

# L-半胱氨酸对酰胺类除草剂的离体脱氯反应与机制

李 昂,张 雨,夏春龙,陈景文,蔡喜运\* (大连理工大学环境学院,工业生态与环境工程教育部重点实验室,辽宁 大连 116024)

**摘要:** 研究了 L-半胱氨酸与酰胺类除草剂的反应动力学、热力学及其机制。结果表明, L-半胱氨酸促进酰胺类除草剂的降解,该反应遵循二级动力学方程;除草剂降解速率同除草剂分子的亲电常数线性相关,降低顺序为甲草胺( $k_{L-cysteine}=7.65 \times 10^{-3} \text{ mol}/(\text{L}\cdot\text{s})$ )>乙草胺( $k_{L-cysteine}=7.23 \times 10^{-3} \text{ mol}/(\text{L}\cdot\text{s})$ )>丁草胺( $k_{L-cysteine}=6.01 \times 10^{-3} \text{ mol}/(\text{L}\cdot\text{s})$ )>S-异丙甲草胺( $k_{L-cysteine}=2.15 \times 10^{-3} \text{ mol}/(\text{L}\cdot\text{s})$ ),这与其土壤和高效菌降解速率顺序相一致;产物的质谱鉴定表明,L-半胱氨酸取代除草剂分子中氯原子。表明该反应为双分子亲核取代脱氯反应。热力学分析显示,该反应为焓控反应。除草剂降解速率的差异性由熵变控制,且除草剂的降解速率与反应熵变( $\Delta S$ )具有良好的线性关系, $\Delta S$  数值越负,除草剂的降解速率越小。分子中 N 原子上的醚键取代基支链结构及链长度对反应速率影响较大,而芳环取代基结构没有明显影响。

**关键词:** L-半胱氨酸; 酰胺类除草剂; 亲核取代; 脱氯

中图分类号: X131 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2012)10-1832-06

**Dechlorination reaction and mechanism of chloroacetanilide herbicides by L-cysteine.** LI Ang, ZHANG Yu, XIA Chun-long, CHEN Jing-wen, CAI Xi-yun\* (Key Laboratory of Industrial Ecology and Environmental Engineering, School of Environmental Science and Technology, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China). *China Environmental Science*, 2012,32(10): 1832~1837

**Abstract:** Dynamics, thermodynamic and mechanism of the reaction between chloroacetanilide herbicides and L-cysteine were investigated. L-cysteine could significantly promote the dissipation of four chloroacetanilide herbicides, following second-order kinetics. The degradation rates of the herbicides were linearly correlated with electrophilic index of chloroacetanilide herbicides, giving the order: alachlor ( $k_{L-cysteine}=7.65 \times 10^{-3} \text{ mol}/(\text{L}\cdot\text{s})$ ) > acetochlor ( $k_{L-cysteine}=7.23 \times 10^{-3} \text{ mol}/(\text{L}\cdot\text{s})$ ) > butachlor ( $k_{L-cysteine}=6.01 \times 10^{-3} \text{ mol}/(\text{L}\cdot\text{s})$ ) > S-metolachlor ( $k_{L-cysteine}=2.15 \times 10^{-3} \text{ mol}/(\text{L}\cdot\text{s})$ ). This order was consistent with those of chloroacetanilide herbicide degradation in soil or by high efficient bacteria. Mass spectra identification of the products revealed that the chlorine was replaced by L-cysteine. Thus the dechlorination of these herbicides by L-cysteine followed bimolecular nucleophilic substitution reaction. Analysis of reaction thermodynamics indicated that the reaction was enthalpy-controlled and that differences in herbicide activity stemmed primarily from entropic factors( $\Delta S$ ). There was good linear correlation between degradation rates of herbicides and respective  $\Delta S$  values, suggesting that branched-chain structure and chain length of N-alkoxyalkyl had significant effect on reaction activity of these herbicides.

**Key words:** L-cysteine; chloroacetanilide herbicides; nucleophilic substitution; dechlorination

L-半胱氨酸是一种生物体内常见的氨基酸残基,含量占生物体内蛋白质的 1.6%<sup>[1]</sup>,是蛋白质合成的编码氨基酸之一,广泛存在于多种生物大分子(如酶、蛋白质、谷胱甘肽等)<sup>[2]</sup>,分子中含有还原性的巯基(-SH)<sup>[3]</sup>,可与机体内的自由基和亲电类化合物发生反应,使甲醛、乙醛、氯仿、多氯联苯等毒物解毒。酰胺类除草剂是广泛应用的一类芽前除草剂,能够抑制脂类

合成和细胞分裂与生长。酰胺类除草剂可以在植物、藻类和微生物体内与含硫化合物如谷胱甘肽<sup>[4-5]</sup>、亚硫酸氢钠<sup>[6]</sup>、硫氢根<sup>[7]</sup>、硫代硫酸

收稿日期: 2012-02-24

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21077020,41171382);霍英东教育基金(114042);教育部新世纪优秀人才支持计划(NCET-11-0047)

\* 责任作者,副教授,xiyuncai@dlut.edu.cn

根<sup>[8]</sup>等共轭脱氯,进一步降解生成乙烷磺酸和苯胺羧酸等产物<sup>[9-10]</sup>.谷胱甘肽的轭合反应是酰胺类除草剂在土壤、植物、动物中降解的普遍途径和起始步骤,其中酰胺类除草剂与L-半胱氨酸的轭合物是该类除草剂降解过程中的关键性中间产物<sup>[4-5,11-12]</sup>.众多研究表明,生物体内的谷胱甘肽、长链脂肪酸、半胱氨酸合成酶上的L-半胱氨酸位点是酰胺类除草剂等许多农药产生活性或毒性效应的作用位点<sup>[4,13-14]</sup>.

本研究以目前应用较为广泛的酰胺类除草剂甲草胺、乙草胺、S-异丙甲草胺和丁草胺为模式化合物,考察它们在生理条件下与L-半胱氨酸反应的动力学、热力学及反应机制,并探讨除草剂分子结构对反应速率的影响,为揭示酰胺类除草剂在土壤环境中归趋规律提供理论参考.

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与仪器

L-半胱氨酸(纯度>99%),上海索莱宝生物科技有限公司;甲草胺(含量 95.5%)、乙草胺(含量 95.2%)、丁草胺(含量 94.8%),山东滨农科技有限公司产品;S-异丙甲草胺(960g/L 乳液),苏州先正达有限公司产品;乙腈(色谱纯 Tedia);LC-10P 系列高效液相色谱,大连中汇达科学仪器有限公司;YWG C-18 型反相色谱柱(250mm×4.6mm, 10 $\mu$ m),大连依利特分析仪器有限公司.

### 1.2 实验方法

**1.2.1 酰胺类除草剂与L-半胱氨酸反应的动力学与热力学** 设置甲草胺、乙草胺、S-异丙甲草胺的初始浓度为 0.2mmol/L,丁草胺的初始浓度为 0.064mmol/L.生物体中L-半胱氨酸的含量约在几百  $\mu$ mol/L 至几千  $\mu$ mol/L 之间<sup>[15-17]</sup>,本实验设定 L-半胱氨酸初始浓度分别为 0.2,0.5,0.10,0.15,0.20mmol/L.模拟生理条件( $T=25^{\circ}\text{C}$ , pH7.3),通过磷酸氢二钾和磷酸二氢钾缓冲液控制.混合液放置于温度为  $25^{\circ}\text{C}$  水浴锅中恒温避光反应.实验重复 3 次.在设定时间间隔,取 1.00mL 反应液,加入 20 $\mu$ L 的浓磷酸,使 pH2 终止反应,用高效液相色谱(色谱参数见表 1)检测酰胺类除草

剂的浓度,以研究反应的动力学特性.

固定 L-半胱氨酸的初始浓度为 10.0mmol/L,将除草剂与 L-半胱氨酸的混合溶液分别于 20,30,35,40 $^{\circ}\text{C}$  水浴锅中恒温避光反应.实验重复 3 次.定时取样,分析酰胺类除草剂的浓度,以研究反应的热力学特性.

表 1 色谱分析条件

Table 1 Chromatographic analysis condition

项目	甲草胺	乙草胺	S-异丙甲草胺	丁草胺
流动相(体积比)	乙腈/水 (65/35)	乙腈/水 (65/35)	乙腈/水 (65/35)	乙腈/水 (70/30)
检测波长(nm)	230	230	235	215
流速(mL/min)	1.2	1.2	1.2	1.2
柱温( $^{\circ}\text{C}$ )	室温	室温	室温	室温
出峰时间 (min)	除草剂 7.99	8.05	8.03	13.32
	L-半胱氨酸 6.46	6.46	6.46	6.85

**1.2.2 反应产物的质谱分析** 取甲草胺、乙草胺、S-异丙甲草胺与L-半胱氨酸的反应液,并用 NaOH 将反应液的 pH 值调节至 7.3 进行 HPLC-MS 检测.取丁草胺反应液转入分液漏斗,用二氯甲烷萃取三次,合并萃取液,旋转蒸发至干,用 5mL 乙腈/水(4/1, V/V) 定容.

使用 Hewlett Packard HP1100LC-MSD 分析检测除草剂转化产物.液相分离条件为:流动相 30% 甲醇/70% 水(0.1% 甲酸),梯度淋洗,10min 后 100% 甲醇至 20min;质谱条件为:雾化温度  $350^{\circ}\text{C}$ ,流速 8L/min,喷雾器压强 35psi,正负离子模式中毛细管电压均为 4000V.

## 2 结果与讨论

### 2.1 酰胺类除草剂与L-半胱氨酸反应动力学

4 种酰胺类除草剂在中性溶液中非常稳定,基本上不降解.L-半胱氨酸的存在促进了酰胺类除草剂的降解,生成了一个比除草剂极性弱的降解产物,其含量随着除草剂的降解而持续增加.由表 2 可见,酰胺类除草剂与L-半胱氨酸的反应遵守一级动力学,且反应速率随L-半胱氨酸浓度的增加而增加.

表 2 酰胺类除草剂与 L-半胱氨酸的一级反应速率常数  $k_{\text{obs}}$  和半衰期  $t_{1/2}$ Table 2 First-order rate coefficient  $k_{\text{obs}}$  and half lives  $t_{1/2}$  of chloroacetanilide herbicides with L-cysteine

$C_0^*$ (mmol/L)	甲草胺			乙草胺			S-异丙甲草胺			丁草胺		
	$k_{\text{obs}}(\text{h}^{-1})$	$t_{1/2}(\text{h})$	$R^2$	$k_{\text{obs}}(\text{h}^{-1})$	$t_{1/2}(\text{h})$	$R^2$	$k_{\text{obs}}(\text{h}^{-1})$	$t_{1/2}(\text{h})$	$R^2$	$k_{\text{obs}}(\text{h}^{-1})$	$t_{1/2}(\text{h})$	$R^2$
0	$<10^{-3}$	$>4800$	0.98	$<10^{-3}$	$>4800$	0.97	$<10^{-3}$	$>4800$	0.85	$<10^{-3}$	$>4800$	0.86
2	$0.09\pm 0.01$	$3.11\pm 0.08$	1.00	$0.09\pm 0.01$	$3.07\pm 0.01$	0.99	$0.03\pm 0.01$	$4.26\pm 0.19$	0.97	$0.10\pm 0.01$	$3.04\pm 0.14$	0.97
5	$0.21\pm 0.01$	$2.27\pm 0.07$	0.99	$0.19\pm 0.01$	$2.37\pm 0.05$	0.99	$0.05\pm 0.01$	$3.69\pm 0.06$	0.99	$0.17\pm 0.02$	$2.45\pm 0.07$	0.98
10	$0.28\pm 0.02$	$1.95\pm 0.06$	0.99	$0.32\pm 0.01$	$1.83\pm 0.03$	0.99	$0.09\pm 0.01$	$3.14\pm 0.10$	1.00	$0.23\pm 0.01$	$2.15\pm 0.04$	0.97
15	$0.43\pm 0.03$	$1.54\pm 0.07$	0.99	$0.41\pm 0.02$	$1.59\pm 0.05$	1.00	$0.12\pm 0.01$	$2.83\pm 0.06$	1.00	$0.35\pm 0.04$	$1.73\pm 0.10$	0.94
20	$0.51\pm 0.04$	$1.36\pm 0.06$	0.99	$0.46\pm 0.04$	$1.47\pm 0.08$	1.00	$0.14\pm 0.01$	$2.63\pm 0.02$	0.99	$0.38\pm 0.05$	$1.66\pm 0.12$	0.99

注: $C_0^*$ 为L-半胱氨酸的初始浓度

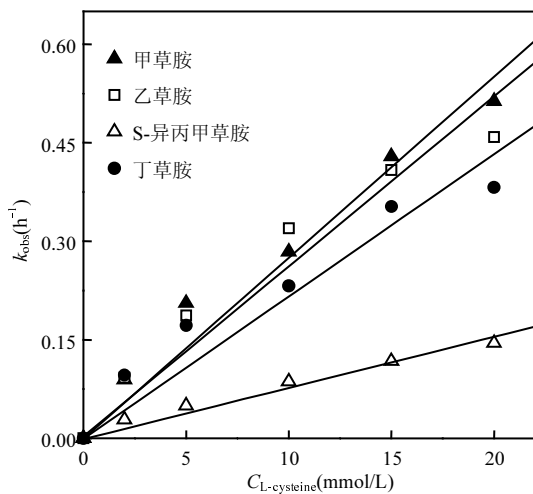
图 1 酰胺类除草剂  $k_{\text{obs}}$  与  $C_{\text{L-cysteine}}$  的关系

Fig.1 Plot of observed rate constant  $k_{\text{obs}}$  versus  $C_{\text{L-cysteine}}$  for reactions of chloroacetanilide herbicides with L-cysteine

进一步分析发现(图1),除草剂的降解速率随 L-半胱氨酸浓度增加而线性增加( $R^2>0.94$ ,  $P<0.001$ ),表明酰胺类除草剂与 L-半胱氨酸的反应对于  $C_{\text{L-cysteine}}$  也是一级的.因此,该反应可认定为二级反应,即双分子反应,除草剂的反应速率( $k_{\text{L-cysteine}}$ )依次为: $7.65\times 10^{-3}\text{mol}/(\text{L}\cdot\text{s})$ (甲草胺) $>7.23\times 10^{-3}\text{mol}/(\text{L}\cdot\text{s})$ (乙草胺) $>6.01\times 10^{-3}\text{mol}/(\text{L}\cdot\text{s})$ (丁草胺) $>2.15\times 10^{-3}\text{mol}/(\text{L}\cdot\text{s})$ (S-异丙甲草胺).文献报道,酰胺类除草剂在土壤和从土壤培养的高效菌的降解实验结果表明,该类除草剂降解性能分别为乙草胺 $>$ 丁草胺 $>$ S-异丙甲草胺 $^{[18]}$ 和甲草胺 $>$ 乙草胺 $>$ 丁草胺 $>$ S-异丙甲草胺 $^{[19]}$ .这与本文所报道的酰胺类除草剂与 L-半胱氨酸反应速率变化顺序一

致,进一步证实了该类除草剂与 L-半胱氨酸的反应是土壤生物降解过程中的重要环节 $^{[5]}$ .

## 2.2 酰胺类除草剂与 L-半胱氨酸反应产物的鉴定

以乙草胺为例,乙草胺与 L-半胱氨酸反应液的质谱图如图 2 所示.经分析,产物的分子离子峰为 355.1,即为乙草胺和 L-半胱氨酸的络合物.其他酰胺类除草剂降解产物的分子离子峰分别为 355.1(甲草胺)、369.1(S-异丙甲草胺)、397.2(丁草胺),即为各自与 L-半胱氨酸的络合物.结果表明, L-半胱氨酸取代了酰胺类除草剂上的氯原子,生成 L-半胱氨酸与酰胺类除草剂的络合物,使除草剂脱去氯离子.据文献报道,该类除草剂可与谷胱甘肽 $^{[4-5]}$ 、硫代硫酸钠 $^{[20]}$ 、亚硫酸氢钠 $^{[6]}$ 、硫氢根 $^{[7]}$ 、硫代硫酸根 $^{[8]}$ 等含硫化合物发生降解反应,均为亲核脱氯取代反应,经过绿藻毒性测试、土壤微生物活性测试、致突变活性测试,证实了该反应为解毒过程.因此,可推测,酰胺类除草剂与土壤微生物和植物体内谷胱甘肽、长链脂肪酸、半胱氨酸合成酶的 L-半胱氨酸位点发生反应是该类除草剂降解脱毒的重要过程.

## 2.3 L-半胱氨酸与酰胺类除草剂反应的热力学

反应温度升高,除草剂的降解速率增加但增加程度不同,温度每升高  $10^{\circ}\text{C}$  甲草胺、乙草胺、丁草胺的降解速率增高 3~4 倍,S-异丙甲草胺的降解速率升高 2~3 倍.

Eyring 方程可用来计算化学反应的活化熵与活化焓:

$$\ln\left(\frac{k_{\text{L-cysteine}}}{T}\right) = \ln\left(\frac{k}{h}\right) - \frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (1)$$

式中, $k$ 是玻尔兹曼常数, $h$ 是普朗克常数, $R$ 是气体常数, $T$ 是开氏温度, $\Delta H$ 是反应活化焓, $\Delta S$ 是活化熵。

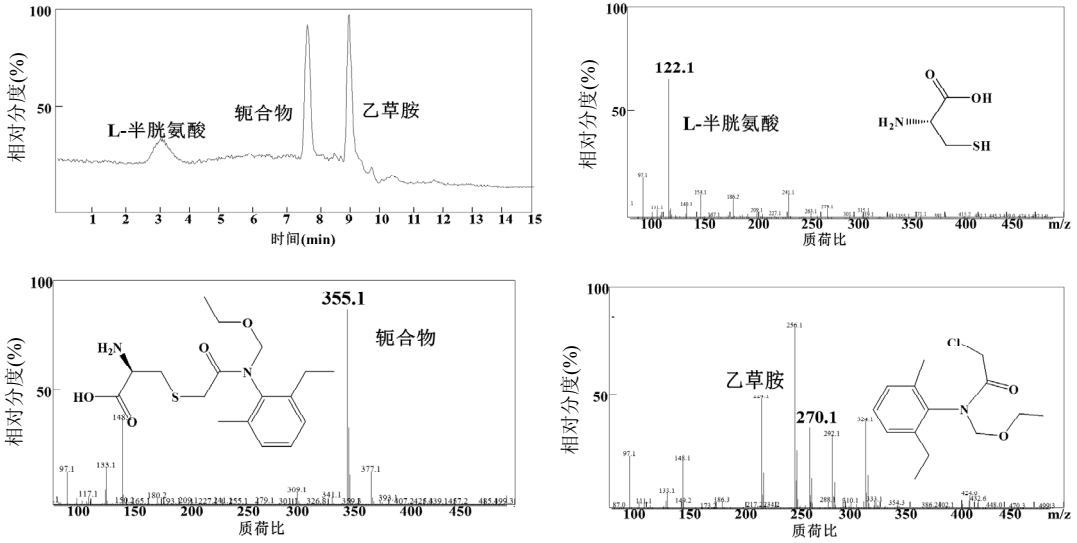


图2 乙草胺、L-半胱氨酸及其反应产物质谱图  
Fig.2 Mass spectrogram of acetochlor, L-cysteine and their conjugate

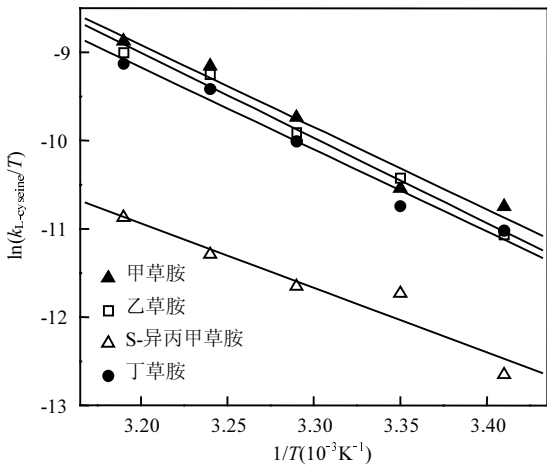


图3 酰胺类除草剂 Eyring 方程拟合关系  
Fig.3 Plot of chloroacetanilide herbicides fit by Eyring equation

将酰胺类除草剂的二级速率常数代入 Eyring 方程(图 3),得到除草剂与 L-半胱氨酸反应的活化熵与活化焓(表 3)。结果表明,酰胺类除草剂与 L-半胱氨酸的反应为焓控反应,尤其是反应速率较快的甲草胺、乙草胺、丁草胺,其焓变贡献超过 95%。统计分析发现,酰胺类除草剂的反

应速率 $k_{L-cysteine}$ 与 $\Delta H$ 没有明显的线性相关,但反应速率与 $\Delta S$ 呈现良好的线性相关,其线性方程为 $\Delta S = 11.57k_{L-cysteine} - 91.79$  ( $R^2=0.95, P=0.022$ )。结果表明酰胺类除草剂与 L-半胱氨酸反应速率的差异是由反应熵变控制的。

表3 酰胺类除草剂和 L-半胱氨酸反应的活化能参数  
Table 3 Calculated activation barriers for reactions of chloroacetanilide herbicides with L-cysteine

除草剂	$\Delta H$ (kJ/mol)	$\Delta S$ [J/(mol·K)]	$\Delta G^\ddagger$ (kJ/mol)	焓变贡献(%)
甲草胺	78.37±8.33	-7.34±1.43	80.56±7.89	99.17±19.98
乙草胺	81.03±5.45	-9.77±0.94	83.94±5.17	97.30±12.48
S-异丙甲草胺	61.35±10.21	-69.55±1.75	82.09±9.69	77.54±21.15
丁草胺	78.07±6.89	-12.88±1.19	81.91±6.54	96.59±16.11

注:活化吉布斯自由能变 $\Delta G^\ddagger$ 是在298.15K条件下计算出的焓变贡献,通过公式 $\Delta H/\Delta G^\ddagger$ 计算得出

2.4 酰胺类除草剂与 L-半胱氨酸的反应机制  
化合物的亲电常数( $\omega$ ),用来表征化合物接受电子的能力<sup>[21]</sup>。4 种酰胺除草剂的亲电常数分别为 1.52(甲草胺)<sup>[6]</sup>>1.49(乙草胺)<sup>[6]</sup>>1.45(丁草胺)<sup>[6]</sup>>1.29(S-异丙甲草胺)<sup>[6]</sup>,这与酰胺类除草剂反

应速率的变化顺序一致,并且酰胺类除草剂的  $k_{L\text{-cysteine}}$  与亲电常数  $\omega$  呈现良好的线性相关 ( $k_{L\text{-cysteine}} = 24.02\omega - 28.77$ ,  $R^2=0.96$ ,  $P=0.02$ ). 联合反应动力学分析、反应产物鉴定及亲电常数分析,证实了酰胺类除草剂与 L-半胱氨酸的反应为双分子亲核取代的脱氯反应(反应机制如图 4 所示),反应速率随除草剂分子的亲电活性的增加而增大。

酰胺类除草剂与 L-半胱氨酸反应的熵变很好地解释了除草剂间反应速率的差异性,反应熵变的大小主要与除草剂分子的立体结构相关.与甲草胺相比,丁草胺降解速率小,可归因于其烷氧基取代基的链长较长,N原子上支链的空间位阻较大,妨碍了 L-半胱氨酸的亲核进攻,因此不利

于反应的进行.同样,S-异丙甲草胺的醚键取代基链长比乙草胺长,还含有支链,造成的空间位阻较大,降解速率小于乙草胺.甲草胺与乙草胺互为同分异构体,甲草胺分子中烷氧基取代基空间位阻较小,但芳环上取代基团较大,它的降解速率略大,显示芳环取代基对除草剂的降解速率影响不大.丁草胺与 S-异丙甲草胺相比,其芳环取代基团大,烷氧基的取代基团链长较长,但不具有后者在烷氧基上支链结构,故丁草胺的降解速率远远大于 S-异丙甲草胺,进一步证实支链结构的影响.由此可见,酰胺类除草剂的降解能力受分子中烷氧基取代基的链长及支链结构的影响较大,芳环上的取代基团对其影响较小。

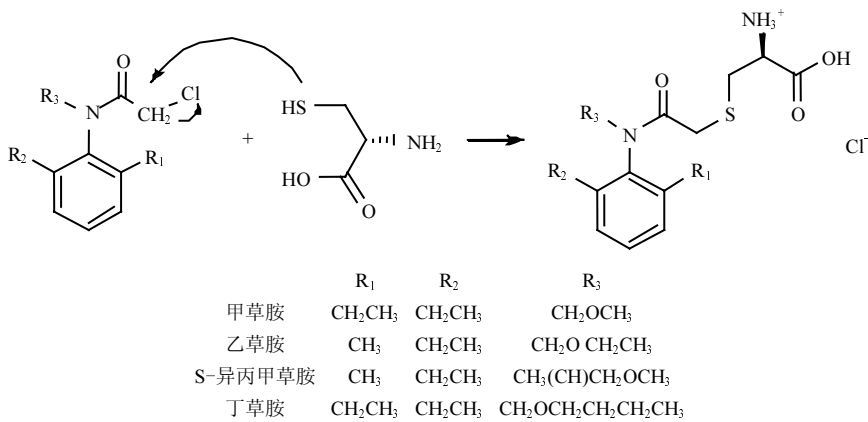


图 4 酰胺类除草剂与 L-半胱氨酸反应示意

Fig.4 Nucleophilic transformation reaction between chloroacetanilide herbicides and L-cysteine

### 3 结论

3.1 酰胺类除草剂与 L-半胱氨酸在生理条件下的反应为双分子亲核取代脱氯反应且酰胺类除草剂的亲电活性越大反应速率越快.与其土壤和高效降解菌的降解速率大小一致。

3.2 熵变决定了酰胺类除草剂降解速率间的差异,且熵变越小除草剂的降解速率越小。

3.3 在不同结构的酰胺类除草剂中,酰胺类除草剂 N 原子上烷氧基取代基的支链结构及链长对其降解能力的影响较大,而芳环取代基的影响较小。

### 参考文献:

- [1] Fahey R C, Hunt J S, Windham G C. On the cysteine and cystine content of proteins differences between intracellular and extracellular proteins [J]. Journal of Molecular Evolution, 1977,10(2):155-160.
- [2] Stout J, Vos D D, Vergauwen B, et al. Glutathione biosynthesis in bacteria by bifunctional GshF is driven by a modular structure featuring a novel hybrid ATP-grasp fold [J]. Journal of Molecular Biology, 2012, 416(4):486-494.
- [3] 贾存江,王英燕,赵丽丽. L-半胱氨酸的生产方法及应用进展 [J]. 齐鲁药事, 2007, 126(19):553-555.
- [4] Zablutowicz R M, Hoagland R E, Locke M A, et al. Glutathione-S-Transferase activity and metabolism of glutathione conjugates by rhizosphere bacteria [J]. Applied and

- Environmental Microbiology, 1995,61(3):1054-1060.
- [5] Feng P C C. Soil Transformation of acetochlor via glutathione conjugate [J]. Pesticide Biochemistry and Physiology, 1991,40(2): 136-142.
- [6] Bian H T, Chen J W, Cai X Y, et al. Dechlorination of chloroacetanilide herbicides by plant growth regulator sodium bisulfite [J]. Water Research, 2009,43(14):3566-3574.
- [7] Loch A R, Lippa K A, Carlson D L, et al. Nucleophilic aliphatic substitution reactions of propachlor, alachlor and metolachlor with bisulfide ( $\text{HS}^-$ ) and polysulfides ( $\text{S}_n^{2-}$ ) [J]. Environmental Science and Technology, 2002,36(19):4065-4073.
- [8] Gan J Y, Wang Q Q, Yates S R, et al. Dechlorination of chloroacetanilide herbicides by thiosulfate salts [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, USA, 2002,99(8):5189-5194.
- [9] 郑和辉,叶常明.乙草胺和丁草胺的水解及其动力学 [J]. 环境化学, 2001,20(2):168-171.
- [10] Thurman E M, Goolsby D A, Aga D S, et al. Occurrence of alachlor and its sulfonated metabolite in rivers and reservoirs of the midwestern U.S. [J]. Environmental Science and Technology, 1996,30(2):569-574.
- [11] Liu J, Brazier-Hicks M, Edwards R. A kinetic model for the metabolism of the herbicide safener fenclorim in arabidopsis thaliana [J]. Biophysical Chemistry, 2009,143(1/2):85-94.
- [12] Hick B M, Evans K M, Cunningham O D, et al. Catabolism of glutathione conjugates in arabidopsis thaliana [J]. The Journal of Biological Chemistry, 2008,283(30):21102-21112.
- [13] Eckermann C, Matthes B, Nimt M, et al. Covalent binding of chloroacetamide herbicides to the active site cysteine of plant type III polyketide synthases [J]. Phytochemistry, 2003,64(6): 1045-1054.
- [14] Iriti M, Castorina G, Picchi V, et al. Acute exposure of the aquatic macrophyte callitriche obtusangula to the herbicide oxadiazon: The protective role of *N*-acetylcysteine [J]. Chemosphere, 2009, 74(9):1231-1237.
- [15] Anderson M E, Meister A. Marked increase of cysteine levels in many regions of the brain after administration of 2-oxothiazolidine-4-carboxylate [J]. FASEB Journal, 1989, 3(5): 1632-1636.
- [16] Stipanuk M H, Dominy Jr J E, Lee J, et al. Mammalian cysteine metabolism: new insights into regulation of cysteine metabolism [J]. Journal of Nutrition, 2006, 136(6): 1652-1659.
- [17] Ozkan Y, Ozkan E, Simsek B. Plasma total homocysteine and cysteine levels as cardiovascular risk factors in coronary heart disease [J]. International Journal of Cardiology, 2002, 82(3): 269-277.
- [18] Cai X Y, Niu L L, Zhang Y, et al. Discriminating multiple impacts of biogas residues amendment in selectively decontaminating chloroacetanilide herbicides. Journal Agricultural and Food Chemistry, 2011, 59(20): 11177-11185.
- [19] Zhang J, Zheng J W, Liang B, et al. Biodegradation of chloroacetamide herbicides by *Paracoccus* sp. FLY-8 in vitro. Journal Agricultural and Food Chemistry, 2011, 59(9): 4614-4621.
- [20] Cai X Y, Sheng G Y, Liu W P. Degradation and detoxification of acetochlor in soils treated by organic and thiosulfate amendments [J]. Chemosphere, 2007, 66(2): 286-292.
- [21] Parr R G, Szentpaly L V, Liu S B. Electrophilicity index [J]. Journal of the American Chemical Society, 1999, 121(9): 1922-1924.

**作者简介:** 李 昂(1987-),女,吉林省吉林市人,大连理工大学环境学院硕士研究生,主要从事环境污染化学研究.发表论文 1 篇.

## 成功典范能否推广开来?

“25年前,人类面临的最大挑战之一——保护地球生命免受有害太阳紫外线辐射的臭氧层逐渐变薄——促使全球携手应对,这可能是迄今在环境问题上进行全球合作的最佳实例。《关于消耗臭氧层物质的蒙特利尔议定书》不仅成功实现了近期目标,而且提供了实质性经验教训,启发人们应对其他全球性挑战,将其变成共同进步的机遇。”在2012年9月16日国际保护臭氧层日,联合国秘书长潘基文在致辞中这样说道。

今年是《蒙特利尔议定书》缔结25周年,今年国际保护臭氧层日的主题是“为子孙后代保护大气层”。 “如果某一天,后人回顾起我们所生活的时代,他们可能会思考:我们曾经开展的哪些环保行动对可持续发展产生了最重要的影响,或者说收获了最广泛的成效?” 臭氧秘书处执行秘书马可·冈萨雷斯说,“虽然我们只能猜测,但保护臭氧层行动一定会成为他们认可的行动之一。”