产品,三嗪类农药、多氯联苯、六氯环己烷等有机氯代烃及拟除虫菊酯类农药,开展了定性定量的方法学研究。在强调分析方法灵敏、快速和准确的同时,抓住分析方法的标准化这一中心环节,使获得的科学数据可靠、准确,得到国际上公认。对于相同环境样品的测试结果,要求能与国际同行的结果进行比较。在合作中,双方建立的环境样品中有机氯代烃(CHC)的标准分析法(SOP),能用于分析百多种 EPA 优先检测的污染物,该方法检测限低至 ppt 水平。目前在我所中德合作研究实验室中,安装建立的一整套 SOP 分析系统,无论在对 CHC 的检测准确度,还是精确度方面,均达到了国际先进水平。

## 二、全球性污染物在水生态系统中的行为研究

对污染物进入水环境后,其转化与归趋的生物与非生物过程的合作研究包括:污染物的可

转移性(沉积物、悬浮物的吸附/解析作用),生物积累和生物富集(藻、蚤、鱼体内),以及它们在水环境中的滞留性(厌、好气条件下的生物降解、化学水解等),同时还建立各种实验室微生态系统(Microcosm),进行模拟试验,把复杂的自然水生态系统的结构和功能加以简化和分割,而又保留自然水生态系的某些复杂因子,如:各种水体中溶解腐殖质的存在对污染物生物可利用性产生的影响等等,同时还配合进行野外受控中型生态系统(Mesocosm)试验,并将所获得的各种专项参数加以比较分析,较好地反映了污染物的剂量/效应关系。

本课题对重点污染物十二烷基苯磺酸钠(LAS)在水生态系统中归宿的研究,采用 $^{14}\text{C}$ -标记 LAS 研究了它在实验室模拟水生态系统中各成员体内的分布、生物积累及在水中的生物降解,鉴定出其最终代谢产物为二氧化碳,获得了 LAS 进入水环境后在好气和厌气条件下的生物降解半衰期和数学模式,并对其环境影响进行了评价和预测。该研究所获得的实验结果,为 LAS 在水环境中的安全性评价提供了重要依据,并提出了 LAS 的生物治理途径。实验证明了尽管 LAS 在日常生活污水中含量很高,但在活性污泥和生物塘等处理系统中的去除率达 90% 以上,这项科研成果已成功用于我所承担的国家“七·五”攻关项目“综合生物塘技术及黄州城区生活污水处理研究”,并取得了很好的处理效果。在对选矿浮选剂黄原酸盐类化学品在淡水生态系中的归宿和效应的研究中,提出了黄原酸盐烷基分子结构与毒性的相关关注及其与生物降解半衰期的相关性方程式,引起国外同行很大关注,并先后收到来自世界 20 多个国家研究所学者索取论文原件的信件。对水体中易降解有机物 LAS 的存在对 Cu、Cd 等重金属的去除作用研究,被有关国际学术刊物向 1993 年联合国环境与发展大会(UNCED)推荐,作为这一研究领域的最新研究进展之一。近年来,该课题组还承担完成了德国大众汽车科学基金会的资助课题“亚热带气候条件下,各种不同环境中六氯环己烷(HCH)的残留动态”的研究,对曾一度在我国大量生产广泛使用的杀虫剂“六六六”在中国湖北严家湖环境中的残留状态,纵向、水平分布及生物转换途径等进行了深入研究,提出了 HCH 在热带气候条件下,三种不同环境——好气、半好气和厌气条件下的生物转换途径与异构作用,并对残留的 HCH 在这一地区的移动性和未来环境质量进行了评价,该课题已圆满完成。同时还在研究中,采用多层色谱纯化分离、高分辨毛细管 GCMS 定性检测技术,首次在我国这一地区的环境样品中检测出具有更大环境危险性的毒物——多氯代二苯并二噁啉(PCDDs)和多氯代二苯并呋喃(PCDFs),这些污染物主要来源于该地区有机氯化学品,如五氯酚和多氯苯生产过程中的副产品和杂质等。PCDDs 和 PCDFs 由于它们毒性高、含量低、异构体多,尤其环境样品中基质干扰大,因此,分析极其困难,一直被认为是环境分析的前沿课题。本项合作研究的成果,将有助于我国对 PCDDs、PCDFs 这类毒物研究的开展,为其环境监测方法在我国的建立创造了条件。

### 三、全球性污染物的生态效应及其致毒机制的研究

该项目采用 OECD、ISO 等国际标准生物试验方法,开展了全球性污染物对水生态系统中各成员藻、蚤、鱼等的急慢性毒性检测,并用这些结果作为评价污染物毒性及产生生态效应的一种参数。在水毒理学试验中,由于大型蚤(*Daphnia magna*)的生长周期短、易培养,并且是水生态系中的一种重要代表生物,因此,国际标准组织(ISO)都推荐用大型蚤作为水毒理试验生物。但这种生物分布在气温较低地区,其温度适应范围较窄( $15-20^{\circ}\text{C}$ ),从而在夏季温度高的地区,给大型蚤的常年保种和试验带来一些困难,该项目根据我国具体情况和需要,经过 2 年

时间训育出一种耐高温大型蚤,其对毒物敏感性完全符合 ISO 要求,解决了我国南方地区大型蚤常年保种与试验问题,此项研究成果属国际首次报导,受到美国 EPA 等机构的关注。近年来,还开展了污染物的分子毒理学研究,即采用现代分子生物学方法与技术研究污染物及代谢产物与细胞内大分子,包括蛋白、核酸、酶的作用,找出环境污染物作用的靶位或靶分子并揭示其作用机理。研究中,发现鱼体内 ATP 酶的活性与多种化学品暴露浓度相关,是一种很好的分子生态毒理学指标。通过研究还发现,鱼体内水解酶能导致灭幼脲等农药结构中的脲桥断裂,从而起到有效的解毒作用。同时用超微结构观察技术确定了拟除虫菊酯类农药对鱼类致毒的靶器官。近年来,该项目又在研究谷胱甘肽(GSH)与谷胱甘肽硫转移酶(GST),蛋白磷酸酶(PP1/PP2A)作为新的分子生态毒理指标方面获得了可喜进展,其研究成果将有可能在分子水平上,揭示污染物的致毒机制,污染物对水生生物作用的靶器官、对污染物产生的水生态效应及其危害性做出更早期的灵敏预报,对它们给水环境造成的影响做出更准确的生态毒理学预测。

多年来,在合作研究中,双方共同署名发表有关研究论文 30 余篇,其中 17 篇论文在国外学术刊物上发表或作为国际学术会议上的特邀报告,并于 1991 年在德出版了合作研究论文专集。几年来,已先后有 6 位德国学者共 35 个月在水生所参加合作研究工作(短期访问的除外),德方对不同气候与环境条件下,全球散布的环境化学物质的生态毒理学行为很感兴趣,通过该合作研究,了解了我国亚热带气候与环境条件下的许多规律,同时也接待了中方学者 7 人共 100 个月在德进修及从事合作研究。该项目在国际合作交流中不仅为我国培养了科技人才,开创了我国对环境化学物质在水生态毒理与生态化学的研究领域,而且还大大提高了水生所科技人员在这一研究领域的国际学术地位和知名度,如:该项目组现有 1 人被德国 Fresenius Environment Bulletin 杂志聘为国外编委。该项目组在合作研究中多次获得德方慷慨的仪器设备支持,并建立了中科院水生所中德合作研究实验室(包括:同位素在环境研究中的应用与含氯有机毒物超痕量分析室),使我所淡水生态与生物技术国家重点实验室的仪器设备更加完善,从而为进一步开展这一领域的前沿性研究、国际学术交流与合作提供了十分有利的条件。