

手性环境污染物的毛细管电泳分离技术进展

楚宝临^{1,3}, 郭宝元², 王志华¹, 林金明^{2,3}

(1. 北京化工大学 化工资源有效利用国家重点实验室, 北京 100029 ; 2. 中国科学院生态环境研究中心
环境化学与生态毒理学国家重点实验室, 北京 100085 ; 3. 清华大学化学系, 北京 100084)

摘要 : 围绕毛细管电泳(CE)技术近 10 年来在分离手性环境污染物方面的应用进行了介绍。对 CE 手性分离技术的特点做了简要概括, 归纳了目前用于 CE 手性分离的手性选择剂。对 CE 技术在分离除草剂、杀虫剂、杀真菌剂以及多氯联苯(PCBs)等手性环境污染物方面的应用进行了综述, 并对 CE 在手性环境污染物分离中的应用提出新的研究方向。

关键词 : 毛细管电泳 ; 手性分离 ; 手性环境污染物 ; 农药 ; 综述

中图分类号 : O658 文献标识码 : A 文章编号 : 1000-8713(2007)05-0657-07 栏目类别 : 专论与综述

Recent Advances in Enantiomeric Separation of Chiral Environmental Pollutants by Capillary Electrophoresis

CHU Baolin^{1,3}, GUO Baoyuan², WANG Zhihua¹, LIN Jin-Ming^{2,3}

(1. State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China ; 2. State Key Laboratory of Environmental Chemistry and Ecotoxicology, Research Center for Eco-Environmental Sciences, the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China ;
3. Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract : Capillary electrophoresis (CE) is an effective analytical tool in chiral separation. This review article is focused on the major developments in the recent applications of CE to the enantioseparation of the chiral environmental pollutants in the past decade. Developments are classified according to the types of chiral pollutants, *i. e.* phenoxyalkanoic acid herbicides, organophosphorus/organochlorine/pyrethroid pesticides, triazole fungicides, polychlorinated biphenyls (PCBs). The advances in enantiomeric separation of the above-mentioned chiral pollutants by CE are reviewed. In addition, the emerging chiral pollutants are highlighted and the prospects of CE in the analysis of chiral environmental pollutants are also drafted.

Key words : capillary electrophoresis (CE) ; chiral separation ; chiral environmental pollutants ; agrochemicals ; review

“手性”(chirality)一词源自希腊语“cheir”, 意即“手”。1848 年, Pasteur 用机械方法分离出酒石酸钠铵晶体的两种对映异构体, 指出“分子不对称是旋光的本质”, 首次提出分子手性的概念。1904 年, Kelvin 首次对手性进行了定义^[1]。手性分子在各向同性的环境中具有相同的物理化学性质, 在各向异性的生物系统中却显示出不同的性质。许多环境污染物都是手性分子, 它们进入环境后改变环境的正常组成、结构、状态和性质, 直接或者间接危害人类的生存和发展^[2]。大约 25% 的农药(包括杀虫剂、除草剂、杀真菌剂等)具有手性, 有至少 2 个手

性异构体。常用作阻燃剂的多氯联苯(polychlorinated biphenyls, PCBs)和多溴联苯(polybrominated biphenyls, PBBs)具有轴向手性。常用作清洁剂的线形烷基苯磺酸及其前体线形烷基苯也是手性污染物。近年来, 一些个人护理用品、化妆品成分的环境污染效应也引起了人们的关注, 如多轮麝香(polycyclic musks, PCMs)等。当今全球常用的近 1 900 种化学药物中, 约 500 余种为手性化合物, 这些药物分子及其代谢物经人体排泄进入环境也成为一种新的环境污染物。

生物体内的蛋白质、核酸、碳水化合物、激素、

酶、生物受体等大多是手性的,因而通过不同渠道进入体内的手性污染物必然选择性地与之作用发生具有对映体选择性的代谢、转化过程,而且各个对映体的代谢、降解过程等常常是不同的,显示出不同的毒性,如致死率、对酶的抑制、内分泌干扰、致癌、致畸、致突变等方面。以往人类在研究手性污染物的环境化学行为及生态效应时,基本上都把外消旋物视为单一化合物,忽视了对映体之间的差异,由此得到的结果是不科学的,会导致半衰期、生物有效性和半致死量等数据的偏差。20 世纪 60 年代的沙利度胺(thalidomide)事件就是人类忽视分子的手性而给自身带来的灾难。若当初妊娠妇女仅服用该药物的 $R(-)$ -异构体缓解孕吐反应,就可避免畸胎惨祸^[3]。某些农药仅仅有一个对映异构体具有活性(如三唑醇有 4 个对映异构体,其中 $1S, 2R$ -异构体的抗真菌能力最强^[4]),其他的异构体活性较小或者对非目标有机体产生毒副作用^[5]。有些农药以外消旋体的形式施用,其对映体经常以不同的速率降解^[6,7]。如果在施用这些化学物质时考虑其手性引起的对映体间的活性差异,就可以减轻环境负载。虽然现在有的农药已经开始施用单一对映体,但是单一对映体暴露在环境中也可能外消旋化或者向其镜像构象转化,因此研究每一种对映异构体的性质是十分必要的。为了研究手性污染物单个对映体在环境中的化学行为和生态效应,必须将其对映体分离开来进行分析,所以建立准确、灵敏、快速的手性分离方法是关键。

手性分离方法包括化学拆分法、酶或微生物法、色谱分离法,其中,色谱法已成为目前最常用的方法。色谱法包括高效液相色谱法(HPLC)、气相色谱法(GC)、毛细管电泳法(CE)、薄层色谱法(TLC)和超临界流体色谱法(SFC)等。手性分离最常使用的传统技术是气相色谱和高效液相色谱。当使用 GC 分析一些极性较高的环境污染物时,由于它们具有较低的蒸汽压并且需要衍生化,因此使得 GC 分离较为困难。HPLC 虽然广泛地用于手性污染物的分离,但还具有如下缺点:其一,它的分离效率除受到抛物面流形(泵推动导致)的限制外,还受传质或对映体与固定相残余硅羟基间的作用等影响;其二,手性选择剂是固定在固定相上的,因此每根手性柱的手性选择剂种类和浓度是不变的,这大大限制了液相色谱手性柱的通用性;其三,在建立手性污染物分离方法的过程中常常涉及复杂的步骤或者繁琐的实验,因此在优化过程中消耗大量的样品和有毒溶剂。CE 是 20 世纪 80 年代兴起的一种分

离分析技术,与 GC 和 HPLC 相比,CE 用于手性分离具有分离效率高、分析时间短、适用分析物种类多、进样体积小、试剂消耗少、操作简便等特点。通常,CE 的理论塔板数比 HPLC 高,这归结于毛细管内的平头塞状流形(电渗流导致)可以有效抑制色谱峰展宽,而且手性选择剂均匀地分布在背景电解液中,将传质减到最小;更重要的是,在优化分离时可以方便地改变手性选择剂的种类和浓度,或者同时使用多种手性选择剂以利用其协同效应;CE 手性分离多采用价格低廉的缓冲液代替有机溶剂。在过去的十余年时间里,CE 显示出强大的分离分析能力^[8-11],并且被越来越广泛地应用于分离测定环境有机污染物^[12,13]。

1 毛细管电泳手性拆分技术

对映异构体具有相同的淌度,因此在 CE 中必须借助合适的手性选择剂与之作用,使对映体的表观淌度产生差异而将它们分离。手性选择剂可以键合到毛细管内壁上,或是包含在凝胶中,或是直接添加在背景电解液中,其中最简便的方式是将手性选择剂添加到背景电解液中。能适用于 CE 手性分离的手性选择剂一般需要满足以下要求^[9,14]:(1)具有合适的化学选择性与对映体选择性;(2)有足够的基团、原子、凹槽、空腔等与被分析物形成包合物或发生作用;(3)被分离的物质在与手性选择剂发生作用前后应具有不同的淌度;(4)在背景电解液中有较好的溶解性;(5)紫外光区吸收较弱,因为 CE 通常采用紫外检测。

目前 CE 中常用的手性选择剂可以分为天然选择剂和合成选择剂,前者包含环糊精及其衍生物、多聚糖、蛋白质、大环抗生素、金鸡纳碱、手性表面活性剂等;后者包括配体交换复合物、手性冠醚、高分子聚合物、分子印迹聚合物等。其中环糊精及其衍生物因其在紫外区弱的吸收、较高的选择性、低廉的价格和较好的水溶性,成为目前使用最为广泛的手性选择剂。手性冠醚这类大环聚醚也可作为 CE 手性分离中的手性选择剂,最常用的是 C-18-冠-6-四羧酸,它对伯胺类手性物质显示出较高的选择性。手性表面活性剂也可以作为手性选择剂,天然存在的手性表面活性剂有 3 类:胆酸盐、洋地黄皂苷和皂角苷,其中胆酸盐最为常用,脱氧胆酸盐衍生物在手性 CE 分离中是一种非常有效的手性选择剂。关于 CE 中使用的手性选择剂类型及其识别原理和适用范围等详细信息可参看文献[1,15,16]等。

2 毛细管电泳拆分手性环境污染物

如上所述,种类繁多的农药因其使用广泛和毒性,已成为环境中不可忽视的一类重大手性污染物。下文将主要围绕 CE 在除草剂、杀虫剂和杀真菌剂等农药手性分离中的应用进行综述;此外,还将介绍 CE 在分离手性 PCBs 方面的研究进展。

2.1 除草剂

除草剂包括脲类、酰胺类、三氮苯类、二硝基苯胺类和苯氧基烷基酸类等。其中苯氧基烷基酸类除草剂因其在农业、林业、工业杂草控制方面使用广泛而成为目前研究最广泛、最深入的手性污染物。它们有很好的水溶性,因而极易在环境中迁移。这些施加在农耕土壤上的除草剂大量迁移至地表径流和地下水中,造成了饮用水源头的污染。实际上,苯氧基烷基酸类除草剂的(*R*)-异构体比(*S*)-异构体具有更强的除草能力,并且两者具有不同的降解速率^[6]。2,4-滴丙酸(dichlorprop)、2-(2-甲基-4-氯苯氧基)-丙酸(mecoprop)作为除草剂使用,仅(+)-异构体才是有效的。因此对于这类除草剂的环境化学行为和分布的研究具有十分重要的意义。

基于本身的极性,苯氧基烷基酸类除草剂通常采用 HPLC 和 CE 分析^[6,17,18]。Polcaro 等^[19]采用万古霉素(vancomycin)和 γ -CD 作为手性识别剂分离了 2-(2-甲基-4-氯苯氧基)-丙酸、2,4,5-涕丙酸(fenoprop)、吡氟禾草灵(fluzifop)和吡氟氯禾灵(haloxyfop)的对映体。Miura 等^[20]考察了一系列甲基化环糊精衍生物,用二甲基- α -环糊精(DM- α -CD)实现了以下 7 种手性苯氧基烷基酸除草剂的对映体拆分:2,4-滴丙酸、2-(2-甲基-4-氯苯氧基)-丙酸、2-(2-氯苯氧基)-丙酸(2,2-CPPA)、2-(3-氯苯氧基)-丙酸(2,3-CPPA)、2-(4-氯苯氧基)-丙酸(2,4-CPPA)、2,4,5-涕丙酸(Silvex)和 2-苯氧基丙酸(2-PPA)。Lewis 等^[21]采用 TM- β -CD 分离了 2,4-滴丙酸,研究了环境变化对其对映体在土壤中降解的影响,说明在研究手性污染物的环境问题,要考虑微生物转化过程中对映体的选择性以及环境变化带来的影响。Yi 等^[22]利用 CE 手性分离方法,研究了咪唑啉酮类除草剂灭草喹(imazaquin)在田间土壤中降解的对映体选择性。

毛细管电色谱(CEC)这种结合了 CE 高分离效率和 HPLC 分离机理的混合技术也被用于除草剂的对映体拆分。Zhang 等^[23]采用 CEC 试图分离上述 7 种苯氧基烷基酸除草剂。他们将表面键合有羟丙基- β -环糊精(HP- β -CD)的磺化硅胶固定在毛细管内壁,实现了除 2-PPA 外的其他 6 种苯氧基烷基酸

除草剂的手性拆分。

激光诱导荧光(LIF)检测可以显著地提高灵敏度,早在 1985 年这种检测方法就已经被应用于 CE^[17],但首次应用于农药分析是在 1995 年由 Jung 和 Brumley 完成的^[18]。Mechref 等^[24]用 7-氨基萘-1,3-二磺酸(ANDSA)这种荧光标记物对 7 种手性苯氧基烷基酸类除草剂进行柱前衍生并结合 LIF 检测,采用环糊精类手性选择剂进行分离。结果表明衍生后的手性异构体较衍生前更容易拆分,且检测限达到 0.2 ppb,可满足实际环境样品的测定要求。Karcher 等^[25]考察了 5-氨基萘-1-磺酸(ANSA)、ANDSA 和 8-氨基萘-1,3,6-三磺酸(ANTS)3 种荧光标记物对手性苯氧基烷基酸类除草剂进行柱前衍生的效果,并用于 2,4-滴丙酸、2-(4-氯苯氧基)-丙酸和 2-苯氧基丙酸的手性分离。所采用的手性选择剂是 2 种烷基糖苷手性表面活性剂辛烷基- β -D-葡萄糖苷和辛烷基- β -D-麦芽糖苷。实验结果表明:经 ANDSA 衍生后的对映体最易拆分,他们认为 ANDSA 与体系中的手性胶束具有相似的极性,因而有利于对映体的手性拆分。

如果将 CE 与质谱联用(CE-MS)进行分析可以得到更全面、更详细的信息。但是采用环糊精或其他非挥发性添加剂作为手性选择剂会污染离子源,严重降低质谱的信号强度,从而降低灵敏度,这限制了 CE-MS 在分析研究手性农药方面的应用。Otsuka 等^[26]利用 CE-MS 分离并检测 2,4-滴丙酸、2,4,5-涕丙酸和 2-(2-甲基-4-氯苯氧基)-丙酸的对映体,对映体经 CE 分离后,未采用任何技术防止环糊精进入电喷雾离子源(ESI)接口,直接由 ESI-MS 检测。他们的工作证明了将 CE 直接与 ESI-MS 联用作为紫外(UV)检测的一种补充手段是可行的。同时他们还建议对含有环糊精或其他手性选择剂的非水体系做进一步研究,以达到降低背景噪声、减轻离子源污染的目的,从而增加检测灵敏度。针对他们提到的这类问题,最常采用的是部分填充(partial-filling)技术,避免环糊精等手性选择剂存在于整段分离缓冲液中,使手性选择剂与被分析物在不同的时刻到达检测窗口。另一个研究方向就是开发出与 MS 检测兼容的新型手性选择剂,从而打开手性 CE-MS 分析应用的新局面^[8]。

环境样品基质复杂,污染物浓度低,CE 的样品前处理和在线富集技术在环境分析中占据着非常重要的地位。固相萃取(SPE)、固相微萃取(SPME)、堆积(stack)和推扫(sweeping)等都是很好的预浓缩方法^[27,28],在一定程度上可以显著地改善 CE 的灵敏度^[29,30],用于检测环境样品中的痕量污染

物。Quirino 等^[31]把样品堆积和推扫技术应用于苯氧基烷基酸除草剂 2,4,5-涕丙酸、2-(2-甲基-4-氯苯氧基)-丙酸和 2,4-滴丙酸的手性分离,改善了灵敏度,富集因子达到 90~158,并且利用此方法检测了湖水中 ppb 数量级的除草剂含量。

此外,Klein 等^[32]用 CE 分离了除草剂异丙甲草胺(metolachlor)的代谢物乙酰磺酸(ESA)和草酰酸(OXA)的对映异构体,并对地下水和土壤中的 ESA 和 OXA 进行分离检测,研究了异丙甲草胺生物降解的立体选择性。采用这样的方法可以对目标分析物在降解过程中的对映体比率进行跟踪,从而研究手性在农用化学品降解以及代谢物形成过程中所起的作用。

2.2 杀虫剂

有机磷杀虫剂(organophosphorus pesticides, OPs)是农用杀虫剂中的一大类,属于乙酰胆碱酯酶抑制剂,是无脊椎动物的神经毒素。尽管它们对于哺乳动物的毒性较低,且降解速率相对较快,但也存在相同的毒害作用。和其他杀虫剂一样,手性 OPs 的对映体具有不同的杀虫活性和毒性。García-Ruiz 等^[33]研究了马拉硫磷(malathion)、甲基乙酯磷(phenthoate)、克线磷(phenamiphos)、异马拉硫磷(isomalathion)和二溴磷(naled)的手性分离,为了提高检测灵敏度,他们利用 SPE 进行离线预浓缩使检测限达到 $\mu\text{g/mL}$ 级。Jarman 等^[34]分离了地虫硫磷(fonofos)、育畜磷(cruformate)、甲霜灵(metalaxyl)的对映体,并研究了它们在乔治亚州和俄亥俄州土壤中的对映体选择性转化现象,地虫硫磷显示为非选择性转化,这可能归结于非生物过程或者非选择性微生物反应。Lewis 等^[21]分离了育畜磷,研究了环境变化对于它在土壤中降解的影响。

有机氯杀虫剂滴滴涕(DDT)在环境中非常难降解,并可在动物脂肪内蓄积,甚至在南极企鹅的血液中也检测出了 DDT,因此对于 DDT 的分离检测尤为重要。Zhang 等^[35]利用 CEC 对 *o*-,*p*-DDT、*p*-,*p'*-DDT 等 4 种有机氯杀虫剂进行了手性分离,将 HP- β -CD 添加在流动相中,可以在二醇硅胶固定相上形成动态涂覆层,进而实现其手性识别能力。

随着 OPs 的使用受到限制,拟除虫菊酯类杀虫剂逐渐成为其替代产品。这类杀虫剂对哺乳动物具有低毒性,但是对水生生物却具有剧毒。它们属于非极性分子,会吸附在固体颗粒上,但这并不意味着它们不会在环境中迁移,相反,它们会随着土壤颗粒被带入水体,污染水生食物链。一些拟除虫菊酯杀虫剂含有 2~8 个立体异构体,但是仅有一个显示生物活性。因此对于它们的分离检测也尤为重要。关

于这类物质的手性 CE 分离研究比较有限。Karcher 等^[25]利用 ANDSA 对苯醚菊酯(phenothrin)、氯氰菊酯(cypermethrin)和氰戊菊酯(sanmarton)进行柱前荧光标记,然后用烷基糖苷手性表面活性剂对其进行了手性分离,采用 LIF 检测。

2.3 杀真菌剂

三唑类杀真菌剂通常都具有一个相同的结构——1,2,4-三唑环。1 号位与疏水的结构相连,一端是取代苯基,另一端是不同的取代苯基或者烷基,因此 1 号位上的碳原子具有手性。这个碳原子与三唑类杀真菌剂的活性部位十分邻近,因此这类物质的手性对于其生物活性具有十分重要的影响。Wu 等^[36]对联苯三唑醇(bitertanol)、环丙唑醇(cyproconazole)、苯醚甲环唑(difenoconazole)、烯唑醇(diniconazole)、粉唑醇(flutriafol)、己唑醇(hexaconazole)、腈菌唑(myclobutanil)、多效唑(paclobutrazol)、戊菌唑(penconazole)、丙环唑(propiconazole)、戊唑醇(tebuconazole)、四氟醚唑(tetraconazole)、三唑酮(triadimefon)和三唑醇(triadimenol)这 14 种三唑型杀真菌剂进行了手性分离,并结合实验结果研究了这些三唑类杀真菌剂的分子结构对其在毛细管内迁移行为的影响。他们的另一项工作是在 30 min 内将三唑酮和三唑醇的 6 个手性异构体进行拆分,并结合 SPE 研究三唑酮在土壤中受土壤微生物作用向三唑醇转化的立体选择性问题^[4]。此方法与常规 GC 方法相比较,具有分析条件温和、前处理简单、基质噪声低、分析对象选择性强等特点。他们的工作为以后继续开展关于三唑酮和三唑醇在土壤中的对映体选择性降解、代谢研究提供了强有力的方法。Otsuka 等^[37]采用反向迁移假固定相堆积(SRMP)和常规推扫技术进行样品富集,在 CZE 和 MEKC 这 2 种模式下拆分三唑醇的对映体。这 2 种在线富集方法使得检测灵敏度提高了约 10 倍,检测限可达到 0.8~3.8 ppm。

Chu 等^[38]分离了抑霉唑(imazalil)的手性异构体,研究了其在土壤中降解的对映体选择性,考察了光降解(自然光和紫外光)、微生物降解以及植物代谢对其对映体选择性降解过程的影响。Kodama 等^[39]采用胶束电动毛细管色谱(MEKC)模式分析了葡萄酒中的乙烯菌核利(vinclozolin)。结果表明(+)、(-)-乙烯菌核利在文中所述的葡萄酒酿造过程中具有不同的降解速率。

2.4 手性 PCBs

PCBs 是一类物质的复杂混合物(约 60~90 个)^[40]。PCBs 是在联苯分子上连接 1~10 个氯原子,共计有 209 种同类物质,其中 78 种具有轴向手

性。仅 19 种在室温下对外消旋化稳定 ,它们在邻位 (2 , 2' , 6 , 6') 上有 3 或 4 个氯原子 ,这 19 种化合物因其具有轴向手性也被称为阻转异构体(atropisomer)。人们从 20 世纪 30 年代起在变压器和其他工业中广泛使用 PCBs ,虽然在 70 年代末停止生产和使用 ,但由于它们具有化学惰性、热稳定性、高脂溶性 ,因此在环境中持久保留并可以被生物富集 ,引起癌症或其他疾病 ,被美国环保署(USEPA)列为首要污染物之一。虽然它们中的大部分以外消旋体的形式引入到环境中去 ,但阻转异构体显示出不同的毒性和代谢途径^[41]。近年来 ,对于手性 PCBs 对映体分离的研究呈增长趋势。

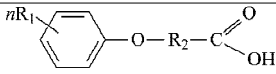
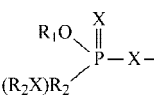
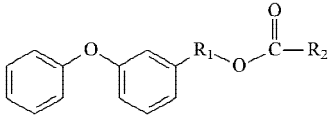
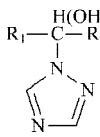
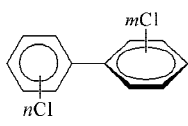
通常分析手性 PCBs 最常使用的技术是把具有手性固定相的 GC 与电子捕获检测器(ECD)或者 MS 联用实现分离与检测 ,但有些手性 PCBs 不能被 GC 分离。大量文献表明 CE 在分离手性 PCBs 方面十分有效。García-Ruiz 等^[42]采用双环糊精体系在 12 min 内同时分离了 12 种手性 PCBs(IUPAC 编号分别为 45、88、91、95、131、132、136、139、144、149、171 和 176) ,并且首次借助 CE 实现了 IUPAC 编号为 197 的 PCB 的手性分离。此外 ,他们还考察了一系列的带电环糊精衍生物对手性 PCBs 的分离效果^[43] ,包括阴离子环糊精 ,如磷酸化 β -CD、磺化

β -CD、丁二酰化 γ -CD(Succ- γ -CD)和丁二酰化 β -CD(Succ- β -CD) ;以及阳离子环糊精 ,如 6-脱氧-6-氨基- β -环糊精(β -CD-NH₂)。其中 β -CD-NH₂ 能够在 20 min 内分离 11 种手性 PCBs(IUPAC 编号分别为 45、84、88、91、95、131、136、144、149、176 和 197) ,添加剂尿素在此体系中起着至关重要的作用 ;乙腈也能改善上述 11 种手性 PCBs 的分离。

Marina 等^[44]采用 MEKC 模式在 35 min 内同时分离了 8 种手性 PCBs(IUPAC 编号分别为 45、88、91、95、136、139、149 和 196)。Lin 等^[45]同样采用 MEKC 模式分离了 7 种手性 PCBs(IUPAC 编号分别为 45、84、88、91、95、132 和 136)。手性表面活性剂胆酸盐类物质也可用作手性识别剂用于对映体拆分。Crego 等^[46]研究了胆酸钠(SC)、牛磺胆酸钠(STC)和牛磺脱氧胆酸钠(STDC)在分离手性 PCBs 中的应用以及这些胆酸盐与 SDS、 γ -CD 混合体系的手性识别能力。他们首次使用 γ -CD、SC 和 SDS 的混合体系实现了 IUPAC 编号分别为 131、135、144 和 175 的 PCBs 对映体的分离 ,并且在 35 min 内分离了 8 种手性 PCBs(IUPAC 编号分别为 45、84、88、95、136、139、183 和 196)。

表 1 归纳了 CE 在分离上述手性环境污染物方面的应用。

表 1 CE 在分离手性环境污染物方面的应用
Table 1 Application of CE to the enantioseparation of the chiral environmental pollutants

Class	General structure	References
Phenoxyalkanoic acid herbicides	 R_1 : Cl , Me , trifluoromethyl-pyridinyl-oxy , etc. ; R_2 : CH(CH₃) , CH₂ ; n = 1 - 3	[19-21 23-25 30 31]
Organophosphorus pesticides (OPs)	 X : O , S ; R_1 , R_2 , R_3 : alkyl group , etc.	[21 33 34]
Pyrethroid pesticides	 R_1 : CH₂ , CH(CN) ; R_2 : alkyl group , etc.	[25]
Triazole fungicides	 R_1 , R_2 : alkyl group , etc.	[3 36 37]
Polychlorinated biphenyls (PCBs)	 $m + n$ = 1 - 10	[42-46]

3 新手性污染物与手性 CE 的发展方向

在 20 多年前,环境化学家就开始研究手性污染物的对映体选择性及其对污染物暴露和环境化学行为的影响。这期间的大多数研究工作都把焦点集中在农用化学品和 PCBs 等污染物上。

近年来,一些新的手性环境污染物进入环境化学家的视野。六溴环十二烷(hexabromocyclododecane, HBCDD)具有 6 个手性中心,通常用作建筑和家具中的阻燃剂。其具有慢性神经毒性和内分泌干扰效应^[47],是一种新的环境污染物。由于它们在高温下构型会改变,低温下又难以通过 GC 分离,开展 CE 在这方面的研究很有意义。另一类持久性有机污染物 PBBs 作为阻燃剂广泛应用于纺织品、电子设备和塑料等产品中,它们和 PCBs 一样,理论上 209 个同类物质^[48],但因其溴代程度大,在室温下存在的手性 PBBs 多于 19 种。截至目前,仅有极少数的手性 PBBs 借助 GC 或 HPLC 得以分离^[48,49],它们仍然缺乏相应的手性 CE 分离方法。与母体化合物相比,一些环境污染物的代谢物显示出更强的毒性,而且一些非手性的杀虫剂在环境中会降解生成手性产物,例如:阿特拉津(atrazine)的代谢产物 2-氯-4-乙氨基-6-(1-羟基-2-甲基乙基-2-氨基)-1,3,5-三嗪为手性。但是有关环境污染物的代谢产物方面的研究一般较少,这是因为它们浓度更低,需要更强大的分析手段把它们从环境基质中检测出来。甲砒多氯联苯(MeSO₂-PCBs)是手性 PCBs 代谢物的种类之一,采用 HPLC 方法分离这类物质已有报道^[50],使用 GC-MS 会受到柱温的限制^[51],但采用 CE 的手性分离方法还未见报道。

除了上述这些污染物之外,一些卫生保健用品、化妆品成分也被认定为环境污染物。自从 20 世纪 90 年代初期在德国的水体、鱼类、人类脂肪组织和母乳中检测到不同的合成麝香类物质后^[52],公众对这些物质引发的环境问题表示出极大的关注。以香水为例,它是萜烯、酯和麝香的混合物^[53]。这些物质与 PCBs 类似,具有亲脂性,因而在环境中保留持久且可被生物富集,一些物质还具有潜在的毒性,如 PCMs,其中最常见的是佳乐麝香(HHCB)和吐纳麝香(AHTN)。中国因人口众多而使用了大量的个人护理产品,其中的 PCMs 释放到环境中构成水环境(尤其在城区)中一类重要的有机残留物质。它们分布广泛^[54],在废水中传播,直接或间接通过食物链影响人类,给人体健康带来潜在危害。这些化合物具有 1 个(AHTN、粉檀麝香(AHDI)、开司米酮(DPMI))或 2 个(HHCB、特拉赛麝香(ATII))手性中心,而目前商品中多使用 PCMs 的外消旋体^[55]。

其实 PCMs 中的不同对映体具有不同的香味效果,如果能将发挥主体香味作用的对映体单独使用,将会降低此类物质对环境的污染。目前有关这类物质的 CE 手性分离研究十分欠缺,仅有一篇文献报道采用非水毛细管电泳(NACE)分离人工合成的硝基麝香^[56],而且关于多环麝香代谢物的手性分离研究也是一个新的方向^[52]。

近年来人们使用了大量的合成药物,导致药物分子、代谢物、残留物质及其生产过程中的副产物进入环境。一些手性药物的不同对映体具有不同的活性,甚至是一种治病,另一种致病。因而,药物使用量的增长也导致新的环境问题凸现^[57,58]。目前 CE 手性分离的文献中有很大部分都是与手性药物分析相关的^[59-63],关于这方面的研究将会继续深入。

CE 作为一种分析工具在许多研究领域已经得到认可,越来越多地应用于环境和药物分析领域。但它仍然受到一些限制,如灵敏度较低,在分析环境基质中的痕量污染物时这是一大缺陷。CE 消耗样品很少(nL),通过改进硬件以达到增加灵敏度的方法似乎已达极限,目前非常有必要在样品前处理、样品富集方面寻找有效的方法。目前的趋势是采用在线方法完成样品的富集和分析,如堆积、推扫、LC-CE、SPE-CE 以及 SPME^[64]等。高灵敏度的检测方法,如 LIF、化学发光(CL)检测也可以用来弥补其缺陷,但是这些方法的通用性需要改善。研究针对农用化学品的非水体系分离方法以实现 CE 与 MS 的联用,也是一个值得探索的方向。

目前关于手性 CE 的研究主要集中在手性污染物的对映体分离、环境样品中对映体含量测定方面,对映体层面上的降解动力学研究鲜有报道;而且对于手性污染物带来的环境问题的深层次研究,诸如对映体的选择性转化、选择性降解及其动力学的研究相对欠缺。随着人们对食品安全问题重视度的不断提高,对于手性农药残留量的标准也将更加科学、规范,使用有效的单一旋光异构体或对同种手性农用化学品的不同对映体采取不同的标准进行限制是十分有必要的。

总之,CE 这项强大的分析技术,正在从科研实验室进入工业实验室,在它成为分析实验室常规技术之前还需要进一步提高其性能;同样在 CE 分离手性污染物方面还需要做更多的工作,才能使其满足分析环境样品中手性污染物及其代谢产物的需要,进而做更深入的研究。

参考文献:

- [1] Berthod A. Anal Chem, 2006, 78(7): 2 093
- [2] Gao Z X. Environmental Science and Biochips. Beijing: Science Press (高志贤. 环境科学与生物芯片. 北京: 科学出版

- 社), 2005
- [3] Zeng S. Chiral Drugs and Chiral Pharmacology. Hangzhou : Zhejiang University Press (曾苏. 手性药物与手性药理学. 杭州:浙江大学出版社), 2002
- [4] Wu Y S, Lee H K, Li S F Y. Electrophoresis, 2000, 21(8) : 1 611
- [5] Garrison A W. Environ Sci Technol, 2006, 40(1) : 16
- [6] Garrison A W, Schmitt P, Martens D, Kettrup A. Environ Sci Technol, 1996, 30(8) : 2 449
- [7] Müller M D, Buser H R. Environ Sci Technol, 1995, 29(8) : 2 031
- [8] Hernández-Borges J, Rodríguez-Delgado M Á, García-Montelongo F J, Cifuentes A. Electrophoresis, 2005, 26(20) : 3 799
- [9] Chankvetadze B. Capillary Electrophoresis in Chiral Analysis. London : John Wiley & Sons, 1997
- [10] Peng Z L, Qu F, Song G Q, Lin J M. Electrophoresis, 2005, 26(17) : 3 333
- [11] Guo B Y, Wen B, Shan X Q, Zhang S Z, Lin J M. J Chromatogr A, 2005, 1 074(1/2) : 205
- [12] Menzinger F, Schmitt-Kopplin P, Freitag D, Kettrup A. J Chromatogr A, 2000, 891(1) : 45
- [13] Guo B Y, Wen B, Shan X Q, Zhang S Z, Lin J M. J Chromatogr A, 2005, 1 095(1/2) : 189
- [14] Ali I, Gupta V K, Aboul-Enein H Y. Electrophoresis, 2003, 24(9) : 1 360
- [15] Vespalec R, Boček P. Chem Rev, 2000, 100(10) : 3 715
- [16] Blanco M, Valverde I. Trends Anal Chem, 2003, 22(7/8) : 428
- [17] Hsieh Y Z, Huang H Y. J Chromatogr A, 1996, 745(1/2) : 217
- [18] Desiderio C, Polcaro C M, Padiglioni P, Fanali S. J Chromatogr A, 1997, 781(1/2) : 503
- [19] Polcaro C M, Marra C, Desiderio C, Fanali S. Electrophoresis, 1999, 20(12) : 2 420
- [20] Miura M, Terashita Y, Funazo K, Tanaka M. J Chromatogr A, 1999, 846(1/2) : 359
- [21] Lewis D L, Garrison A W, Wommack K E, Whittemore A, Steudler P, Melillo J. Nature, 1999, 401(6 756) : 898
- [22] Yi F, Guo B, Peng Z, Li H, Marriott P, Lin J M. Electrophoresis, 2007, 28(15) : 2 710
- [23] Zhang M, El Rassi Z. Electrophoresis, 2000, 21(15) : 3 135
- [24] Mechref Y, El Rassi Z. Anal Chem, 1996, 68(10) : 1 771
- [25] Karcher A, El Rassi Z. Electrophoresis, 2000, 21(10) : 2 043
- [26] Otsuka K, Smith C J, Grainger J, Barr J R, Patterson D G, Tanaka N, Terabe S. J Chromatogr A, 1998, 817(1/2) : 75
- [27] Hernández-Borges J, Cifuentes A, García-Montelongo F J, Rodríguez-Delgado M A. Electrophoresis, 2005, 26(4/5) : 980
- [28] Hernández-Borges J, Rodríguez-Delgado M A, García-Montelongo F J, Cifuentes A. Electrophoresis, 2004, 25(13) : 2 065
- [29] Kim J B, Terabe S. J Pharm Biomed Anal, 2003, 30(6) : 1 625
- [30] Chien J L. Electrophoresis, 2003, 24(3) : 486
- [31] Quirino J P, Terabe S, Otsuka K, Vincent J B, Vigh G. J Chromatogr A, 1999, 838(1/2) : 3
- [32] Klein C, Schneider R J, Meyer M T, Aga D S. Chemosphere, 2006, 62(10) : 1 591
- [33] García-Ruiz C, Álvarez-Llamas G, Puerta Á, Blanco E, Sanz-Medel A, Marina M L. Anal Chim Acta, 2005, 543(1/2) : 77
- [34] Jarman J L, Jones W J, Howell L A, Garrison A W. J Agric Food Chem, 2005, 53(16) : 6 175
- [35] Zhang M, El Rassi Z. Electrophoresis, 2000, 21(15) : 3 126
- [36] Wu Y S, Lee H K, Li S F Y. J Chromatogr A, 2001, 912(1) : 171
- [37] Otsuka K, Matsumura M, Kim J B, Terabe S. J Pharm Biomed Anal, 2003, 30(6) : 1 861
- [38] Chu B L, Guo B Y, Peng Z L, Wang Z H, Guo G S, Lin J M. J Sep Sci, 2007, 30(6) : 923
- [39] Kodama S, Yamamoto A, Saitoh Y, Matsunaga A, Okamura K, Kizu R, Hayakawa K. J Agric Food Chem, 2002, 50(5) : 1 312
- [40] Borja J, Taleon D M, Aurenesia J, Gallardo S. Process Biochem, 2005, 40(6) : 1 999
- [41] Faller J, Hühnerfuss H, König W A, Krebber R, Ludwig P. Environ Sci Technol, 1991, 25(4) : 676
- [42] García-Ruiz C, Martín-Biosca Y, Crego A L, Marina M L. J Chromatogr A, 2001, 910(1) : 157
- [43] García-Ruiz C, Crego A L, Marina M L. Electrophoresis, 2003, 24(15) : 2 657
- [44] Marina M L, Benito I, Díez-Masa J C, González M J. J Chromatogr A, 1996, 752(1/2) : 265
- [45] Lin W C, Chang F C, Kuei C H. J Microcol Sep, 1999, 11(3) : 231
- [46] Crego A L, García M A, Marina M L. J Microcol Sep, 2000, 12(1) : 33
- [47] Law R J, Kohler M, Heeb N V, Gerecke A C, Schmid P, Voorspoels S, Covaci A, Becher G, Janak K, Thomsen C. Environ Sci Technol, 2005, 39(13) : 281A
- [48] Götsch A, Mariussen E, von der Recke R, Herzke D, Berger U, Vetter W. J Chromatogr A, 2005, 1 063(1/2) : 193
- [49] Berger U, Vetter W, Götsch A, Kallenborn R. J Chromatogr A, 2002, 973(1/2) : 123
- [50] Pham-Tuan H, Larsson C, Hoffmann F, Bergman Å, Fröba M, Hühnerfuss H. Chirality, 2005, 17(5) : 266
- [51] Chu S G, Covaci A, Haraguchi K, Voorspoels S, van de Vijver K, Das K, Bouqueneau J M, De Coen W, Blust R, Schepens P. Environ Sci Technol, 2003, 37(20) : 4 573
- [52] Kallenborn R, Hühnerfuss H. Chiral Environmental Pollutants : Trace Analysis and Ecotoxicology. Berlin, Germany : Springer-Verlag, 2001
- [53] Herren D, Berset J D. Chemosphere, 2000, 40(5) : 565
- [54] Heberer T. Acta Hydroch Hydrob, 2003, 30(5/6) : 227
- [55] Berset J D, Kupper T, Etter R, Tarradellas J. Chemosphere, 2004, 57(8) : 987
- [56] Gotti R, Fiori J, Mancini F, Cavrini V. Electrophoresis, 2005, 26(17) : 3 325
- [57] Dabek-Zlotorzynska E, Celo V. Electrophoresis, 2006, 27(1) : 304
- [58] Wong C S. Anal Bioanal Chem, 2006, 386(3) : 544
- [59] Bonato P S. Electrophoresis, 2003, 24(22/23) : 4 078
- [60] Millot M C. J Chromatogr B, 2003, 797(1/2) : 131
- [61] Wei S L, Song G Q, Lin J M. J Chromatogr A, 2005, 1 098(1/2) : 166
- [62] Liu L B, Zheng Z X, Lin J M. Biomed Chromatogr, 2005, 19(6) : 447
- [63] Chu B L, Guo B, Zuo H, Wang Z, Lin J M. J Pharm Biomed Anal, 2007, in press
- [64] Martinez D, Borrull F, Calull M. Trends Anal Chem, 1999, 18(4) : 282