

研究报告

环境中金属的烷基化作用

戴树桂 黄国兰 蔡 勇

(南开大学环境科学系)

金属有机化合物在环境中的发生、迁移,转化作为环境化学的主要研究方向之一,近年来有了很大发展.环境科学工作者不仅设法分析大气、土壤、水、底泥、动植物中金属有机化合物的存在形态,而且还研究了在许多环境介质中这些金属有机化合物的发生和代谢转化,另外对烷基化的机理和动力学等方面的问题进行了许多探讨.迄今,环境中汞的甲基化问题研究的已比较清楚,而铅的烷基化的性质和机制,以至此类化合物在环境中如何演变等等理论问题,仍不十分清楚,围绕这一问题,在国际学术界存在较大的分歧^[1].

一、环境中金属元素烷基化的发生

环境中已经发现了 Pb、Se、As、Sn 等元素的烷基化合物.这些化合物的来源主要有两个,一是由人类活动产生,象汽油中的抗爆剂四乙基铅,聚氯乙烯的稳定剂有机锡等;二是这些元素的无机化合物或是部分烷基化物在环境中的烷基化.烷基化过程包括生物作用和非生物作用.“生物甲基化”这一术语是 Challenger 首先提出的,当时他描述了通过霉菌的作用甲基可以取代砷、硒、碲等化合物中含氧基团,从而导致金属和类金属有机化合物的形成.后来 Thayer^[2] 证明了生物甲基化过程是生命有机体中的一般过程.许多研究表明在甲基的转移过程中,微生物尤其是细菌和真菌起了很重要的作用.

1. 金属甲基化的一般研究方法

通常,对于水中的重金属生物甲基化的

研究多采用底泥-湖水体系^[3],底泥-海水体系等.基本实验过程是每次研究中取一定量的底泥和湖水共同置于一合适的反应瓶中,加入营养肉汤,葡萄糖,酵母萃等以促进微生物的生长,把用来做甲基化实验的化合物加到底泥中,然后密封反应瓶,在一定温度下培养数日,顶部气体用于挥发性甲基化合物分析,湖水用于元素的其他甲基化种类的分析.

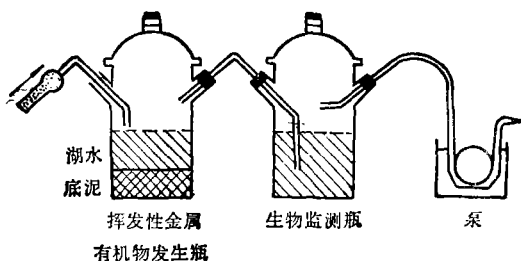


图1 生物甲基化的发生以及对藻类毒性实验装置

挥发性的金属有机化合物(Pb、As、Se、Sn 等)对藻类生长的毒性实验,可采用下面的实验装置^[3](图1).由于大多数金属有机化合物的挥发性较高,且不溶于水,所以实验时很难得到一个确切的剂量.实验时用蠕动泵将培养瓶中产生的甲基化产物通过藻类实验瓶,同时做对比实验测定挥发性甲基化产物对藻类生长以及初级生产力的影响.

对于因动物体内的代谢转化而产生的金属有机化合物的研究,可根据不同情况分别采用食用,饮用以及注射等方法将所研究的化合物暴露给实验动物.例如蒋守规等^[4]在

小白鼠的饮用水中加入硒化合物,然后用一冷阱捕集小白鼠呼出的气体,随后用 GC-AAS 联用技术分析。

2. 几种金属及类金属元素的甲基化

(1) 铅

环境中铅及其无机化合物,以及低程度的烷基化的铅盐是否能发生自然甲基化,迄今仍是一个争论相当激烈的问题^[1]。Wong 等^[2]首先支持了铅发生生物甲基化的观点,他们用湖底沉积物为基质,加入一定量的三甲基醋酸铅,在厌氧条件下恒温培养,测得四甲基铅的存在,但在消毒无微生物存在而有紫外光照射的情况下,均未发现三甲基醋酸铅向四甲基铅的转化,从而排除了由于辐射诱发的歧化反应。

Jarvie 等^[6]肯定了 Me_3PbOAc 向 Me_4Pb 的转化,并提出这种转化的机理是 H_2S 先同 Me_3PbOAc 络合,然后分解成 Me_4Pb ,由此认为铅的甲基化是一种化学过程,但是他们没有考虑到底泥中 H_2S 的产生也是一个生物化学过程。后来 Schmidt 等^[7]证明了在养鱼池水中不仅三甲基铅而且 $\text{Pb}(\text{OAc})_2$ 也可以甲基化生成 Me_4Pb ,还推断了甲基化的机理。

三甲基铅盐可以通过化学歧化反应生成 Me_4Pb ,为了测定由于化学歧化而生成的 Me_4Pb 的量,可以采用如下的实验装置^[3],准备一系列的 *Aeromonas Species* 培养基,加入营养肉汤和 Me_3PbOAc (0—100mg Pb/L) 将一组样品消毒用于由化学歧化而产生的 Me_4Pb 的测定,经过三星期培养后,测定细菌的生长以及化学体系和生物体系产生的 Me_4Pb 的量,在不同的 Me_3PbOAc 的浓度下,由生物作用和化学作用而产生的 Me_4Pb 的量以及它们与细菌生长的关系如图 2 所示,在保证微生物生长的 Me_3PbOAc 的范围内,由化学歧化产生的 Me_4Pb 的量仅占生物体系产生量的 15—20%,当 Me_3PbOAc 浓度达 100ppm 时,细菌的生长完全被抑制, Me_4Pb

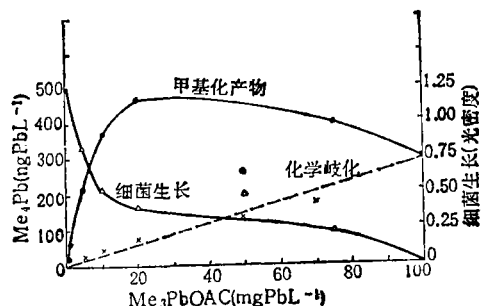


图 2 化学歧化和生物甲基化产生的 Me_4Pb 以及它们与细菌生长的关系

完全由化学歧化产生。在缺少微生物的情况下,紫外光照也不能增加 Me_3PbOAc 向 Me_4Pb 的转化。

水环境中 $\text{Pb}(\text{II})$ 是否能发生甲基化生成 Me_4Pb 也有许多结论不同的报告^[7,8],开始的工作集中在有微生物存在的水体系。1980 年 Ahmad 等^[8]利用一纯化学体系,用 CH_3I 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{I}$ 作为 CH_3^+ 和 CH_3CH_2^+ 的给予体,对不同的 $\text{Pb}(\text{II})$ 盐进行了实验,结果发现在水体中 $\text{Pb}(\text{II})$ 和单一的化学试剂确实能发生反应生成四甲基铅和四乙基铅,他们在不同的 pH 条件下进行了同样的实验,结果表明 pH 为 13 时生成 Me_4Pb 的量远远大于 pH 为 5—6 的量,据推测 NaOH 的作用可能是移走碘离子,有利于 Me_4Pb 的形成。有趣的是,天然水中确实存在 CH_3I ($3.1 \times 10^{-7}\text{g/L}$),因此,可以推测在天然水中可能发生上述的甲基化过程。

(2) 硒

迄今,对硒的甲基化的研究,基本与生物过程有关,还没有发现有关纯化学甲基化的论述。

Me_2Se 、 Me_2Se_2 等挥发性的有机硒化合物是通过真菌、细菌、小白鼠以及较高级植物的甲基化产生的。有人在实验室条件下从几个底泥和土壤样品中观察到了 Me_2Se 、 Me_2Se_2 的产生,此外在很多情况下还发现了另外一种未知的挥发性的硒的化合物。实验表明,挥发性硒的化合物的产生同微生物的

生长是相关的,并且与温度也有关系.在厌氧及好氧条件下都能观察到这种转化.

大气中硒的转化还不十分清楚.已从大气中发现了 Me_3Se , Me_2Se_2 和另一种硒的化合物,这些化合物的可能来源之一就是由底泥、水体、动植物体内甲基化生成的甲基硒.作为动植物体重要代谢产物的二甲基硒,二甲基二硒的产生,可以认为是生物硒中毒后的解毒过程.

(3) 砷

人们早就知道砷在微生物作用下可以发生甲基化,Challenger 与其合作者^[9]广泛的研究了霉菌 *Scopulariopsis brevicaulis* 将无机砷和有机砷甲基化的能力.在 Chau 等^[3]用湖水和底泥所作的实验中,已经证明某些含砷量高的底泥,即使不外加砷的化合物,在相应的上层湖水中也可以测到挥发性的甲基化的砷的化合物.他们尝试从湖水中提取某些细菌以考察砷的甲基化过程,发现了两种纯细菌 (*Aeromonas* 和 *Flavobacterium* sp.) 以及另一种细菌(大肠杆菌),当它们处于好氧条件下,可以将砷的化合物甲基化.有人证明如果有五价砷和三价砷的衍生物存在,好氧条件下通过微生物的作用可以产生三甲基砷,而厌氧条件下通过甲烷微生物 (Methanogenic) 的作用可以生成二甲基砷.

某些植物也可以使无机砷通过生化过程合成为有机砷,例如海水浮游植物(海藻等)可以吸收海水中的砷酸盐,合成为有机砷化合物,释放出亚砷酸盐、甲基砷酸盐、二甲基砷酸盐等砷的化合物.

动物包括人可以将无机砷代谢为有机砷,这一事实已被许多实验证实^[10-12],不同的动物代谢产物可能有所不同,但主要是三甲基砷酸,二甲基次砷酸盐等砷的有机化合物.

(4) 锡

环境中无机锡和有机锡化合物的生物和非生物甲基化是它们迁移转化的重要途径^[13-17].实验证明加拿大湖水沉积物中的微

生物可以将 Sn(II) 和 Sn(IV) 转化为甲基锡^[13].维生素 B_{12} 的衍生物甲烷维生素 B_{12} 可以将甲基转移给无机 Sn(II) ,甲烷微生物中含有 $\text{CH}_3\text{COB}_{12}$.后来 Fanchiang 等^[17]用 $\text{CH}_3\text{COB}_{12}$ 和 SnCl_2 进行实验,考查了 Sn(II) 甲基化生成 $\text{CH}_3\text{Sn}^{\text{IV}}$ 可能的动力学步骤,并且提出了在好氧和厌氧条件下不同的甲基化机理.

1981 年 Guard 等^[16]鉴于输入到河口地区的有机锡主要是三烷基锡这一情况,研究了河口地区水体中烷基锡向四烷基锡的转化.他们选择了 Me_3SnOH 为研究对象,使用几个不同的体系进行了实验,结果表明,具有生物活性和经过灭菌处理的底泥,都能将 Me_3SnOH 转化为挥发性的四甲基锡,但前者生成的 Me_4Sn 量比后者大得多.总之河口底泥中三甲基锡可通过生物和非生物过程两条路线形成四甲基锡,他们提出了非生物甲基化过程的可能机理.

最近 Hallas 等^[14]发现用 Chesapeake 海湾底泥的混合微生物的培养基可以将无机锡 ($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 转化为有机锡,通过 GC-MS 方法,确证这些化合物为二甲基锡、三甲基锡、四甲基锡和痕量的甲基锡,对灭菌的底泥进行实验没有发现甲基化锡的产生,这表明河口底泥中的微生物有将无机锡转化为有机锡的能力.Maguire 等^[18]为了确定三丁基锡和二丁基锡的归宿,有机锡和无机锡在水环境中是否可以甲基化等问题,在加拿大安大略省选定了湖、河、码头调查有机锡的情况,他们发现在广泛领域内存在有机锡,这可能预示着大气搬运的作用.远离化工厂的区域有甲基锡存在,一方面可能是由于大气迁移的原因,雨水中甲基锡的存在可以证实这一点^[19];另一方面也可能是由于有机锡和无机锡的生物和非生物甲基化,土壤和底泥中 Sn-C 键的断裂已被证明^[20],有机锡化合物如 R_3Sn^+ 中 Sn-C 的连续断裂最终可以产生无机锡,无机锡通过微生物甲基化作用又可

能变成甲基锡。

二、环境中金属元素烷基化机理探讨

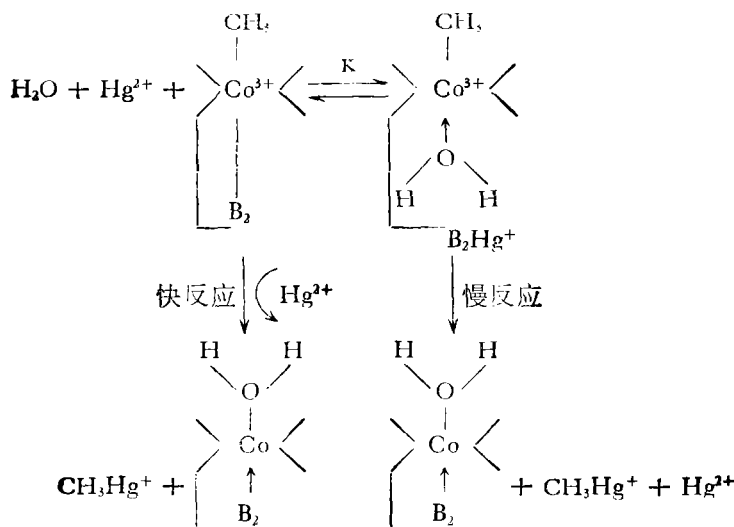
1. 与甲基维生素 B₁₂ 有关的甲基化

在生物体内提供甲基的代谢物有蛋氨酸、甜菜碱、胆碱、维生素 B₁₂ 以及一些辅酶素等。维生素 B₁₂ 是微生物能够自己产生而广泛存在于细胞中的物质, 甲基维生素 B₁₂ 也广泛存在于酶促反应中, 它可以从含甲基的

氨基酸或其他代谢产物获得甲基。

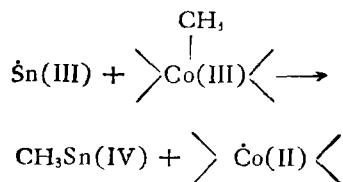
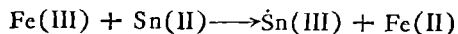
与 B₁₂ 有关的烷基金属的合成机理适用于金属 Hg、Pb、Tl、Pd、Au、Sn、Cr, 以及类金属 As 和 Se^[21]。此外有机肿的合成还可以通过 S-腺苷甲硫氨酸有关的机理进行。

迄今, 从甲基维生素 B₁₂ 转移甲基给重金属已经确定了两个不同的机制。第一是金属离子对甲基维生素 B₁₂ 中 Co-C 键的亲电进攻, 以 Hg²⁺ 为例, 见下式:



通过这种亲电进攻取代甲基的金属离子一般是比较强的亲电试剂, 反应发生在含氧条件下, 除 Hg²⁺ 外, 氧化态较高的 Pb⁴⁺、Tl³⁺、Pb²⁺ 可能也有同样的亲电性。因为 CH₃CoB₁₂ 能够以 CH₃⁺ 的形式提供甲基给其他金属, 如果环境中的金属以氧化态或亲电中心存在, 那么就可能与 CH₃⁺ 反应。

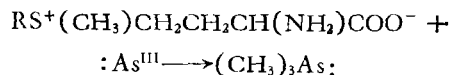
第二是自由基甲基化机理, 这可看作是单电子氧化加成。例如锡的甲基化:



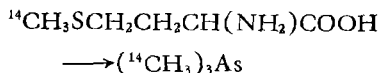
反应需要催化量的 Fe³⁺。

2. 金属甲基化的其他途径

(1) 有些环境工作者认为 As(III) 可以按下列的机理发生甲基化反应



S-腺苷甲硫氨酸将其 CH₃⁺ 转移给 As(III) 形成 (CH₃)₃As, 可看成是含有孤电子的 As 与 S-腺苷甲硫氨酸发生的 S_N2 反应。Challenger 利用对蛋氨酸中甲基进行 ¹⁴C 示踪的方法证实了这一过程:

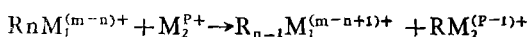


这一反应是在还原的条件下进行的, 可认为是 CH₃⁺ 的氧化加成, 然后还原成 As(III)。

(2) 一般情况下, 对低氧化态的金属离子的甲基化, 很难用上述与 CH₃CoB₁₂ 有关

的机理解释,需要探讨其他的甲基化途径。Ahmad 等^[8]证明 CH_3I 可以作为 Pb(II) 的甲基化试剂,后来 Craig 等^[22]也验证了在低氧化态的 Pb (包括金属铅)的甲基化过程中 CH_3I 所起的作用。Snyder 等^[23]也作了这方面的工作。

(3) 下面的反应在水溶液中经常发生,反应中 CH_3^- 发生了转移,



例如,如果过量的 $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}^+$ 或 $(\text{CH}_3)_3\text{Pb}^+$ 同 Hg^{2+} 一起存在,就可以将其甲基转移给 Hg^{2+} , 生成 CH_3Hg^+ 。

另外,已经发现部分甲基化的金属在一定条件下可以通过歧化反应来实现其完全甲基化^[24]。

总之,对低氧化态的金属,应更多的考虑到氧化加成(如 CH_3^+ 转移),或者 $\text{CH}_3\cdot$ 自由基转移。与 $\text{CH}_3\text{CoB}_{12}$ 有关的甲基化只是甲基化众多的途径之一。

三、结 束 语

金属有机化合物的研究在元素的生物地球化学循环中占有重要地位,这一工作正处于方兴未艾时期,今后的工作除要提高分析技术,继续搞清金属有机化合物的来源以外,还应加强甲基化发生的机理和动力学以及去甲基化方面的研究,以便全面的掌握环境中

金属有机化合物的来源、迁移和归宿。

参 考 文 献

- [1] Jarvie, A. W. P. et al., *Environ. Pollut. B*, 6(2), 81, (1983).
- [2] Thayer, J. S., *J. Chem. Educ.*, 50, 390(1973).
- [3] Chau, Y. K., et al., *ACS. Symp. Ser.*, 82, 39(1978).
- [4] Jiang, S. G., et al., *Toxicol. Environ. Chem.*, 6, 191(1983).
- [5] Wong, P. T. S., et al., *Nature*, 253, 263(1975).
- [6] Jarvie, A. W. P., et al., *Nature*, 225, 217(1975).
- [7] Schmidt, U., et al., *Nature*, 259, 157(1976).
- [8] Ahmad, L., et al., *Nature*, 287, 716(1980).
- [9] Challenger, F., *Chem. Rev.* 36, 315(1945).
- [10] Yoshitsugu Odanaka, et al., *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 24(3), 452, (1980).
- [11] Oladimeji, T. A., et al., *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 3(4), 394(1979).
- [12] Tam, G. K. H., et al., *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 22(1-2), 69(1979).
- [13] Chau, Y. K., et al., *NBS Special Publication*, 618, 65(1981).
- [14] Hallas, L. E., et al., *Science*, 215, 1505(1982).
- [15] Jackson, J. A., et al., *Environ. Sci. Technol.*, 16(2), 110(1982).
- [16] Guard, H. E., et al., *Science*, 213, 770(1981).
- [17] Fanchiang, Y. T., *J. Am. Chem. Soc.*, 103, 5100(1981).
- [18] Maguire, R. J., et al., *Environ. Sci. Technol.*, 16(10), 698, (1982).
- [19] Braman, R. S., et al., *Anal. Chem.*, 51, 12(1979).
- [20] Barnes, R. D. et al., *Pestic. Sci.*, 4, 305(1973).
- [21] Wood, J. M., *Toxicol. Environ. Chem.* 7, 229, (1984).
- [22] Craig, P. J., et al., *NBS Special Publication*, 618, 54(1981).
- [23] Snyder, L. J., et al., *Nature*, 296, 228(1982).
- [24] Bartlett, P. D., et al., *Water Res.*, 15, 37(1981).

东河(成县段)中重金属形态的初探

冯 元 章

(冶金部勘察研究总院)

一、前 言

随着环境问题的深入发展,人们逐步认

识到,决定水环境中化学物质毒性的主要因素不是它的总量,而是其存在形式。本文结合环境影响评价工程,利用人工模拟污水团