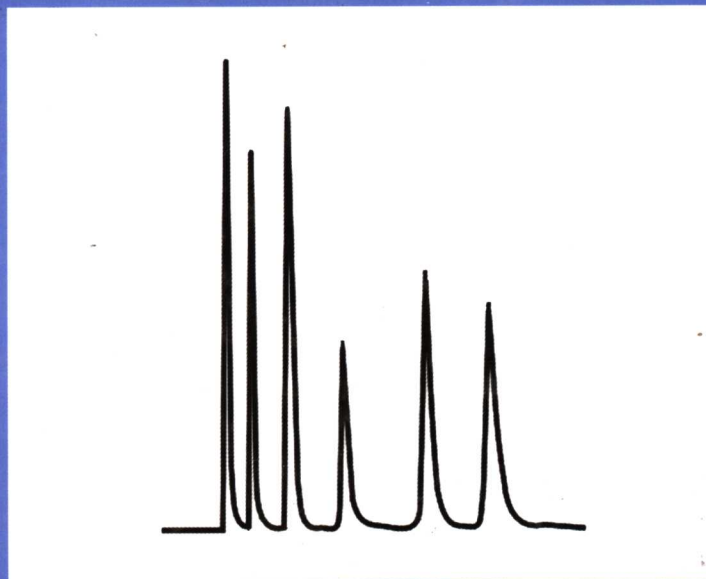


21世纪科学版化学专著系列

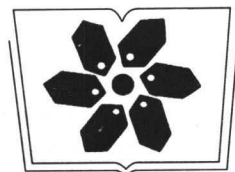
色谱-原子光谱/质谱 联用技术及形态分析

胡 斌 江祖成 编著

GH



科学出版社



中国科学院科学出版基金资助出版

21 世纪科学版化学专著系列

色谱-原子光谱/质谱 联用技术及形态分析

胡 斌 江祖成 编著

科 学 出 版 社

北 京

内 容 简 介

本书详细介绍了20世纪90年代以来联用技术及元素形态分析的研究成果及发展趋势,内容包括元素形态分析中的试样前处理技术、非色谱-原子光谱/质谱联用技术、色谱(包括气相色谱、液相色谱、毛细管电泳)-原子光谱/质谱联用技术以及环境和生物体系中元素形态分析等。

本书可供分析化学、环境化学、临床医学、药学、生物无机化学等领域的科研人员参考,也可作为高等院校相关专业的教师和研究生的教学参考书。

图书在版编目(CIP)数据

色谱-原子光谱/质谱联用技术及形态分析/胡斌,江祖成编著. —北京:科学出版社,2005

(21世纪科学版化学专著系列)

ISBN 7-03-016090-8

I. 色… II. ①胡… ②江… III. ①色谱法-化学分析 ②色谱-质谱-化学分析 ③原子光谱-化学分析 IV. O657.7

中国版本图书馆CIP数据核字(2005)第089223号

责任编辑:周巧龙 胡华强 吴伶伶 王国华 / 责任校对:鲁素

责任印制:钱玉芬 / 封面设计:陈敬

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

双青印刷厂 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2005年9月第 一 版 开本: B5(720×1000)

2005年9月第一次印刷 印张: 22 3/4

印数: 1—2 500 字数: 432 000

定价: 56.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈新欣〉)

前 言

目前,分析化学正发展成为一门多学科交叉的综合性科学——分析科学,这一事实已被广大的分析科学工作者所接受。

分析科学的发展离不开其他科学和技术的发展,也离不开社会发展的需求。这既给分析科学的发展提供了巨大的机会,也使之面临重大的挑战。分析科学研究的内容与目标也发生了深刻的变化。成分分析(定性、定量)不再是分析化学唯一的研究内容,分析化学家还必须回答物质存在的状态以及微观结构的问题。元素形态分析作为一个新型的研究领域受到了分析化学界的极大关注,其发展速度之快超出了人们的预料,这是因为形态分析可以为生命科学、环境科学、临床医学及营养学等研究提供不可缺少的、更多的、有用的信息。

应当指出,从事痕量元素的化学形态分析研究不仅要求高、难度大,而且极富挑战性。通过它可以有力促进分离/检测技术和联用技术的全面发展,但形态分析目前尚处于实验室研究阶段。

综上所述,不管是从学科的发展来看,还是从其实用价值来看,分析化学工作者都迫切需要一本反映形态分析及发展现状的有价值的参考用书。本书的出版正是为了适应这一要求,希望本书能为促进我国形态分析的发展发挥一定的作用。

众所周知,将高选择性的分离技术与高灵敏度的检测技术相结合——所谓的联用技术,是解决形态分析的最有效途径,而且,这种联用涉及的内容之广泛也是空前的,有巨大的发展空间。这里应当强调的是,在本书中涉及的联用技术将局限于色谱或非色谱分离技术与原子光谱或质谱的组合。

在本书的写作和出版过程中,得到了武汉大学曾云鹗教授和程介克教授及北京大学常文保教授等的大力支持与关心,也得到了科学出版社周巧龙编辑等的热心帮助,在本书出版之际,对于各方面的支持与帮助,作者在此一并表示衷心的感谢。

作者还要感谢中国科学院科学出版基金委员会对于本书出版提供的资助。

由于本书的撰写工作是在完成教学与科研工作后的业余时间进行的,同时由于作者的水平和从事形态分析的经验有限,书中错误、遗漏和不妥之处在所难免,敬请读者批评指正。

作者

2005年6月

于武汉大学

目 录

前言

第 1 章 绪论	1
1.1 形态及形态分析的定义	2
1.2 形态分析的重要性和必要性	3
1.3 形态分析的要求	4
1.4 元素的毒性与生物可利用性	5
1.5 形态分析中的分离与检测技术.....	13
参考文献	15
第 2 章 形态分析中的试样前处理	16
2.1 概述.....	16
2.2 试样的采集及储存.....	16
2.3 形态分析中的微波辅助提取技术.....	18
2.4 形态分析中的超声辅助提取技术.....	20
2.5 生物试样的酶分解技术.....	21
2.6 形态分析中的衍生化技术.....	21
2.7 形态分析中的标准参考物质.....	24
2.8 环境和生物试样中不同元素形态分析时的试样制备实例.....	26
参考文献	29
第 3 章 固相微萃取技术在元素形态分析中的应用	31
3.1 固相微萃取技术的装置及基本原理.....	31
3.2 影响 SPME 萃取效率的因素	35
3.3 固相微萃取在元素形态分析中的应用.....	36
3.4 结语.....	49
参考文献	49
第 4 章 气相色谱/超临界流体色谱与原子光谱/质谱联用技术及元素形态分析	53
4.1 概述.....	53
4.2 GC 形态分析中的衍生化技术	54
4.3 气相色谱-原子光谱/质谱联用技术及元素形态分析应用.....	60
4.4 超临界流体色谱-ICP-MS 联用技术及元素形态分析.....	88

4.5 结语	91
参考文献	91
第5章 HPLC-原子光谱/质谱联用技术及其在形态分析中的应用	100
5.1 概述	100
5.2 HPLC与ICP-AES/MS之间的接口	101
5.3 高效液相色谱分离技术在元素形态分析中的应用	113
5.4 HPLC-原子光谱/质谱联用技术中的检测方法	136
参考文献	152
第6章 毛细管电泳-等离子体质谱联用技术及元素形态分析	156
6.1 概述	156
6.2 毛细管电泳	157
6.3 CE-ICP-MS联用技术及元素形态分析	160
6.4 毛细管电泳-电喷雾电离质谱联用技术及元素形态分析	180
6.5 毛细管电泳-原子荧光光谱联用技术及元素形态分析	182
6.6 结语	182
参考文献	183
第7章 非色谱分离技术在元素形态分析中的应用	188
7.1 概述	188
7.2 液-液萃取	188
7.3 浊点萃取	192
7.4 氢化物发生	194
7.5 低温捕集	195
7.6 编结反应器	196
7.7 固相萃取	197
7.8 原位分离	201
参考文献	201
第8章 环境水样中痕量元素的形态分析	204
8.1 概述	204
8.2 分离/分析前的预处理技术	206
8.3 As的形态分析	207
8.4 Se的形态分析	212
8.5 Sb的形态分析	215
8.6 Cr的形态分析	217
8.7 Hg的形态分析	222
8.8 Pb的形态分析	223

8.9 Sn 的形态分析	225
8.10 V 的形态分析	226
8.11 Fe 的形态分析	227
8.12 Cd 的形态分析	228
8.13 Al 的形态分析	228
参考文献	229
第 9 章 土壤、沉积物和大气颗粒物中痕量元素的形态分析	233
9.1 概述	233
9.2 土壤/沉积物形态分析中的连续提取法	233
9.3 提取液及提取条件	235
9.4 大气尘粒中有害物质的形态分析	242
参考文献	244
第 10 章 联用技术用于生物体系中元素的形态分析	246
10.1 概述	246
10.2 金属形态在生物体中的存在及分类	247
10.3 生物体系元素形态分析中的联用技术	249
10.4 样品前处理技术	264
10.5 生物体系中有有机砷的形态分析	268
10.6 生物体系中有有机硒的形态分析	275
10.7 分析应用	281
10.8 存在的问题	301
10.9 结语	303
参考文献	304
第 11 章 推荐的元素形态分析方法	318
11.1 用 HPLC-ICP-MS 和 HPLC-ESI-MS 分析浓缩与天然试样中硒的 形态	318
11.2 用微柱多毛细管气相色谱-ICP-MS 分析 Sn、Pb、Hg 的形态	319
11.3 原位衍生化、捕集和 GC-AED 测定有机汞、有机锡与有机铅	320
11.4 螯合树脂预处理/ICP-MS 分析人血清中的蛋白键合锌和铜	322
11.5 微波处理生物试样/HPLC-CV-AFS 测定甲基汞	324
11.6 HPLC-ICP-MS 联用分析婴儿食品中砷的形态	325
11.7 环境固体标准物质中砷的形态分析——HPLC-HG-AFS	326
11.8 SPME-GC-FPD 分析环境试样中的丁基锡和苯基锡污染物	328
11.9 流动注射在线吸附预富集和编结反应器分离/ICP-MS 测定水中超 痕量的 As(Ⅲ) 和 As(V)	329

11.10	用顶空固相微萃取和气相色谱-质谱分析海洋沉积物中丁基锡化合物的形态	331
11.11	用快速蛋白质液相色谱-ETAAS和电喷雾-MS-MS技术研究人血清中低相对分子质量的 Al 络合物	332
11.12	毛细管区域电泳与 ICP-MS 及电喷雾-MS 检测联用表征金属络合物	334
11.13	HPLC 和 ICP-MS 在线联用快速分离/分析砷化合物	335
11.14	毛细管电泳与 ICP-MS 联用分析硒的形态	336
11.15	固相微萃取-热去吸附-石英炉原子吸收测定四乙基铅	337
11.16	用管内固相微萃取/高效液相色谱/电喷雾电离质谱分析三甲基铅和三乙基铅形态	339
11.17	敞开聚焦微波辅助碱分解后,用氢化物发生/低温聚焦/原子吸收光谱快速测定生物参考试样中的无机汞和甲基汞	340
11.18	用空间位阻 HPLC-ICP-MS 分析蔬菜和水果试样中的金属-碳氢络合物	342
11.19	氢化物发生电感耦合等离子体质谱检测用液相色谱分离的铅化合物	343
11.20	用液相色谱、微波辅助氧化和氢化物发生原子吸收光谱测定海产品中的甜菜碱砷	345
11.21	阳离子交换分离和空间位阻色谱与 ICP-MS 联用分析茶叶浸取液中多种元素的形态	347
11.22	液相色谱-ICP-MS 测定海水中汞的形态	349
11.23	毛细管电泳与挥发物发生-ICP-MS 联用分析汞的形态	349
11.24	微波辅助提取/HPLC-ICP-MS 定量测定沉积物 PACS-2 中的丁基锡化合物	351
	参考文献	352

第 1 章 绪 论

现代科技成就及学科间的渗透,使传统的分析化学的面貌发生了深刻的变化,并使之发展成为一门新型的、综合性的学科——分析科学^[1]。有别于传统的分析化学,分析科学存在一些明显的特征:

(1) 化学不再是唯一的基础。分析科学的理论基础更为广泛和丰富,它包括化学、物理学、计算机科学、微电子学及生物学等,它们之间相互交叉、渗透和重组。

(2) 要求解决的问题更富有挑战性。分析化学家必须面对、回答和解决 21 世纪生命科学、环境科学、材料科学及信息科学等学科在发展过程中提出的许多难度极高的新课题;原位、在线、在体、实时、无损、微区、表面、现场和形态分析新的研究方向正成为分析化学家们关注的热点与前沿。

(3) 研究体系与对象更为复杂,对分析方法灵敏度与选择性的要求更高。单原子、单分子、单细胞检测不再是一个可望而不可即的梦幻,分析科学家正向这一最终目标逼近,尽管道路仍然漫长。

(4) 可提供更多、更有用的科学信息。人们可以通过现代分析化学获取有关物质的组成、状态、形态、结构及其它有用的信息,而且,分析化学家的任务已从单纯的提供实验数据上升到利用所获得的有效的实验数据来解决实际问题。人们可以通过分析数据获取有用的信息和知识,对诸如环境污染、疾病与健康、资源利用、灾情及产品性能/质量进行科学判断、评估、控制、预防及预报。

(5) 在分离/检测手段上也发生了革命性的变化。现代分析仪器不仅具有灵敏、快速、准确、自动化、数字化和计算机化的特点,而且向智能化和信息化的纵深发展,其分析效率更是传统的分析化学无法比拟的。

元素形态分析是分析科学研究方向中一个十分重要而活跃的研究领域。早在 20 世纪 70 年代末期, van Loon^[2]和 Suzuki^[3]分别发表了具有先导性的研究工作,这一研究打开了人们获得元素形态信息的大门。自此,形态分析作为一个新型研究领域受到了极大的关注,发表的有关形态分析的研究论文数量逐年剧增,据统计近年已达 300 篇/年以上^[4]。由于形态分析可以为人们提供更多的有用信息,在生命科学、环境科学、临床医学及营养学等学科的研究中无疑具有十分重要的意义。

一种称为“生物无机痕量分析化学”的分支学科正在崛起,它可以作为连接分离科学、痕量元素光谱学和分析生物化学的纽带^[5]。其目标是对物质和相关反应产物(发生在痕量金属或非金属与生物细胞及组织的化合物之间)进行检测、鉴定和表征。

1.1 形态及形态分析的定义

什么是元素的化学形态(chemical species)和形态分析(speciation analysis),这是首先应该搞清楚。化学形态这一术语最早被理解为某一元素在真实试样中可能存在的特定状态或结构^[6],而关于形态分析的确切含义,在相当长的一段时间里,人们提出过不同的定义,而且在文中交替地使用过,但模糊不清,众说纷纭。为了澄清形态分析的概念,国际纯粹和应用化学联合会(IUPAC)正式地给出过明确的定义,按照这一定义,“形态分析是指某一待测物的原子和分子状态获得证实的过程”^[7]。

实际上,分析化学家往往根据各自研究的领域及特点,提出了具体而翔实的形态分析内涵,这使得形态分析的概念变得更为充实。Lobinski^[7]在文中这样描述:形态分析是研究某一元素在真实试样/体系中不同化学形态间的分布,因此,确定这些形态的过程就是形态分析。Welz^[8]认为,元素形态分析就是对在特定条件下不同化合物和(或)氧化态或可溶态的测定过程。按照 Hieftje^[9]的观点,形态分析就是获得有关目标分析物原子的氧化态、键合特征、电荷态及原子结合体的过程。Caroli^[10]则将形态分析定义为:鉴定和定量检测对人体健康和环境有危害的不同形态的无机分析物。

综上所述,形态分析的概念目前已得到人们广泛的接受。广义地说,元素存在的状态系指可被分离和鉴定的状态,包括化学的、物理学的或生态学的状态^[11]。

有的学者从环境和生物学的角度又将形态分析称为金属元素形态的分析化学,并认为其主要目标物应包括^[12]:①金属环境污染物(如丁基锡、烷基铅);②有害元素(如 As、Hg)及其转化产物(如烷基砷、甲基汞);③有益的或有毒的元素(金属或非金属)与生物分子形成的络合物(如硒氨基酸)。

从临床医学的观点来看,要求分析的生物试样中的元素形态主要包括以下五类^[13],即:①有机金属小分子化合物,如有机锡/铅/汞;②作为评估中毒程度的“生物指示剂”,如无机砷可被甲基化,及转化为不同的有机砷化合物;③不同价态的痕量元素,如 Cr(Ⅲ)/Cr(Ⅵ)、Se(Ⅳ)/Se(Ⅵ)、Fe(Ⅱ)/Fe(Ⅲ);④生物体系中不可缺少的有益元量,如钴胺或维生素 B₁₂中的元素 Co;⑤与不同相对分子质量的有机化合物形成的金属-配位络合物,如 Al-柠檬酸、Fe-转移酶、Zn-键合蛋白。可见,通过形态分析,人们可以获得试样中有关目标化合物更全面的信息,这包括氧化态、键合态、游离态、电荷态及原子聚集体系。这些信息无疑将对生物化学、临床医学、环境学、地质学及材料学的发展发挥至关重要的作用。

1.2 形态分析的重要性和必要性

元素形态分析在环境和生物分析中特别重要,因为元素的毒性、有益作用及其在生物体内的代谢行为在相当大的程度上取决于该元素在试样中存在的化学形态,也在一定程度上与相关形态物质的溶解性和挥发性有关。

大量研究证实,仅仅依据被测定元素的总量结果来评价其对环境及生物体系的影响是不够的、很不充分的,有时甚至可能产生误导。原因很简单,因为元素的毒性、生物可给性及新陈代谢作用主要依赖于该元素在试样中存在的化学形态,而非元素的总量。同一个元素的不同化学形态,它们显示的毒性或生物可利用性有时存在数量级上的差别,甚至出现截然相反的情况,以下列举一些典型的事例加以说明。

元素铬的毒性是其氧化态及浓度的函数,不同价态的铬表现出完全相反的生物作用。低价铬[Cr(Ⅲ)]是生物体必需的有益成分,是维持有机体内葡萄糖的有益因子;相反,高价铬[Cr(Ⅵ)]则是高毒性的,甚至被视为致癌物质。初步研究表明,摄入高水平的Cr(Ⅵ),可能引起肺癌、呼吸道癌和皮肤癌。高价铬(CrO_4^{2-} 或 HCrO_4^-)的毒性归因于它的强氧化作用,Cr(Ⅵ)离子可以容易地通过生物体的细胞膜,进行氧化并破坏人体中有用的生物分子。因此,人们对试样中的Cr(Ⅵ)形态的检测更为重视,因为它在试样中的浓度及分布可以作为评价环境污染程度的一个重要指标。

现已查明,一些疾病与元素铝的有毒因子相关联。这一观点与传统的看法相异,铝的形态分析已引起人们越来越多的关注与研究。人们在研究中发现,某一形态的铝可以通过渗析作用进入人体的脑部,引起渗析性脑炎及其它相关性疾病。研究还表明,在诸多的铝形态中,以带正电荷的单核无机铝[Al^{3+} 、 $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ 等]的毒性最高,生物活性最强,也最不稳定。铝元素也可以与一些无机或有机配体(如氟离子、磷酸根、柠檬酸根)作用形成相应的化学稳定性好的金属络合物。这些络合物的毒性远比无机单核铝要小,这一结果导致了铝的毒性的降低;简言之,Al络合物的形成过程实际上起到了一种“去毒”的作用。可见,测定试样中不同形态铝的浓度及其分布,比仅仅测定Al的总浓度更为重要。

长期以来,元素硒一直被人们误认为是一个有害的元素。直到20世纪70年代,硒在生物体中的生物化学作用被证实之后,人们才逐渐改变了对它的看法。现已查明,硒在人体新陈代谢过程中起着重要的有益作用,这种作用一般是通过形成一种谷胱甘肽的过氧化物酶来完成的,这种含硒的酶可以抑制氧自由基及其氧化作用造成的破坏,从而有效地保护了生物体内的正常细胞。人们对硒研究的兴趣还在于,它的摄入可以降低重金属元素(如Hg)引起的对人体的毒害,因为通过体

内的化学作用可以生成无毒或低毒的化合物 SeHg,这一化学反应的发生强烈地依赖于硒在试样中的赋存状态。应当指出,对元素 Se 而言,在有益与有毒之间的界限非常窄,取决于其浓度的大小。研究表明,当 Se 的摄入量高于人体所需量的3~5倍时,就可能对对人体健康的危害。硒在健康人体中的平均含量为15mg/75kg。

在元素形态分析中,以对 As 的形态研究最为活跃,也最为广泛。究其原因,一方面,砷是一个与环境和人体健康关系密切的有害元素;另一方面,砷也是一个化学形态极为丰富的元素,且不同形态的 As 具有截然不同的毒性与生物化学行为。在自然界中常见的砷形态有六种,即亚砷酸盐[As(Ⅲ)]、砷酸盐[As(Ⅴ)]、单甲基胂酸(MMA)、二甲基胂酸(DMA)、甜菜碱砷(AsB)和胆碱砷(AsC)。现已确认,As(Ⅲ)是各种砷化物中最毒的形态,且有机砷的毒性明显低于无机砷。研究表明,甲基胂(MMA 或 DMA)是无机砷通过生物甲基化过程的产物,且十分稳定。在海洋鱼组织中被发现的 AsB 和 AsC,它们是砷的氨基酸衍生物,作为生物体内新陈代谢的产物,被认为是无毒物质。可见,仅仅分析环境和生物试样中的总砷是不能提供 As 污染及生物作用的准确信息的,甚至会给出错误的结论。

1.3 形态分析的要求

一般而言,一个完整的痕量元素形态分析方法应由以下步骤构成,即采样和试样的制备、分离/预富集、鉴定/定量以及对分析数据的评价。为了能得到准确而可靠的分析结果,形态分析全过程中的每一步骤均同等重要。试样的制备是元素形态分析中的第一步,它直接关系到分析结果的有效性。如果试样的前处理不正确,再灵敏、准确的检测方法都将变得毫无意义。在形态分析的试样制备过程中,不仅会发生待测物的污染或损失,而且还应注意待测形态的不稳定性及降解作用,这使得制样过程变得复杂而困难得多。据报道,在天然水体中,Cd 和 Al 均可能以游离态金属离子、金属络合物以及金属有机络合物三种不同的形式存在。因此,在溶液中可能存在上述物质之间的作用,特别是不同配体与金属离子之间的相互作用,这种相互作用的结果将导致复杂的动态化学平衡发生移动,从而可改变待测物质在原始试样中存在的状态及分布,而且,相关实验参数(如温度、介质、pH、离子强度及容器材料等)的变化都有可能改变不同形态物质之间的动态平衡。这里还应指出:形态分析中的试样制备步骤,常常包含目标物的提取、清洁和衍生化(特别在气相色谱中)。毫无疑问,这不仅在技术上对操作人员提出了更严格的要求,也将消耗更多的时间。所以,从这个角度来看,过分地强调现代仪器的万能性功能是不全面的,因为在这种情况下,单靠灵敏度极高的检测仪器并不能解决或完全解决形态分析中所遇到的各种实际问题。换句话说,没有一个简单而通用的体系或方法可以解决全部形态分析中遇到的技术性问题。由此可见,形态分析对试样制备的要求

是特别苛刻的,因为这一过程常常成为形态分析误差的重要来源。即使在实验条件和外部环境发生轻微变化的情况下,同一元素不同形态之间的比例也可能随时间而发生变化。

形态分析对分析方法的灵敏度提出了更高的要求,因为在分析试样中待测元素的总量常常处于痕量或超痕量级,而其中的某一形态仅仅占据元素总量的一部分,甚至是一小部分。因此,只有超高灵敏的检测技术才有可能满足痕量元素形态分析的要求。

综上所述,我们可以将元素形态分析的特点归纳如下:

- (1) 要求待测形态在试样制备过程中保持其存在形式及分布不发生变化;
- (2) 在试样的前处理步骤中,常伴随目标物的提取或衍生化,尽管衍生化并不是不可避免的;
- (3) 对分析人员操作技术有更高、更严格的要求;
- (4) 比常规的成分分析需要更长的时间和更复杂的分析步骤;
- (5) 需要使用灵敏度极高的现代分析仪器,其结构复杂,运行成本较高;
- (6) 一般要求将高选择的分离技术与高灵敏检测技术相结合;
- (7) 用于形态分析的标准参考物质,往往更难于获得。

从上述特点可知,痕量元素的形态分析属于难度极高及富有挑战性的研究领域,目前它仍然处于实验室研究阶段,在例行分析中尚很少应用。因此,发展一种简易、快速、灵敏而可靠的形态分析例行分析方法则成为摆在分析化学家们面前的一个迫切的研究课题。

1.4 元素的毒性与生物可利用性

随着现代科学技术的发展,人们对自然界中存在的元素及其化合物的认识也不断地深化。总体而言,我们可以把元素分为有益的(如 Na、K、Mg、Ca、Mo、Mn、Fe、Co、Cu、Zn、B、Se、I 等)、有毒的(如 Pb、Hg、Cd、As、Sb、Al、Be 等)以及有待确认的(如 V、Ni、稀土等)三种类型。实际上,这种划分也是相对的、不够严格的。这是因为元素表现出来的性质既取决于自身的因素,也取决于所处环境的因素,特别是与它在分析试样中存在的形态及浓度有关。

有益元素通常是指那些维持有机体生长或新陈代谢过程不可缺少的元素,或称为生命重要元素。对生命重要元素的确定应遵循以下准则^[14]:

- (1) 该元素以确定的形式存在于健康的生物体之中;
- (2) 它在不同的生物体中的浓度大体上保持恒定,而不管生物物种的变化与否;
- (3) 它的摄入应有利于预防生物体内变异情况的发生;

(4) 它的缺乏将会引起生物体内某些重要生物化学变化的发生；

(5) 当该元素的缺乏得到补偿时,上述生物化学变化又可以得到一定的抑制或预防。

这里还应指出,对任何一个有益的元素而言,都存在其相应的剂量响应“正态分布图”。当该元素缺乏时,将可能导致生物体某一些疾病的发生;反之,当该元素过量时,又可能发生生物体的“中毒”现象,这时元素将从有益作用向有毒作用的方向转化,而且,在元素的“缺乏”与“有毒”之间存在一个相对的“安全范围”,只有在该浓度范围内才有利于生物的正常生长。应当指出,有的元素(如 Ca、Mg)有很宽的安全浓度范围,而另一些元素(如 Se、F),其安全浓度区域则非常窄;剂量的过量意味着有毒性,严重时甚至导致死亡。图 1.1 为有益元素的典型剂量响应曲线^[14]。

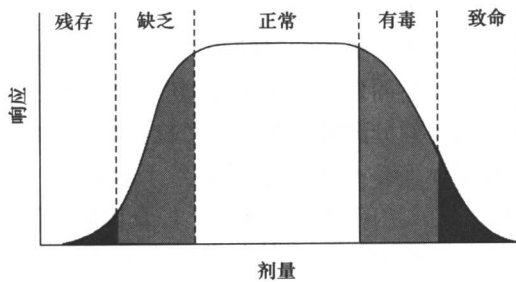


图 1.1 有益元素的典型剂量响应曲线

一些研究表明,对生物体造成毒害,并确定为有毒元素的依据是:①堵塞或切断生物分子中有益的生物功能团;②取代或置换生物分子中不可缺乏的金属元素;③修饰生物分子中的活性构架。

然而,人们目前尚未完全了解有毒物质的作用机理,因为这是一个非常复杂的过程,对它的认识有待于进一步深化。

以下我们将对某些重要元素及其形态的毒性和生物可利用性的情况做一简介^[14,15]。

1) 砷

砷(As)是一种有毒元素,其毒性大小强烈依赖于其在试样中存在的化学形态。人们之所以对砷形态给予特别的关注,是因为它在生物体中有着十分丰富的化学形态,而且,砷形态对生态环境的关系也十分密切。

在自然环境(水、大气、土壤、沉积物)中,砷主要以无机砷(砷酸和亚砷酸)的形式存在,而在有机体中,由于生物甲基化过程,在生物体内产生了许多毒性较低或无毒的砷形态,主要有 MMA、DMA 及砷的氨基酸衍生物(如 AsB、AsC),后者作为新陈代谢过程的产物,存在于生物(特别是海产品)的组织中,现已确定它们是无毒

的物质。

亚砷酸盐[As(Ⅲ)]的高毒性与其对一些生物酶中的硫代基的高亲和性有关,这一结果导致酶失去生物活性和堵塞生化过程,而砷酸盐[As(V)]的毒性比亚砷酸盐要小,但两者都被认为是致癌物质。砷中毒可以诱发肺癌、膀胱癌和皮肤癌。通过生物体内的甲基化过程,可以降低无机砷的毒性,这是因为甲基化的产物是中等毒性或无毒性的有机络合物。

在天然水(河水、海水)中,最常见的砷形态是As(Ⅲ)和As(V)。存在于水体中的无机砷可以部分转化为有机砷,但其含量极低。在氧、水和硫氧细菌存在的条件下,一些富砷的矿石也可以将无机砷释放至环境中,成为土壤和水系的污染源之一,被污染水中As的含量可达 $570\mu\text{g/L}$ 。可见,砷对自然环境的污染,主要来自矿石的溶解,农药的使用及工业废料的排放,而有机砷的存在,则与无机砷的生物作用过程有关。

2) 硒

现已确认,硒(Se)是一个重要的有益元素。自20世纪70年代以来,人类对硒的认识发生了很大的改变,从一个有毒元素转变为生物体必需的有益元素。其实,人们对硒的有益作用的认识首先是从对中国的地方病——克山病的研究报告中提出的。在人体中硒的正常含量在 $0.05\sim 0.1\text{mg/kg}$,当超过 $5\sim 15\text{mg/kg}$ 时,则表现出有毒作用。研究表明,在人体血浆中至少有三种含硒的蛋白存在,即硒蛋白P、谷胱甘肽过氧化物酶和血清白蛋白。硒以半胱氨酸的形式存在于35种不同的蛋白质中,硒在人体中的有益作用往往与保护有机体联系在一起。已确认,它是细胞中清除过氧化氢和酯类过氧化物酶所不可缺少的,而且,硒的存在可以预防因有毒元素(如Hg、As)引起的毒害作用,因为它可以形成SeHg类化合物。

在天然水体中, SeO_3^{2-} 和 SeO_4^{2-} 是存在的两种主要无机形态,而在生物试样中,则是以无机硒和有机硒同时存在。研究表明,生物体过多地摄入硒,或存在硒的缺乏,同样都将影响包括人类在内的生物体的生长,而且,有一个范围相当窄的Se摄入量的安全区,其浓度变化仅有一个数量级的差别。此外,研究还证实,足够的、必需的硒存在有助于降低人类心脏病和癌症的发病率,而硒的缺乏则可能诱发多种疾病(如高血压、心脏病、关节炎、衰老症、白内障、皮肤病),克山病就是与缺硒有关的一种地域性疾病。然而,过量硒的摄入也将引起对细胞生化反应的干扰,出现明显的毒害作用。总之,硒是人体不可缺少的重要元素,它主要通过硒蛋白发挥其生物效应,尽管目前对硒的作用机理仍不十分清楚,但硒的存在与增强人体的抗氧化功能密切相关。

一般而言,无机硒不易被人体吸收,而有机硒则不同,它以硒蛋氨酸等形式存在于蛋白质中。人们把硒蛋氨酸和硒酵母看作为营养素中的有效活性成分。硒在人体中的代谢过程包括:首先将砷酸盐还原为亚砷酸盐,然后把这种砷化合物转化

为硒蛋白,最后硒通过甲基化以代谢物的形式从人体中排出。硒的硫蛋白被认为是一种毒性比无机硒要低,且易被人体吸收的化学形态,这一性质表明,它具有更高的生物活性,成为人体补硒的营养物质。

在正常的人血清中,硒的含量范围在 $20 \sim 80 \mu\text{g/L}$ 之间。对不同酶的研究表明,硒可以有效地抑制因氧引起的自由基导致的氧化作用损害,从而有效地保护了细胞。又发现,老年人群和缺硒疾病患者血清中的硒含量往往低于健康人群中硒的正常值。在人尿样中,发现有三甲基硒的存在,该化合物是硒的代谢产物,这一物质的存在可以作为评价人体中硒值的一个“指示物”。

3) 碲

碲(Te)是一个稀散元素,它主要应用于半导体、冶金、药物及橡胶等领域。现已确认,碲是一个非有益元素,是对生物体有害的污染物。在天然水中,碲主要以 TeO_3^- 和 TeO_4^- 两种形态存在,但浓度极低,在 ng/L 级。这给 Te 的形态测定造成了很大的困难,也正是碲的形态分析报道甚少的原因之一。

碲的毒性大小与其化合物价态有关,如同砷一样,Te(IV)的毒性比 Te(VI)要大。

4) 锑

锑(Sb)是一个有害元素,一些国家的环保部门已正式把锑列入优先考虑的环境污染物。锑的化学性质与砷类似,其毒性并不亚于无机砷。锑中毒可以引起肺炎、纤维类疾病、骨髓损伤和癌症。锑化合物可以通过空气长距离传输,成为大气中重要的污染源。按照环保部门的规定,在饮用水和地表面水中 Sb 的含量不得超过 $10 \mu\text{g/L}$ 。

如同砷一样,Sb(III)的毒性也比 Sb(V)强。所不同的是,三价无机锑化合物不能在生物活体中甲基化。

锑及其化合物广泛用于蓄电池、半导体、耐火纺织品、塑料、玻璃/陶瓷、橡胶及药物中,通过不同途径(包括矿石风化、水土流失及废水排放等)被释放至环境,并进入水体中,造成对人体健康的危害。在水体中存在的 Sb 形态主要有 Sb(III)、Sb(V)和三甲基锑卤化物。

5) 汞

汞(Hg)及其化合物都是高毒性的,是一种常见的典型污染元素。在天然条件下,汞可能以下列形式存在:单质汞(Hg)、无机汞(Hg^{2+})、单甲基汞(MeHg^+)、二甲基汞(Me_2Hg)及其它有机汞化合物。在所有的汞的形态中,单甲基汞是最具毒性的形态。有机汞(特别是甲基汞)比无机汞的毒性强,这与有机汞化合物的高亲脂性、汞通过细胞膜的迁移能力增强有关。甲基汞可能破坏脑细胞,引起神经系统紊乱,而且,它可容易地通过胎盘并作用于胎儿。由此可见,甲基汞被人们视为最危险的化学物质之一。

无机汞如何转化为甲基汞及汞齐正受到人们特别的关注。结果显示,在水环境中,汞是通过微生物的作用转化为甲基汞的,这一过程称为甲基化过程。在水体的鱼类中,也可以发生甲基汞的转化与积累,并通过食物链加以放大。因此,鱼组织中无机汞和甲基汞含量的测定结果将提供涉及水环境污染状况的有用信息。

汞在工业上有着广泛的应用,因而可以通过各种途径进入环境,造成对人类生存环境的污染。这些来源包括岩石的风化与沉积、金矿开采、仪器制造、造纸、涂料、军火弹药及杀菌剂等。

6) 锡

锡(Sn)是一个颇受人们关注的环境污染元素。研究表明,有机锡的毒性远远高于无机锡,因此,人们把注意力主要集中在对有机锡化合物的研究上。

有机锡化合物广泛用作船舶涂料中的抗腐蚀剂(特别是三丁基锡)、农业中的杀虫剂及木材的防腐剂(三苯基锡)、聚合物合成中的稳定剂和催化剂(二烷基锡),其分子结构的通式为 R_4-nSnX_n (其中,R代表烷基,X代表卤素, n 为0~3)。研究结果显示,有机锡化合物的毒性大小依赖于其中含有的有机基团的数目及类型。在各种有机锡化合物中,以三丁基锡的毒性最强;甚至当它在海水的浓度为 $\mu\text{g/L}$ 级时,都可以对海洋生物(鱼、蟹、贝类)产生致死的效应。在烷基锡中,化合物的毒性按以下次序急剧下降,即三丁基锡、二丁基锡、单丁基锡。将烷烃锡与芳烃锡比较,前者(如三丁基锡)的毒性比后者(三苯基锡)的毒性更大。由于三丁基锡的应用最广、毒性最强,且具有积累性,将其引入环境将严重威胁人类和环境,因此,环境(特别是水环境)中有机锡的形态检测就显得特别重要。

7) 铅

铅(Pb)是一个分布较广的、有毒的重金属元素。慢性铅中毒以异常性为特征,可诱发不育症、神经狂躁症及夜盲症等多种疾病。

铅主要用于生产石油产品中的抗爆剂和蓄电池。四乙基铅(TEL)作为汽油中的抗爆剂,对环境可造成严重的危害。现在许多国家对汽油中的添加剂含量均有严格的限制,从原来的 $0.3\sim 1.5\text{mg/L}$ (含铅汽油)降低至现在的几微克/升或更低(无铅汽油)。

四乙基铅的化学稳定性差,容易降解生成离子型的烷基化合物。大量研究表明,带电荷的烷基铅化合物具有更大的毒性。当中性的烷基铅分子失去一个有机基团时,即得到带正电荷的烷基铅(如 R_3Pb^+)。一般来说,烷基铅的毒性应比同类的芳基铅要大。

8) 镉

已确认,镉(Cd)是一个有毒元素,对生物体具有严重的毒害作用。镉在工业中的应用主要在电池、染料及聚合物的合成方面,这正成为重要的环境污染源。