

# 环境中的多环芳烃结构及其危害\*

万云洋<sup>1,2,3</sup> 朱迎佳<sup>1,2,3</sup> 费佳佳<sup>1,2,3</sup> 杜卫东<sup>4</sup> 熊运实<sup>4</sup> 张强斌<sup>1,2,3</sup>  
张枝煊<sup>1,2,3</sup> 钟宁宁<sup>1,2,3</sup> 王铁冠<sup>1,2,3</sup>

(1. 中国石油大学(北京)地球科学学院; 2. 油气资源探测国家重点实验室; 3. 油气污染防治北京市重点实验室;  
4. 中国石油安全环保技术研究院)

**摘 要** 作为一类环境污染有机化合物,多环芳烃具有数量庞大、结构独特、机理复杂的特点。文章从其芳香性分类开始,阐述多环芳烃的结构(环数、支链和杂环等)和毒性的构效关系。多环芳烃存在各种毒性和致癌活性,自然界很多微生物能够降解多环芳烃。多环芳烃的生物降解仍需要进一步深入研究。

**关键词** 多环芳烃; 致癌性; 生物降解; 萘; 菲; 蒽; 蒾

DOI:10.3969/j.issn.1005-3158.2017.06.006

文章编号: 1005-3158(2017)06-0023-04

## 0 引 言

多环芳烃大多是无色或淡黄色的结晶,个别为深色。熔点和沸点较高,所以蒸气压很小。多环芳烃一般具有荧光,自然环境中不少在光和氧的作用下很快分解变质,不仅理论性质发生改变,致癌力也有明显改变。环境中的多环芳烃来源广泛,种类繁多,目前已发现多环芳烃 3 万多种(包括 S、N、O 及其烷基同系物),已分离测定的只占很少部分。美国国家标准与技术所(NIST)登记的有 922 种,其中 660 多种常见<sup>[1-3]</sup>。多环芳烃(PAHs)是一类的有机化合物。一方面它是人类最早证实的环境致癌物,另一方面,却同生命起源有关,也引出了多环芳烃世界-生物学假说,因此,正确认识多环芳烃至关重要,本文主要论述多环芳烃的结构和致癌的关系。

## 1 芳香性分类

多环芳烃简称芳烃,又称稠环芳烃,多核芳烃,多环芳香烃,芳烃类,芳香烃等。事实证明,多环芳烃的毒性已经不容忽视。苯环的这种特殊结构是否与多环芳烃的致癌性有关是研究的一个难点和热点,根据苯环的稠合、杂原子或杂环的情况,可以把多环芳烃主要分成如下几类。

### 1.1 联苯和联多苯类

有时多环芳烃的联苯和联多苯类化合物,以两个或多个苯环通过单键相连,如联苯(联二苯),对联三

苯,联四苯等。工业上,联苯由苯蒸气通过 700 ℃ 以上红热的铁管热解得到。实验室中可由碘苯与铜粉共热而制得。联苯的化学性质与苯相似,在两个苯环上均可发生磺化、硝化等取代反应。联苯最重要的衍生物是 4,4'-二氨基联苯,也称联苯胺。工业上联苯胺可由硝基苯为原料制取。由于该化合物对人体有较大毒性,且有致癌的可能性,近来已少用<sup>[4-5]</sup>。

### 1.2 多苯代脂烃类

这类多环芳烃的特点是多个苯环间由较短链(多为 1~3 个碳原子)脂肪烃链接,分子中苯环一般两个或以上,如二苯甲烷,三苯甲烷,二苯乙烯等。

### 1.3 单环芳烃

只含一个苯环的化合物,如苯、甲苯、苯乙烯、硝基苯、卤代苯、苯胺等。由于单环芳烃与多环芳烃一般共存于环境样品中,研究多环芳烃很难避免单环芳烃。

### 1.4 PAHs

有时也称多核芳烃(PNAs)、稠环芳烃。有时把由两个或以上苯环通过共用两个碳原子的方式稠合的芳烃,特称为稠环芳烃,如蒾、蒽、萘、菲、蒽等均为由苯环稠合的稠环芳烃。

### 1.5 其他多环芳烃

不完全由苯环稠合的化合物,如蒾、蒾烯、蒾等。蒾可以看做萘的 1,8 位上链接了一个  $\text{CH}_2-\text{CH}_2$  单

\* 基金项目:国家自然科学基金(41373086)、国家重大科技专项(2016ZX05040002-006)、北京市青年英才计划(YETP0670)、科技新星与领军人才培养计划(Z161100004916033)。

万云洋,2006 年毕业于武汉大学环境专业,博士,教授/博导,现在中国石油大学(北京)从事微生物地质学教研工作。通信地址:北京昌平府学路 18 号,102249

元的衍生物。蒽烯可由蒽脱氢制得,无荧光性。蒽可看做联苯和多苯代脂肪烃的新种,亚甲基上的氢原子相当活泼,可被碱金属(钾钠等)取代,生成的钾/钠盐加水分解则又得到原来的蒽,利用这种性质可从煤焦油中分离出蒽。

### 1.6 杂环芳烃

多环芳烃的环中某(些)碳原子被氮、氧、硫(N、O、S)等原子取代而成的化合物为杂环类多环芳烃。比如吡啶和吡啶。吡啶可看做蒽分子9位碳原子被氮原子取代的衍生物。吡啶也可以看做蒽10位上的CH被取代的衍生物,也是一种已知的致癌物。

值得一提的是,有一类化合物,其性质介于单环芳烃和多环芳烃之间。

类苯类多环芳烃,如貳苯(二苯)、叁苯(三苯)、肆苯(四苯)等,具有一些苯的特点,相比于其同分异构体更加稳定。如叁苯(即三个苯稠合仅仅是通过3个C—C单键链接起来的)。叁苯是一个扁平状多环芳烃,由四个苯稠合而成,能从煤焦油中分离得到,也可以经炔苯合成。作为类苯化合物,叁苯比它的同分异构体,如蒽、苯并[a]蒽、苯并[c]菲和苔等更加共振稳定。从这些特点来说,有些文献将之命名为苯并[1]菲并不妥当,因为其不具有菲的特点。其分子呈无色针状结晶,在紫外光下呈青紫色荧光。相反的苯并[c]菲则显著的具有菲的特征。类似的,有貳苯和肆苯(仅仅通过2个和4个C—C单键分别相连)。貳苯比同分异构体蒽要共振稳定的多,与叁苯类似可从炔苯合成。

蒽常用作防蛀剂,在染料合成中应用很广,大部分用于制造邻苯二甲酸酐。与叁苯结构相类似的,报道有叁蒽多环芳烃型化合物,但未发现有贰蒽型化合物。

蒽类多环芳烃。四个苯通过共用2个碳原子直线稠合在一起的称为苔(四蒽),五个苯直线稠合的称为藩(五蒽),六个苯直线稠合为苛(六蒽),七个苯直线稠合为萳(七蒽)。有的文献把这些化合物称为省(茝),上述4个化合物又称为丁省(茝)、戊省(茝)、己省(茝)、庚省(茝),也有人简单的用苯作为单元,称为并四苯、并五苯、并六苯、并七苯。苔、藩、苛和萳形状上是蒽的邻位直线苯环稠合出去的化合物,事实上也具有类蒽性质,反应性上类似于蒽的中间(9,10)位性质(有时也简称为中蒽位),可称为多蒽化合物,相应的化合物可以称为四蒽、五蒽、六蒽和七蒽(此处中文数字表示苯环数)。八个或以上苯直线稠合几乎不可能,因为由于 $\pi$ 电子的离域具有高度活性,尚未在自

然界发现,也很难人工合成。事实上,六个苯稠合多蒽化合物苛已经十分活泼,其6位和15位非常活泼,极不稳定,只能现场制备,并只能在惰性气体如氮气或氩气下操作。苛遇极少量氧即可反应生成过氧化物,很难获得纯品。一般情况下,只能获得苛的6位和15位取代基衍生物,如6,15-双(三叔丁基硅乙炔基)苛。这些化合物由于其在半导体等电器方面可能存在较大前景而备受关注。

### 1.7 多菲化合物

菲分子两侧苯环邻位直线稠合出去的化合物也不少,同多蒽化合物类似,由于其反应特性与菲的类似,优先在中菲位(9,10位),如五菲和六菲(中文数字表示分子的苯环数),其中红色苯环为两侧直线延伸的共环。

此外,蒽和菲是不完全由苯环稠合的,蒽也可以看作是蒽的衍生物。与蒽具有类似结构和特性的化合物有蒽烯,与蒽烯有类似结构的有蒽蒽烯,菲菲烯等。

## 2 多环芳烃的类别和危害

PAHs是最早被认识的环境化学致癌物,例如已经证实苯并[a]蒽和苯并[a]芘均是强致癌物,也曾一度被视作最主要的环境致癌剂,迄今仍然是数量最多的一类致癌物,而且分布极广。2008年澳大利亚全国污染普查(NPI)显示,多环芳烃在208组(400余种)受调查的物质中排名18,总危害分值2.8。

### 2.1 致癌性多环芳烃的类别

目前已发现的致癌性多环芳烃及其致癌性的衍生物已达400多种。按其化学结构基本上可分成苯环和杂环两类。

#### 2.1.1 苯环类

苯是单环芳烃,它是多环芳烃的母体。已发现苯能抑制造血系统,引起再生障碍性贫血,长期接触高浓度的苯可引起(急性)白血病,甚至骨髓衰竭。

苯的氯取代物,很多是致癌的。如阿尔法氯代甲苯(苯叉二氯,苯川三氯,苯基氯)和苯甲酰氯(混合暴露)为2A致癌剂。

#### 2.1.2 三环芳烃

一般认为二环和三环芳烃如蒽、菲不致癌(但大量暴露可能会损害血红细胞)。但蒽和菲的某些甲基衍生物却有致癌性,如9,10-二甲基蒽、1,2,9,10-四甲基菲等都有致癌性。菲的环戊基衍生物有不少具有较强的致癌性,如15H-环戊并[a]菲的二甲基、三甲基及甲氧基衍生物等具有强烈的致癌性。

### 2.1.3 四环芳烃

四环芳烃如芘、蒽等有六个异构体,实验证明只有苯并[c]菲有中等强度的致癌性(2B,IARC,2010),苯并[a]蒽和蒽的致癌性弱,但它们的甲基或烷基衍生物致癌性很强,如 2-甲基-苯并[c]菲是强致癌物,9,10-二甲基-苯并[a]蒽是目前已知致癌性多环芳烃中作用最快、活性最大的皮肤致癌物之一,3-甲基蒽及 5-甲基蒽具有强烈致癌作用。5-甲基蒽和 9,10-二甲基-苯并[a]蒽(美国环保署命名为 7,12-二甲基苯并[a]蒽)也在 28 种优控的多环芳烃之列。

### 2.1.4 五环芳烃

五环芳烃如芘、苝等有十五个异构体,其中五个有致癌性。二苯并[a,h]蒽和环戊烯[c,d]苝为强致癌物(2A 类,IARC,2010),二苯并[a,c]菲为中强致癌物,二苯并[a,g]菲和二苯并[a,j]蒽(又称 1,2,7,8-二苯并蒽)为弱致癌物。苯并[a]芘可以从多种物质中分离出来,如矿物燃料,烤焦食品等。其中,苯并[a]芘为特强致癌物,是国际癌症研究机构(IARC)认定的一类致癌剂,毒性极高。由于它的稳定性和高毒性,一般文献均把它作为多环芳烃的代表和模型物进行研究。

### 2.1.5 六环芳烃

六环芳烃的异构体比五环芳烃更多,但进行过致癌实验的尚不多。蔡并[1,2,3,4-d,e,f]蒽是强致癌物。二苯并[a,l]苝(二苯并[def,p]蒽)的致癌性可能超过苯并[a]芘,该分子由于空间堆砌和拥挤,分子已经呈非平面体,最外层两个苯环与平面呈 27.6°,呈所谓的“峡谷”扭曲(Katz 等,1998),不过该分子在 IARC 中仅列为 2A 类致癌物(2010)。

二苯并[a,h]苝(二苯并[b,def]蒽)和二苯并[a,i]苝都被列为 2B 类致癌剂(2010)。衍生物 5-甲基二苯并[a,i]苝(7-甲基苯并[r,s,t]五菲)及 5-甲基二苯并[a,l]苝也有明显致癌作用。二苯并[a,h]苝、二苯并[a,l]苝、苯并[r,s,t]五菲和茚并[1,2,3,-cd]蒽最近都被美国环保署列为 28 种优控多环芳烃之一,但后者在国际癌症研究机构 2010 的分类中仅列为 3 类致癌剂。

### 2.1.6 七环及以上芳烃

七环以上芳烃中,比较著名的如七环的蔻(晕苯)和十环的蒽,也是致癌物。八环的葑,也称苝蒽。

### 2.1.7 其他多环芳烃

① 芴类。尚无证据表明芴本身有致癌性,但其某些衍生物具有致癌性。例如,二苯并[a,g]芴、二苯并[a,i]芴和二苯并[a,c]芴等已被证实具有一定的致癌

性,如可使小鼠发生皮肤癌,而 7H-苯并[c]芴可致小鼠肺癌。

② 荧蒽类。荧蒽没有致癌性,但它的几个苯基衍生物具有较强的致癌性。如苯并[b]荧蒽和苯并[j]荧蒽具有强致癌作用,对小鼠皮肤的致癌作用仅次于苯并[a]芘。最近二苯并[a,e]荧蒽也被美国环保署列为 28 种优控多环芳烃之一。

③ 胆蒽类。胆蒽具有较强的致癌性,它的许多甲基及其他烷基衍生物也具有较强的致癌性。如 3-甲基胆蒽是极强的致癌物,可致小鼠皮肤、宫颈、肺等部位癌症。在肠道,细菌作用脱氧胆酸可转化为甲基胆蒽。3-甲基胆蒽是 28 种优控多环芳烃之一。2010 年,胆蒽烯被 IARC 列为 2B 类致癌剂。

仔细分析,无论是芴、荧蒽和胆蒽,经摄动分子轨道(PMO)等理论计算,具有戊环结构的多环芳烃,尤其是环戊烯类多环芳烃,都属于环境污染物,有较大的生物毒害,如前面提到的环戊烯菲和环戊烯苝等。虽然有的化合物实验证明无致癌性。

还有些非六环类多环芳烃也正在得到检验。如蒽(二并茂)、茛、蒽、葑、对茛和非对茛等。

### 2.1.8 杂环类多环芳烃

① 苯并吡啶。如前所述,蒽分子环中 10 位的 CH 被 N 取代的化合物为吡啶,有致癌性。但苯并[a]吡啶、苯并[c]吡啶均无致癌性,它们的某些甲基衍生物却有致癌性。如,8,10,12-三甲基苯并[a]吡啶和 9,10,12-三甲基苯并[a]吡啶均为强致癌物,7,9-二甲基苯并[c]吡啶和 7,10-二甲基苯并[c]吡啶均为极强的致癌物。后二者的致癌性甚至比 3-甲基胆蒽还强。

② 二苯并吡啶。二苯并吡啶中研究较多的有 3 个异构体,即二苯并[a,h]吡啶、二苯并[a,j]吡啶及二苯并[c,h]吡啶,3 者均有致癌性,前二者属于 28 种优控多环芳烃之列,在 1987 年即为 IARC 的 2B 类致癌剂。二苯并[a,h]吡啶和二苯并[a,j]吡啶的某些烷基衍生物也有致癌性,如二苯并[a,h]吡啶的 8-乙基和 14-正丁基衍生物有致癌性。

③ 唑啉及其衍生物。唑啉的一些单苯及双苯衍生物已有不少被证实有致癌性。例如 7H-二苯并[a,g]唑啉和 7H-二苯并[c,g]唑啉对小白鼠都有致癌作用,且后者的 N-甲基及 N-乙基衍生物有弱的致癌活性。7H-二苯并[c,g]唑啉已经被美国环保署列为 28 种优控多环芳烃之一。近年来又发现一些二氮杂苯并唑啉类化合物,也具有明显致癌性。

含氮苯稠杂环的致癌性是 20 世纪 50 年代才开始研究的,其致癌作用不像其他多环芳烃研究得那么



广泛和深入,而且大多数缺乏对人致癌的充分证据。含硫、含氧苯杂环,如苯并噻吩(硫茛)的研究情况大体如此。

这类化合物广泛分布于自然界,不少是植物中的生物碱和其他生物物质,尤其还有很多是人工合成的药物,在利用这些化合物时值得关注。

## 2.2 多环芳烃的化学结构与致癌性

结构决定性质。五元环芳烃的苯并[a]芘有很强的致癌性,但结构与苯并[a]芘稍有不同,苯并[e]芘则无致癌性。目前,多环芳烃的化学结构与致癌性存在多个理论。20世纪40年代道得尔(R Daudel)将量子化学引入多环芳烃致癌理论研究;50年代由普尔曼(A B Pullman)提出K区理论;70年代初杰里纳(Jerina)等提出弯曲理论;70年代末,我国学者戴乾圜提出了双区理论等。

苯并[a]芘的代谢活化过程。苯并[a]芘经环氧化酶作用环氧化。首先形成7,8-环氧化物,此环氧化物不稳定,经环氧化物水合酶作用转变成7,8-二氢二醇化合物。7,8-二氢二醇化合物又进一步再环氧化转变成7,8-二氢二醇-9,10-环氧化物。目前认为7,8-二氢二醇-9,10-环氧化物是苯并[a]芘的终致癌物(刘玲,多环芳烃的代谢和肺癌易感性的研究,1986)。这一化合物的环氧环打开后,10位氧为亲电子中心,易与细胞大分子DNA、RNA碱基的亲核部位共价结合,主要与鸟嘌呤的2-氨基结合,还可以和鸟嘌呤的N-7反应(Osborne等,1967)。也有人报道,它还可以与鸟嘌呤的6-氨基结合。苯并[a]芘的氧化物也能与脲氨基结合。苯并[a]芘的最终致癌物有几种异物对映体,其致癌活性各有不同。

类似的,苯并[b]荧蒽的致癌代谢活化,也有这样

一个过程。

多种多环芳烃都可被有代谢能力的培养细胞进行代谢,但其代谢产物与细胞大分子结合的程度不同,只有当代谢产物与细胞大分子结合达到一定程度才能显示致癌性。有人用结合指数表示结合程度的大小。但事实上,迄今为止,多环芳烃的中毒机理并未完全弄清。对于多环芳烃致癌的量效关系还研究得不够。根据多种多环芳烃致癌结果,一系列已试验过的多环芳烃及给药方式并无平行的量效关系。

## 3 结束语

多环芳烃存在各种毒性和致癌活性,自然界存在很多微生物能够降解它。多环芳烃的生物降解有很多研究,本文简要提及,一般来说多环芳烃的生物降解能力比稠环烷烃要好,但仍需要进一步深入研究。

### 参考文献

- [1] 万云洋,杜卫东.土壤和沉积物石油类污染防治方法与技术[M].北京:石油工业出版社,2017:17-19.
- [2] YAMAGIWA K, ICHIKAWA K. Experimental study of the pathogenesis of carcinoma[J]. CA: A Cancer Journal for clinicians, 1977, 27(3): 174-181.
- [3] 戴乾圜.双区理论一致癌机理和致癌剂的非经验定量结构生理效应关系[M].北京:科学出版社,2000:23-25.
- [4] 万云洋,董海良.环境地质微生物学实验指导[M].北京:石油工业出版社,2014:56-57.
- [5] DU W D, ZHON Y Y, FEI N N, et al. Status quo of petroleum-contaminated soil and evolution of bioremediation[J]. Petroleum science, 2011, 8(4): 502-514.

(收稿日期 2017-03-24)

(编辑 李娟)

## 广告索引

前视红外光电科技(上海)有限公司

“石油与环保”摄影作品征集

投稿要求

封 二

封 三

封 底