

# 氯代苯在鱼体内富集和释放行为的研究\*

于红霞 王连生 赵元慧

(南京大学环境科学与工程系, 南京 210008)

**摘要** 运用快速测定 BCF 的方法, 研究了 7 种氯代苯在鲤鱼体内富集和释放的行为。实验结果表明, 用脂肪含量标化的 BCF<sub>L</sub> 与辛醇分配系数  $K_{ow}$  吻合较好, 吸收速率常数 ( $K_{12}$ )、释放速率常数 ( $K_{21}$ ) 和生物富集系数的对数值与  $\lg K_{ow}$  有较好的相关关系; 对于高脂溶性氯代苯, 由于其结构的庞大, 影响富集过程, 所以本文采用了分子表面积对拟合的线性方程进行了校正, 改善了  $\lg K_{12}$  和  $\lg K_{ow}$  之间的线性关系。

**关键词** 氯代苯, 生物富集, 速率常数, 鱼。

氯代苯是一类稳定的化合物, 它在环境中的迁移途径主要是挥发和生物富集<sup>[1]</sup>, 它对环境的危害早为人们所知, 并被列为环境优先控制污染物之一。本文在前人研究的基础上, 采用新的快速的 BCF 测定方法<sup>[2,3]</sup>, 研究了 7 种氯代苯在鲤鱼体内的富集和释放行为。其测定结果为氯代苯类化合物的环境危险性评价提供了一定的参考依据。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料

(1) 试剂 实验所用 95% 乙醇、石油醚 (30-60°C)、乙酸乙酯、苯、正己烷、无水硫酸钠均为分析纯; 一氯苯、1,2-二氯苯、1,4-二氯苯、1,2,3-三氯苯、1,2,4-三氯苯、1,2,4,5-四氯苯、六氯苯均为化学纯。

(2) 仪器 Varian 6000 型气相色谱仪; 80-2 离心沉淀器; WMZK-01 型温度指示控制仪; 具塞离心管; 恒温玻璃缸: 高×直径 = 30×30cm; 索氏提取器。

(3) 实验用鱼 当年生鲤鱼, 平均体长 10cm, 体重 10g, 脂肪含量 3%。

(4) 实验用水 经过净化器 (南京大学环科系研制) 过滤的自来水, 实验前充分曝气。

### 1.2 实验步骤

#### 1.2.1 氯代苯的萃取回收率测定

在离心管内放入一定浓度样品的水溶液 10ml, 加入 1ml 苯-石油醚 (1:20) 混合溶剂, 剧烈

振荡 5min, 离心 2min, 上层有机相转移到 2ml 的梨形管中重复萃取 2 次, 合并有机相, 再通入氯气浓缩到 1ml, 用气相色谱仪测定有机物含量, 做 6 份平行样和 2 份空白对照。

气相色谱条件: 柱温 160°C (一氯代苯, 1,2-二氯苯, 1,2,3-三氯苯) 和 210°C (1,4-二氯苯, 1,2,4-三氯苯, 1,2,4,5-四氯代苯, 六氯苯); 气化温度 240°C, 检测温度 250°C; 载气流速 40ml/min, OV-17 (4.5%) 不锈钢柱, 进样量 2 $\mu$ l。

#### 1.2.2 脂肪含量的测定

将鱼用剪刀剪碎, 与无水硫酸钠混合均匀, 碾成粉末状, 用滤纸包好, 放入索氏提取器内, 用乙酸乙酯提取 4h, 取出滤纸包, 将提取液浓缩到 2ml 左右, 倒入已称重的小烧杯内, 用氮气吹掉溶剂, 直至烧杯中留下恒重的油脂状类脂物。再用非极性溶剂正己烷作为提取剂, 重复上述实验步骤。

#### 1.2.3 氯代苯的富集试验

在恒温缸中配制一定浓度的单一样品溶液 18L, 控制体系温度在 25±1°C 范围。放入 10 尾鲤鱼, 富集 72h, 在实验过程中不喂食, 每隔一段时间取 2 份平行水样 10ml, 经过装有石英砂的玻璃柱过滤, 去掉鱼的排泄物, 水样处理同萃取步骤。条件实验表明, 在这种实验条件下, 鲤鱼并无明显生长, 对其富集与排泄也无明显影响。

\* 国家自然科学基金资助项目

收稿日期: 1994-04-18

## 2 结果与讨论

### 2.1 萃取率

表 1 说明,用苯-石油醚(1:20)混合溶剂萃取氯代苯可达到较好的效果。

表 1 氯代苯的萃取率

化合物	水样浓度 (10 <sup>-6</sup> )	实测浓度 (10 <sup>-6</sup> )	萃取率 (%)
一氯苯	75.94	53.92	71
1,2-二氯苯	1.76	1.46	83
1,4-二氯苯	1.87	1.61	86
1,2,3-三氯苯	0.14	0.13	93
1,2,4-三氯苯	0.48	0.44	92
1,2,4,5-四氯苯	0.34	0.31	91
六氯苯	0.0040	0.0036	89

### 2.2 脂肪含量

正己烷是非极性溶剂,提取鱼体中的非极性或非弱极性的类脂物是有效的,而乙酸乙酯作为一种有极性的溶剂,它除提取一些非极性类脂物外,还是大分子酯和某些脂肪酸的好溶剂,所以乙酸乙酯提取出来的类脂物应比正己烷提取出来的类脂物更全面,实验也证明了这一点(见表 2)。

表 2 鲤鱼的脂肪含量

提取剂	脂肪含量(%)
乙酸乙酯	3.0
正己烷	2.1

### 2.3 富集试验结果

根据实验测定的数据,水中化合物浓度随时间的延长而呈下降趋势。笔者根据氯代苯在环境

中易挥发和生物富集的特性,参照文献[4]的数据处理方法,建立了二室模型,计算出  $K_{12}$ 、 $K_{21}$  和  $K_{ow}$  数值(见图 1)。

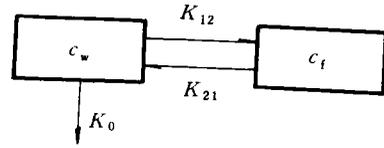


图 1 生物富集两室模型

$$dc_w/dt = -(K_{12} + K_0)c_w + K_{21}c_f \quad (1)$$

$$dc_f/dt = K_{12}c_w - K_{21}c_f \quad (2)$$

式中,  $c_w$  水体中某样品浓度(mg/L);  $c_f$  鱼体中样品表观浓度(mg/L);  $K_{12}$  吸收速率常数(1/h);  $K_{21}$  释放速率常数(1/h);  $K_0$  挥发速率常数(1/h)。

当生物富集达到平衡时,有  $dc_f/dt=0$ , 所以

$$BCF = c_f/c_w = K_{12}/K_{21} \quad (3)$$

为了使本方法计算的 BCF 值与传统方法算出的 BCF 值进行比较,有必要把鱼体内样品的表观浓度转化为鱼体内的真实浓度。于是:

$$BCF = c_f V_w / (M_f c_w) = K_{12} V_w / K_{21} M_f \quad (4)$$

式中,  $M_f$  为鱼的总湿重(g),  $V_w$  为水的体积(L),  $BCF_w$  为以全鱼为标准的生物富集系数。若将 BCF 用鱼体脂肪含量进行标化,则有:

$$BCF_L = K_{12} V_w / (K_{21} M_f F) \quad (5)$$

式中,  $F$  为鱼的脂肪含量。  $BCF_L$  为鱼体脂肪标化值。

表 3 列出了氯代苯在鲤鱼体内富集的理化参数和各参数间的关系。

表 3 氯代苯的生物富集理化参数

化合物	$\lg K_{ow}$	$\lg K_{12}$	$K_{21}$	$K_0$	$\lg BCF_w^{(2)}$	$\lg BCF_w^{(3)}$	$\lg BCF_w^{(4)}$	$\lg SA^{(5)}$
一氯代苯	2.81	-1.46	-0.97	0.03	1.71	3.24		2.11
1,2-二氯苯	3.55	-1.47	-1.15	0.02	1.91	3.43	3.51	2.16
1,4-二氯苯	3.59	-1.42	-1.13	0.06	1.93	3.46	3.64	2.16
1,2,3-三氯苯	4.27	-1.15	-1.16	0.01	2.23	3.75	4.15	2.20
1,2,4-三氯苯	4.27	-0.95	-1.03	0.06	2.31	3.83	4.19	2.21
1,2,4,5-四氯苯	5.05	-0.76	-1.03	0.05	2.49	4.02	4.80	2.25
六氯苯	6.53	-0.56	-1.66	0.10	3.32	4.85	4.84	2.30

1) 见文献[5] 2)以全鱼为标准的生物富集系数的对数值 3)以鱼脂肪含量为标准的生物富集系数的对数值 4)为文献[6]值 5)见文献[7]

(1)  $\lg K_{21}$ 与 $\lg K_{ow}$ 关系 有机化合物的疏水性越强,越难从鱼体中释放出来,因为它更易溶于有机溶剂即水生生物脂肪中,所以疏水性( $K_{ow}$ )与释放速率之间应存在一种反比关系。由 $\lg K_{21}$ 对 $\lg K_{ow}$ 作图(见图2),得到(6)式线性方程:

$$\lg K_{21} = -0.529 - 0.148 \lg K_{ow} \quad (6)$$

$$n = 7 \quad r = 0.783$$

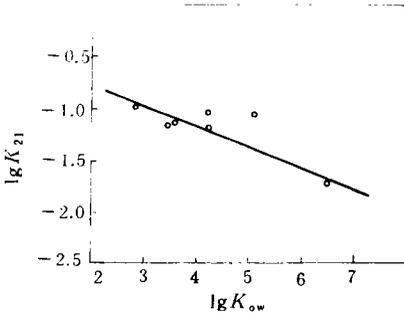


图2 氯代苯的 $\lg K_{21}$ - $\lg K_{ow}$ 曲线

(2)  $\lg K_{12}$ 与 $\lg K_{ow}$ 的关系 从表3结果看, $\lg K_{12}$ 与 $\lg K_{ow}$ 之间存在一定的线性关系(见图3)。以 $\lg K_{12}$ 对 $\lg K_{ow}$ 线性回归,得到如(7)式相关方程:

$$\lg K_{12} = -2.354 + 0.289 \lg K_{ow} \quad (7)$$

$$n = 7 \quad r = 0.943$$

尽管 $\lg K_{12}$ 与 $\lg K_{ow}$ 之间存在较好的线性关系,但是,从图3看到,六氯苯偏离直线较远,这主要是因为随着氯原子的增加,分子也越来越庞大,六个氯原子的存在,减少了苯环与生物组织的接触面,显然影响六氯苯向生物体内的迁移,鱼体的生理作用限制了有机物的迁移速率,这必然要导致吸收速率的下降<sup>[8]</sup>,要解决这个问题,达到估算的准确性,就必须在疏水模型中加入生理参数,这是很难做到的。笔者从化合物本身的参数校正了这一因素。因为生物膜是一种流动变化的复杂体系,化合物穿透时没有固定大小的通道<sup>[9]</sup>,化合物与生物膜直接接触,从理论上讲,表面积越大,两者接触面越大,穿透时产生的阻力也越大。于是本文提出了用分子表面积(SA)进行校正,校对方程为:

$$\lg K_{12} = 0.551 + 0.369 \lg K_{ow} - 1.491 \lg SA \quad (8)$$

$$n = 7 \quad R^2 = 0.926$$

经多元回归方差分析: $F = 4.926 > F_{0.05}$ ,回归方程显著,置信水平95%。用 $\lg SA$ 校正后的方程(8)比方程(7)相关性有了进一步的改善。

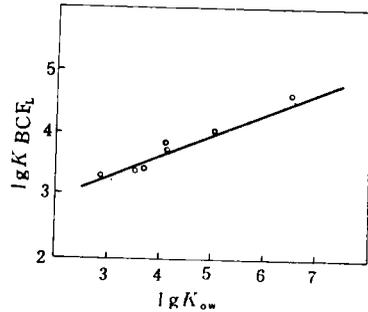


图3 氯代苯的 $\lg K_{12}$ - $\lg K_{ow}$ 曲线

(3)  $\lg BCF$ 与 $\lg K_{ow}$ 的关系 对表3中的 $\lg BCF_w$ 、 $\lg BCF_L$ 和 $\lg K_{ow}$ 进行统计分析,发现 $\lg BCF_L$ 值是 $\lg BCF_w$ 值的1倍以上,即以全鱼湿重为基准估算的 $BCF_w$ 比以脂肪含量为基准估算的 $BCF_L$ 小得多, $\lg BCF_L$ 与 $\lg K_{ow}$ 在数值上无显著差异( $F = 0.916 < F_{0.05}$ ), $\lg BCF_L$ 与相应的 $\lg K_{ow}$ 有一致性。这些事实说明,用脂肪含量标化后的 $BCF_L$ 值更切合实际,因为由疏水模型估算出的 $BCF$ ,实质上反映了有机物在水相和生物类脂物之间的分配趋势; $\lg BCF_L$ 与 $\lg BCF$ 文献值进行比较,检验结果表明 $F = 0.855 < F_{0.05}$ ,置信水平为95%,即 $\lg BCF_L$ 与 $\lg BCF$ 文献值没有显著差异。这说明同种化合物在不同鱼种体内所富集的化学品浓度是一致的,进一步验证了生物富集不是食物链迁移或生物放大原理,而是生物脂肪对有机化合物的溶解作用。

将 $\lg BCF_L$ 对 $\lg K_{ow}$ 作图(见图4),并进行回归分析,得到如下方程:

$$\lg BCF_L = 1.918 + 0.438 \lg K_{ow} \quad (9)$$

$$n = 7 \quad r = 0.991$$

生物富集是受到分配系数和动力学速率常数共同制约的,上面已有讨论。随着氯原子的增加,化合物向鱼体内迁移速率常数也渐渐成了不可忽视因素,为了准确估算 $BCF$ ,尤其是一些大分子有机物的 $BCF$ 值,同样以 $\lg SA$ 对方程(9)进行修正:

$$\lg \text{BCFL} = 3.145 + 0.471 \lg K_{ow} - 0.630 \lg \text{SA}$$

$$n = 7 \quad R^2 = 0.985 \quad (10)$$

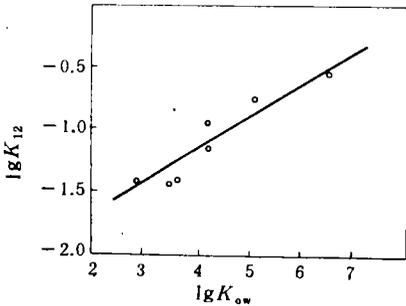


图 4 氯代苯的  $\lg \text{BCFL} - \lg K_{ow}$  曲线

从总体来看  $\text{BCFL}$  总是比  $K_{ow}$  低,可能的原因有:①生物富集不是纯溶剂之间的分配,它受到生物生理作用的影响;②鱼体在水溶液中暴露时间短,未能达到真正的平衡;③天然水中有机物的存在,增大了样品在水中的溶解度;④实验测定误差。

### 3 结论

(1) 氯代苯的释放速率常数对数值  $\lg K_{21}$  与  $\lg K_{ow}$  呈反比关系:

$$\lg K_{21} = -0.529 - 0.148 \lg K_{ow}$$

$$n = 7 \quad r = 0.783$$

(2) 氯代苯的吸收速率常数对数值  $\lg K_{12}$  与  $\lg K_{ow}$  呈正比关系:

$$\lg K_{12} = -2.354 + 0.289 \lg K_{ow}$$

$$n = 7 \quad r = 0.943$$

对于高脂溶性化合物,由于结构庞大影响富集,本文采用分子表面积校正,能得到相关性更好的方程:

$$\lg K_{12} = 0.551 + 0.369 \lg K_{ow} - 1.491 \lg \text{SA}$$

$$n = 7 \quad R^2 = 0.923$$

(3) 以鱼体脂肪含量为基准算出的  $\text{BCFL}$  值比用全鱼为基准算出的  $\text{BCF}_w$  值更合理,也更接近  $K_{ow}$  值,并且与文献值吻合较好。 $\lg \text{BCFL}$  与  $\lg K_{ow}$  之间有如下关系式:

$$\lg \text{BCFL} = 1.918 + 0.438 \lg K_{ow}$$

$$n = 7 \quad r = 0.991$$

用分子表面积校正的方程:

$$\lg \text{BCFL} = 3.145 + 0.471 \lg K_{ow} - 0.630 \lg \text{SA}$$

$$n = 7 \quad R^2 = 0.993$$

本文的结果为预测氯代苯类化合物对水生生物的影响,以及为有机污染物的环境危险性评价都有一定的实际意义和参考价值。

### 参考文献

- 1 金相灿. 有机化合物污染化学——有毒有机物污染. 清华大学出版社, 1990: 167
- 2 汪小江等. 环境化学. 1991, 10(1): 44
- 3 Banerjee S, Sugatt R H. Environ. Sci. Technol. . 1984, 18(2): 79
- 4 刘昌孝, 刘定运. 药物动力学概论. 中国学术出版社, 1984: 87—104
- 5 Yalkowsky S H, Valvani S C. J. Pharm. Sci. . 1980, 69: 912
- 6 Oliver B G, NImi A J. Environ. Sci. Technol. . 1983, 17: 287
- 7 Valvani S C, Yalkowsky S H. J. Phy. Chem. . 1976, 80: 829
- 8 Shaw G R and Connell D W. Chemosphere. 1980, 9: 731
- 9 刘毓谷. 卫生毒理学基础. 人民卫生出版社, 1987: 17

## 欢迎订阅《中国小造纸、小印染和高浓度有机废水治理技术交流会议论文集》

《中国小造纸、小印染和高浓度有机废水治理技术交流会议论文集》(《环境科学》增刊)已于近期出版,《汇编》精选了由国家环保局科技标准司科研处主持的“小造纸厂污染防治技术交流会”和“小印染、高浓度有机废水污染防治技术交流会”交流的优秀科技论文 39 篇,介绍了适用性强、投资少、成本低和能耗低的新型治理工艺、新设备、新药剂等,包括小造纸厂黑液碱回收,木素综合利用产品开发,石灰法草浆厌氧处理技术,处理高浓度有机

废水的厌氧生物技术和处理印染废水的兼氧-好氧-生物炭技术,高压脉冲电解法新设备等。

《汇编》约 20 万字,定价 8 元/册(含邮资)。欲订购者请将书款汇到北京 2871 信箱(邮编 100085)《环境科学》编辑部,并请用正楷在汇款单上写清双方地址、邮政编码、姓名、款数、所购书名及数量,切勿多寄或少寄书款及在信中央邮书款,也可携款到编辑部购买,联系电话: 2545511—2138

## Abstracts

Chinese Journal of Environmental Science

**Ecophysiological Effect of a Doubly Increased CO<sub>2</sub> Concentration on Some Species of Plant.** Lin Shunhua et al. (Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100044); *Chin. J. Environ. Sci.*, **16**(1), 1995, pp. 1—4

The research results show that responses of the leaf stoma of *Quercus laotungensis*, *Atlantus altissima*, and *Syringa oblata* (woody plant) to a doubly increased CO<sub>2</sub> were not very sensitive; the stomatal resistance did not enlarge; there was no obvious change in transpiration rate, the photosynthesis rate increased by 10%—20% as compared with control or did not increase; the water use efficiency increased from 10% to 100%; and the leaf area increased by a little or was near to the control. It can be considered that a doubly increased CO<sub>2</sub> has a promotion function to different degrees. However, the responses of the leaf stoma of *Oryza sativa*, *Glycine max*, *Setaria italica*, *Echinochloa* sp. (herbaceous plant), especially *Oryza sativa* and *Glycine max* (C<sub>3</sub> plants), to a doubly increased CO<sub>2</sub> were sensitive; the stomatal resistance enlarged; the transpiration rate decreased, and the photosynthesis rate increased in the peak growing period, but decreased in other growing periods. If calculated with the total growing period, it would decrease by about 15%, with a little change in water use efficiency. *Setaria italica* and *Echinochloa* sp. (C<sub>4</sub> plants) had less obvious response to a doubly increased CO<sub>2</sub> as C<sub>3</sub> plants; its stomatal resistance was not much changed, the photosynthesis rate increased in the peak growing period and then had a little decrease, it decreased by 10% in the total growing period and its water use efficiency decreased to some degree.

**Key words:** doubly increased CO<sub>2</sub> treatment, net photosynthesis rate, stomatal resistance, transpiration rate, water use efficiency.

**Residue and Persistence of Pesticide N'-(2,4-Dimethylphenyl)-N-Methylformamide Hydrochloride in Cotton Field.** Mo Hanhong, An Fengchun et al. (Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085); *Chin. J. Environ. Sci.*, **16**(1), 1995, pp. 5—7

The Residue and persistence of pesticide N'-(2,4-Dimethylphenyl)-N-methylformamide Hydrochloride (DMAH) in cotton field were studied in North China during 1992 and 1993. The results showed that the DMAH was a low residual and non-persistent pesticide. The half-life values of DMAH was 4.4—8.1 days in cotton lives and 11.4—12.3 days in soil, respectively. It was found that the residual level of the pesticide was less than  $0.17 \times$

$10^{-6}$  in the cotton seeds at an application rate of 10, or 50, 100, 800, 1000 and 1500 fold diluted 25% DMAH solution and in an application frequency of 7 or 8 times with an interval of 15 days between every two applications.

**Key words:** pesticide, N'-(2,4-dimethylphenyl)-N-methylformamide hydrochloride, residue, persistence, cotton field.

**Study on the Bioaccumulation of Chlorobenzenes in Fish and Their Release Behaviour.** Yu Hongxia et al. (Dept. of Environ. Sci. and Eng., Nanjing Univ., Nanjing 210093); *Chin. J. Environ. Sci.*, **16**(1), 1995, pp. 8—11

A fast method was used to determine the bioconcentration factors (BCFs) of seven chlorobenzenes in fish and their release behaviors. The BCF values for the same compounds in various sizes of fish were measured under the same conditions in the laboratory study. The results show that there was a better fitting linear relationship between the logarithmic lipid standardized BCF ( $\lg BCF_L$ ) and the logarithmic octanol/water partition coefficient ( $\lg K_{ow}$ ), expressed by the equation:  $\lg BCF_L = 1.918 + 0.044 \lg K_{ow}$ , and a better correlation between each of both the logarithmic uptake rate constant ( $\lg K_{12}$ ) and the logarithmic release rate constant ( $\lg K_{21}$ ) and  $\lg K_{ow}$ , expressed by the equations:  $\lg K_{12} = 0.551 + 0.369 \lg K_{ow} - 1.491 \lg SA$  and  $\lg K_{21} = -0.529 - 0.148 \lg K_{ow}$ . For those chlorobenzenes which are highly soluble in lipid, they may have a huge structure affecting the process of concentration and thus their fitted linear equations were corrected by their molecular surface areas to improve the linear relationship between  $\lg K_{12}$  and  $\lg K_{ow}$ .

**Key words:** chlorobenzene, bioconcentration, fish, bioaccumulation, release behaviors.

**Biosorption of Heavy Metals by *Rhizopus Nigricans*.** Tu Juan et al. (Institute of Molecular Biology, Nankai Univ., Tianjin 300071); *Chin. J. Environ. Sci.*, **16**(1), 1995, pp. 12—15

Adsorption properties of the nonliving *Rhizopus nigricans* for metal ions were studied. The effects of pH, concentration and co-ions on the adsorption efficiency were examined. From the isotherms, the adsorption equilibrium constant ( $b$ ) and the maximum adsorption capacity ( $q_{\infty}$ ) in the Langmuir equation and the experimental constant ( $K$ ) and ( $1/n$ ) in Freundlich equation were determined. Adsorption properties of treated and untreated *R. nigricans* were compared. The results show that the optimum pH value was between 3 and 6.5, the