

进展评述

新型有机污染物研究进展

王亚韡 王宝盛(Wang Thanh) 傅建捷 阮挺 曲广波 汪畅 曾力希 刘倩 袁博 江桂斌*

(环境化学与生态毒理学国家重点实验室 中国科学院生态环境研究中心 北京 100085)

摘要 新型有机污染物的研究是目前国际上环境化学研究的热点领域,其所引起的环境污染和人体健康问题也是我国环境健康研究的重要组成部分。随着国际斯德哥尔摩公约履约活动的不断深入,我国正面临着履行公约以及削减与控制持久性有机污染物的巨大挑战。本文总结了笔者课题组近几年在新型有机污染物研究方面的进展,讨论了本领域学科前沿和履约工作的科学需求。

关键词 新型有机污染物 环境行为

Recent Research Progresses of Emerging Organic Pollutants

Wang Yawei, Wang Thanh, Fu Jianji, Ruan Ting, Qu Guangbo, Wang Chang, Zeng Lixi,
Liu Qian, Yuan Bo, Jiang Guibin*(State Key Laboratory of Environmental Chemistry and Ecotoxicology, Research Center for
Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085)

Abstract The study on the analytical methods, environmental fate, risk assessment and human beings exposure of the emerging chemicals are the hotspot in the environmental research in recent years. With the process of the work by persistent organic pollutants review committee of Stockholm Convention, our country is facing the great challenge of persistent organic pollutants reduction/control and the SC implementation. In this paper, we'll review the recent progresses of emerging chemicals by our research group.

Keywords Emerging chemicals, Environmental behavior

持久性有机污染物(Persistent organic pollutants, POPs) 由于其在环境介质中的持久性、生物富集性、长距离迁移能力、对区域和全球环境的不利影响以及毒性作用而受到广泛关注。对于其分析方法、环境行为、毒性及生态风险的研究成为近十年环境科学领域研究的一个重要热点问题。

《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》(以下简称公约) 是国际政府间组织鉴于 POPs 可能对自然环境和人类社会产生严重影响,以削减和限制特定 POPs 的生产和使用为目的的一项国际环境公约。2001 年 5 月,包括中国在内的 100 多个国家和地区的政府组织共同签署了该法律公约。目前在 POPs 受控名单中已经包括杀虫剂、化工产品以及副产物等在内的 22 类物质。与此同时,公约还致力于关注和讨论其他同样具有 POPs 性质和环境生物行为的有机化合物的管理和控制工作。作为一个开放式的公约,任何一个缔约方均可向公约秘书处提交旨在将某一化学品列入公约附件 A、B 和/或 C 的提案。目前正在接受公约秘书处审核的物质包括短链氯化石蜡(Short chain chlorinated paraffins, SCCPs)、六溴环十二烷(hexabromocyclododecane, HBCDs)、六氯丁二烯(Hexachlorobutadiene, HCBd)、五氯苯酚及其盐类和酯类(pentachlorophenol and its salts and esters, PCPs)、多氯萘(Polychlorinated

本文系第一作者(2010 年中国化学会青年化学奖获得者) 应本刊编辑部之邀而撰写

* 联系人, 中国科学院院士, E-mail: gbjiang@rcees.ac.cn

中国科学院知识创新重要方向项目(KZCX2-YW-QN409)、国家自然科学基金项目(21177149, 20890111) 和环境保护部公益性行业科研专项(201009026) 资助

2012-11-03 收稿 2012-11-16 接受

naphthalenes, PCNs)^[1]。国际化学文摘网站公布的数据显示,目前市售化合物种类多达 840 多万种,直接受到管制的就有 24 多万种,而仅有约 3% 的化合物具有充分的毒理学实验数据。这些化合物,特别是具有一定的生产和使用量的化合物,在特定的使用过程中存在着向环境释放的途径而成为环境污染物。

目前,环境科学领域对于 POPs 特别是新型有机污染物的研究工作主要集中于两部分,第一部分是公约名单 POPs 和正在接受公约 POPs 审查委员会审查的 POPs 候选物质的研究,另一部分是对新型有机污染物在实际环境介质中的鉴别和分析,特别是那些具有潜在 POPs 特性的物质。

我国作为公约缔约国,目前正面临着 POPs 履约的巨大挑战。在新型有机污染物的研究方面,起始阶段落后于国际上的研究。但是在最近几年,我国环境工作者在新型有机污染物特别是新增 POPs 的分析方法学、环境行为、生态毒理以及环境风险方面进行了卓有成效的研究,并积累了一定的关键数据和研究基础,为我国在开展履约活动方面提供了数据基础和技术支持^[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环境分析与毒理研究组在过去 10 年中,针对我国关于新型有机污染物的污染特点及所面临的履约需求和国家目标,深入开展了关于新型有机污染物,例如,多溴联苯醚(Polybrominated diphenyl ethers, PBDEs)、全氟化合物(Perfluorinated compounds, PFCs)、HBCDs、SCCPs 的分析方法、典型地区污染特征及时间变化趋势、生物富集/放大、长距离迁移、毒性及毒理学效应、生态风险评价及人体健康评估等方面的研究。其中,在环境介质中未知新型有机物的鉴别与发现方面受到了广泛关注,陆续在我国典型地区环境样品中发现了新型溴代阻燃剂、全氟碘烷、四溴双酚 A 二乙烯基醚以及光稳定剂的存在。所获得的研究成果为促进我国新型有机污染物分析方法体系的建立、评估我国典型区域新型有机污染物的污染现状、污染特征及环境效应以及为我国履约谈判提供科学依据和技术支持等方面作出了重要贡献。

本文对笔者课题组以上的研究工作及其他相关新型有机污染物的最新研究进展进行了综述,为相关人员开展此方面的研究提供参考。

1 新型有机污染物分析方法学

我国是化学品的生产和使用大国,这些产品经各种途径不断排放到自然环境介质中,因排放量、暴露剂量的增加而造成的环境问题日益受到关注。这些污染物特别是新型污染物在环境介质中存在着种类繁多、理化性质各异、环境影响因素复杂等特点。因此,发展快速灵敏高效的定量分析方法以及简单快速的样品前处理技术就显得尤为重要。

1.1 多溴联苯醚的分析方法研究

作为全球用量最大的添加型溴系阻燃剂, PBDEs 被大量地用于建材、纺织、电子电气等行业中。根据溴代水平的不同, PBDEs 共有 3 类商品化产品:商用五溴、八溴和十溴联苯醚。其中商用五溴和八溴联苯醚已于 2009 年在公约第四次缔约方大会被批准列入附件 A 而禁止生产和使用。

根据溴取代个数的不同, PBDEs 从一溴到十溴代共有 209 个单体^[3,4]。一般情况下, PBDEs 在环境介质中处于痕量或超痕量水平,由于其单体众多,不同环境基质可对其准确定量造成干扰,所以在研究多环境介质 PBDEs 的环境行为及迁移转化时,需建立不同的样品前处理及仪器定量分析方法。

基于二噁英和多氯联苯(PCBs)的样品前处理方法及仪器分析技术,参考美国 EPA1614 方法,我们建立了同位素稀释-高分辨气相色谱-高分辨质谱法测定多环境介质中 PBDEs 的方法。样品先经浓硫酸去除大部分的基质干扰,再采用酸性硅胶柱、酸性氧化铝柱和硝酸银硅胶柱做进一步的纯化,最后浓缩至进样小瓶并添加内标进行分析。利用标准参考物质 WMF-01 对所建立的方法进行验证,结果表明,分析结果与标准参考值非常接近。同时,对不同基质中的 PBDEs 分析进行了对比,测定偏差都在 EPA1614 规定的范围。应用建立的方法多次参加了国际比对实验。在 2004 年参加的 NIST 组织的国际比对中,我们的得分位于 2 倍的 Z-Score 范围内,尤其是 PBDEs 含量比较低的样品 SRM 1941b,检出值基本与考核结果的中值完全吻合。2005 年参加了 QUASIMEME 组织的国际考核实验,测定数据数量和准确性都列首位。

二噁英、PCBs 和 PBDEs 是最近几年受到广泛关注的 3 类 POPs 物质,而它们结构的相似性使得同时分析这 3 类物质成为可能。我们发现,通过硝酸银硅胶柱可将萃取液中的 PBDEs 与 PCBs 和二噁英分离,进一步用弗罗里土柱可将 PCBs 和二噁英进行分离,通过以上两次分离消除了不同化合物相互之间的干扰,从而建立了环境样品一次提取同时分析 PBDEs、PCBs 和二噁英的样品前处理方法。利用改进的方法对标准参考物质 WMF-01 中的 PBDEs、PCBs 和二噁英进行了分析,结果表明,实验分析值和标准参考值基本吻合,所有化合物的误差都在允许范围之内,回收率满足美国 EPA 标准方法的要求。以上方法大大缩短了分别测定环境样品中这 3 类物质的分析周期,并降低了原料消耗和人力消耗^[5,6]。

污水处理厂的活性污泥可以富集大量污染物^[7],对活性污泥中 PBDEs 的研究有助于更好地认识我国居民生活环境中 PBDEs 的暴露情况、环境中的赋存现状、行为及转化等。我们采用两根多层复合硅胶柱进行样品净化,结合酸性硅胶柱和凝胶渗透色谱(GPC),有效地去除了活性污泥样品在测定 PBDEs 时的杂质干扰,利用高分辨气相色谱-高分辨质谱,建立了活性污泥中 PBDEs 的定量分析方法^[8],并研究了全国污水处理厂活性污泥中 PBDEs 的赋存现状及污染特征。结果表明, Σ_{13} PBDEs(BDE-209 除外)的浓度范围在 6.2 ~ 57.0 ng/g (干重)之间。BDE-209 浓度范围在未检出到 1109 ng/g (干重)之间,成分分析发现,BDE-209 占有单体浓度总和的 55.2%。和文献报道相对比,我国活性污泥中 PBDEs 的浓度处于较低水平^[9]。

PBDEs 单体众多,同时受到仪器灵敏度和标准品缺乏的限制,导致在定性定量分析 PBDEs 时只能识别有限的一些单体。而具有预测功能的模型可以帮助研究工作者去识别那些目前还无法通过仪器定性的 PBDEs 单体。我们利用 CODESSA 软件中的启发式方法,通过量化计算,共获得了 209 个 PBDEs 单体的 445 个结构参数。利用 126 个 PBDEs 单体在 7 个不同固定相(DB-1, DB-5, HT-5, DB-17, DB-XLB, HT-8, CP-Sil 19)上的保留值,建立了关于色谱保留值和定量结构之间的回归模型,并利用所建立的模型构建了所有 PBDEs 单体在 7 个不同固定相上的保留时间数据库。统计结果表明,相对于其他固定相,利用 DB-XLB 柱子进行定量分析,不但具有最少的重叠峰个数,而且可以缩短分析时间^[10]。所构建的 PBDEs 色谱保留时间数据库,为其他研究工作,如 BDE-209 降解机理的研究,提供了指导性数据^[11]。在仪器技术方面,我们利用大体积进样技术(Large volume injection, LVI),结合气相色谱-质谱仪,对测定环境介质中二噁英类化合物的方法进行了研究,同时与传统分流/不分流进样技术进行了对比。结果表明,在不影响色谱分离度的同时,LVI 技术可大幅度提高仪器分析的灵敏度^[12]。

环境分析测试技术的快速发展为环境样品中污染物的分析提供了有效的技术手段。我们对近几年常用的 3 种样品萃取技术:索氏萃取(SE)、加速溶剂萃取(ASE)和微波辅助萃取(MAE)在测定土壤和鱼肉中 PCBs 和 PBDEs 进行了萃取效果的比较和评价。结果表明,在高温高压的萃取条件下,ASE 和 MAE 的萃取效果要优于传统方法(SE)的萃取效果,且大大减少了萃取时间和萃取溶剂量。但是,MAE 与 ASE(或者 SE)在萃取 PBDEs 时的差异表明 MAE 萃取条件需要根据基质特性和目标分析物进行合理优化,以避免高溴代单体可能的热降解^[13]。

1.2 石墨烯材料在环境样品前处理中的应用

石墨烯是一种全部由碳原子六元环构成的二维纳米材料。由于其优异的物化性质,在环境领域表现出了巨大的应用潜力。首先,石墨烯具有超大的比表面积,理论上具有超大的吸附容量;其次,石墨烯是由碳原子六元环构成的,其 π 电子共轭体系和疏水表面非常适合于环境中芳香类物质和非极性污染物的吸附与萃取;再次,石墨烯具有良好的化学稳定性,可应用于各种溶剂条件和各类环境样品;最后,石墨烯的制备方法多样,目前已经可以用廉价的石墨通过简单的化学方法来制备大批量的石墨烯,因此非常有利于石墨烯的广泛应用^[14]。

我们首次系统地阐述了石墨烯在固相萃取(SPE)中的应用潜力。针对目前环境分析对样品前处理新技术的需求,制备了石墨烯 SPE 小柱,并成功将其用于环境水样中氯酚类污染物的萃取。通过对萃取和分析条件的优化,得到了满意的分析结果(检测限 0.1 ~ 0.4 ng/mL,日内重现性 2.2% ~ 7.7%)。与其他常见的 SPE 吸附材料如 C18、石墨化炭、碳纳米管等相比,在同等吸附剂用量的情况下,石墨烯得到了最佳的回收率。该方法已成功地应用于实际环境水样中氯酚的分析^[15]。

在此基础上,进一步合成了石墨烯和氧化石墨烯修饰的硅胶填料。将石墨烯固载在硅胶上以后,可以克服单独使用石墨烯可能带来的填料流失、堵塞等问题,并且可以应用于更广泛的分析物的萃取。结果表明,非极性的石墨烯修饰硅胶是一种优异的反相 SPE 填料,在环境水样中的氯酚类污染物分析中表现出了优越的萃取效果;而极性的氧化石墨烯修饰硅胶则是一种优良的正相 SPE 填料,在从正己烷溶液中萃取羟基化 PBDEs 时表现出了优异的萃取效率。与常规的反相或正相 SPE 填料相比,石墨烯或氧化石墨烯修饰硅胶都具有更好或相当的萃取性能。特别是,我们还发现石墨烯修饰硅胶对于生物分子如蛋白质和多肽也具有优异的萃取效果,可用于基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱(MALDI-TOF MS)样品的高效富集和除盐^[16]。

针对固体环境样品,我们首次开发了基于石墨烯的固相基质分散方法用于固体环境样品中 PBDEs 及其羟基和甲氧基同系物的分析。研究发现,将石墨烯和样品充分研磨后可以使固体样品得到充分分散,从而有利于目标分析物的洗脱和干扰物质的去除。与其他吸附材料(C18、弗洛里土、碳纳米管)及萃取技术(SE、ASE)相比,基于石墨烯的固相基质分散能够实现更好的回收率、更短的萃取时间和更少的有机溶剂用量^[17~20]。

1.3 其他新型有机物分析方法学研究

作为 PBDEs 的衍生物和代谢产物,甲氧基化 PBDEs(MeO-PBDEs)和羟基化 PBDEs(OH-PBDEs)在最近几年受到了广泛的关注,已经在许多介质包括水、生物、甚至人体样品中被发现^[21~23]。我们选择酸性硅胶对样品进行前处理净化,利用 5% 水去活的中性硅胶用于同时分离样品中 PBDEs、MeO-PBDEs 和 OH-PBDEs,最终建立了测定多环境介质中 PBDEs、MeO-PBDEs 和 OH-PBDEs 的样品前处理技术;利用 GC-MS 分析 10 种 PBDEs 单体和 9 种 MeO-PBDEs,利用 LC-MS 分析 10 种 OH-PBDEs。通过对 6 种不同的环境样品进行加标分析表明,所建立的方法具有较好的回收率和重现性,对不同的单体均达到了较高的选择性和灵敏度^[24]。

作为一种添加型的溴代阻燃剂,HBCDs 是全球生产和使用量第三大溴代阻燃剂产品^[25]。但由于其存在 PBT(持久性、生物富集性和毒性)特征,已经被公约列为 POPs 候选物质。三-(2,3-二溴丙基)异氰尿酸酯(Tris(2,3-dibromopropyl)isocyanurate,TBC)是一种热稳定性高、粘性低、不易褪色、不易腐蚀的新型添加型溴代阻燃剂。我们通过模型计算表明,该物质的辛醇/水分配系数($\log K_{ow}$)为 7.37,表明其可以在沉积物中富集并且具有很强的生物蓄积效应。我们在针对 LC-MS 的参数优化过程中发现,TBC 的液相-大气压电离及碰撞诱导裂解行为与文献报道的 HBCDs 的相关方法学类似,这表明利用同样的仪器分析技术可对这两种物质同时进行分析。通过对比不同电离源的质谱,我们建立了利用大气压化学电离-液相色谱-串联质谱(APCI-LC-MS/MS)同时检测 TBC 和 3 种 HBCDs 的非对映体的仪器分析方法,在 20min 内利用甲醇/乙腈/水组成的流动相完成了 4 种化合物的基线分离。与以前单独测定 TBC 和 HBCD 的方法相比,简化了样品前处理和仪器分析的过程^[26]。

依据实验室关于有机污染物定量方法研究的成果,结合国内外相关研究的发展和改进,我们负责编著了《色谱在环境分析中的应用》^[27],由科学出版社于 2007 年出版;负责撰写了专著《环境化学学科前沿与展望》第二篇〈多种环境介质中新型有机污染物的分析方法〉,并由科学出版社于 2011 年出版^[28]。

2 环境介质中新型有机污染物的鉴别与测定

和公约第一批 POP(“肮脏的一打”)物质不同,2009 年公约新增的 POPs 物质大部分属于正在进行生产和使用的物质。随着这些物质被限制或禁止生产和使用,其他各种替代产品被开发出来而得以使用。这些替代产品往往和被替代物具有相似的分子结构和物理/化学性质,因而也可能同样具有类似于 POPs 物质的环境迁移转化行为。因此,对于这一类物质的环境鉴别和环境行为研究已成为目前环境科学研究领域的一个热点问题^[29,30]。

2.1 环境介质中新型溴代阻燃剂三-(2,3-二溴丙基)异氰尿酸酯的鉴别与环境行为研究

卤代阻燃剂类物质由于其良好的阻燃性能和兼容性,近几十年以来被广泛地用于各种行业产品。

TBC 是一种新型的六溴代阻燃剂类物质,在聚丙烯、聚乙烯、聚苯乙烯等材料中加入 5 (wt) % ~ 10 (wt) % 的 TBC 即可实现良好的阻燃特性。自从 20 世纪 90 年代起,其作为一种阻燃剂替代产品在我国生产并广泛使用于玻璃钢、农用聚亚氨酯、不饱和聚酯以及合成纤维等工业领域。

如前所述,TBC 的大量使用以及潜在的生物富集性,表明其可能于生产和使用过程中泄露到环境中而成为一种新型有机污染物。针对 TBC 的物理/化学性质,我们首先开发了应用于水、底泥、土壤和生物样品的前处理流程。对于水样,采用固相萃取富集的样品前处理技术;而针对于土壤、底泥和生物样品,均可采用加速溶剂萃取和多层复合硅胶层进行分离的净化方法。然后,利用所建立的方法对我国某典型区域的环境样品进行了检测。分析结果表明,TBC 在河水、表层底泥、土壤、蚯蚓和鲤鱼样品中均有检出,在底泥中的研究表明 TBC 易于被环境有机介质所吸附。其在土壤和蚯蚓中的浓度随距离的下降趋势表明该化合物可以通过大气沉降进行区域传输。TBC 在鲤鱼样品不同组织/器官中的差异性分布和富集显示出该化合物具有较高的生物富集能力 (BAF = 4700)。定量结构-性质相关 (QSPR) 模型结果显示,TBC 在物化性质 (K_{oa} 和 K_{aw}) 和环境迁移行为上与以往广泛研究的脂肪族和芳香族溴代阻燃剂类物质具有较大差异。该研究系首次对环境介质中发现 TBC 的存在,并且通过 QSPR 技术证明了其为潜在的持久性有机污染物^[31]。

我们利用神经毒性效应引导方法,对其在环境污染物识别方面的应用进行了探讨。在生物筛选方面,建立了大鼠小脑颗粒神经元细胞 (CGNs) 的原代培养方法,通过 CGNs 模型对毒物或样品进行毒性评价。同时在化学分析方面,建立了土壤和底泥样品的提取和前处理方法。并对上述用于研究 TBC 环境行为的样品进行了神经毒性的评价,进而特异性地识别环境样品中神经毒性化合物。结果表明,以阳性对照百草枯的毒性当量计算,其在工厂排污口附近的毒性当量约为 5.7 $\mu\text{mol PEQ/g}$,同时排除了 PBDEs 和 HBCDs 是提取物中主要贡献污染物的可能。利用仪器分析确定 TBC 是化工厂排污口下游附近底泥中的主要效应污染物。此外,利用 HPLC 半制备技术从农田土壤中分离出了未知的神经毒物,对该化合物的结构进一步鉴定并通过 LC/MS/MS 定量表明,四溴双酚 A 双丙烯基醚 (TBBPA DAE) 是该地区环境中的主要神经毒物。通过底泥中该物质的浓度空间分布推测该地区 TBBPA DAE 主要来源于溴代阻燃剂生产工厂的释放^[32]。

同时,我们也研究了城市-农村边界区域-典型的污水灌溉农田土壤中 TBC 与 HBCDs 的分布,以阐明污水灌溉所带来的潜在性污染。结果表明,在所有土壤样品中均可检出 HBCDs,其中 2011 年的样品中 HBCDs 的浓度为 2010 年浓度的 3 ~ 8 倍。对于 TBC 而言,在 2010 年的土壤样品中,仅有 3 个样品可检出 TBC,而 2011 年的样品则可全部检出。和我们关于 PBDEs、PCBs 的研究对比表明,污水灌溉似乎不是土壤中 HBCDs 和 TBC 的主要源。这些结果说明,在该地区短时间内存在 HBCDs 和 TBC 典型的释放源,可能与该地区快速城市化的进程有关^[33]。

对环渤海地区 9 个城市 11 种不同的软体动物研究表明,超过 75% 的样品中均可检出 TBC,这也是首次在我国点源污染源以外的环境介质中检出该溴代阻燃剂,说明了该物质在我国环境中的普遍存在。数据分析表明,TBC 浓度与软体动物的营养级呈反比,证明该物质在该地区所选取的软体动物食物链存在生物稀释效应,主成分分析表明牡蛎可以作为环渤海地区 TBC 的生物指示物^[34]。毒理学实验表明鱼鳃可能是 TBC 在鱼体内作用的靶器官^[35]。

2.2 环境介质中全氟碘烷类化合物的鉴别与环境行为研究

PFCs 的长距离迁移及其来源问题已受到国际社会各方面的广泛关注^[36]。全氟碘烷类化合物 (Polyfluorinated iodine alkanes, PFIs) 为一类由偶数碳原子 (通常为 $C_4 \sim C_{12}$) 构成的直链疏水性化合物,其中碳骨架上氢原子多被氟原子取代,分子末端通常被 1 ~ 2 个碘原子取代^[37, 38]。PFIs 通常由五氟化碘和氟化乙烯通过调聚反应生成,是氟工业中调聚氟化法生产各类氟化产品的中间体和产物,常用于生产全氟醇、全氟烯烃、全氟烷烃丙烯酸酯单体等重要的工业产品。自 2002 年起,电解氟化法在部分国家被停止使用,调聚氟化法已成为氟化工业生产的一个重要方法,PFIs 的产量也随之大幅上升。我们以调聚氟化工艺流程中 PFIs 为研究对象,分别考察了热脱附-气相色谱/高分辨质谱系统 (TD-GC/HRMS) 和顶空固相微萃取-气相色谱/低分辨质谱系统 (HS-SPME-GC/LRMS) 在大气介质和土壤介质中 PFIs 测

定方法上的运用。通过对前处理流程中重要参数的优化,该方法能够实现对具有宽泛蒸气压值范围(0.07~20.4Torr)的多种 PFIs 的同时分析;并首次在实际环境介质中检出 2 种全氟单碘烷类化合物(FIAs) PFHxI 和 PFOI 和 3 种全氟调聚碘烷类化合物(FTIs) PFOHI、PFDeHI 和 PFDoHI,其浓度范围为 10.8~85.0pg/L。对于土壤样品,我们基于顶空固相微萃取-气相色谱/低分辨质谱联用建立了土壤介质中的 PFIs 的定量分析方法。通过对萃取纤维种类、溶液酸度和离子强度、有机相浓度、萃取温度、萃取时间和土壤吸附动力学参数等前处理过程重要参数的优化,实现了对多种 PFIs 的同时分析。该方法具有灵敏度高和前处理过程简便的特点,能够为 PFIs 的后续环境行为研究提供有效的技术支持。利用所建立的仪器分析方法及样品前处理技术,首次从山东省济南市某典型污染区域的实际环境样品中鉴别出一类新型的 PFIs,包括 4 种 FIAs 和 3 种 FTIs。分析结果表明,在所采集的大气样品中,FIAs 的浓度范围为 $1.41 \sim 3.08 \times 10^4$ pg/L,FTIs 的浓度范围为 $1.39 \sim 1.32 \times 10^4$ pg/L。土壤样品中 PFIs 的浓度范围为 16.6~499pg/g。由于 PFIs 具有较高的挥发性(0.095~20.4Torr),能够在生产及使用过程中释放进入大气介质中并通过大气运动进行传输,对于 PFIs 的环境行为的研究,可更好地理解 PFCs 的全球分布和循环机理^[39,40]。

我们结合 E-SCREEN、MVLN 阵列实验和雌激素响应基因的表达 3 种离体实验全面研究了 PFIs 的雌激素效应。结果发现,全氟碘烷具有光敏感、易挥发、有一定毒性及雌激素效应等特点,能够诱导 MCF-7 细胞增殖。细胞增殖实验表明,细胞对 E2 有良好的响应,细胞增殖和碳链长度有关,6 碳 > 8 碳 > 4 碳,且和碘取代数目有关,两端碘取代化合物的细胞增殖强于一端碘取代化合物的。全氟碘烷可以诱导雌激素调控基因表达水平的变化,其中 PS2 和 EGR3 作为明显的生物标志物表达水平与雌二醇类似;而全氟调聚碘烷和全氟辛酸及盐(PFOA)等结构类似化合物对基因的诱导无明显影响^[41]。

2.3 污水处理厂污泥中新型苯并三唑类紫外线吸收剂的鉴别及环境行为研究

苯并三唑类紫外线吸收剂(Benzotriazole UV Stabilizer, BZTs)是塑料添加剂中非常重要的一类人工合成化合物,其作用是防止广谱紫外线 UV-A(320~400nm)和 UV-B(280~320nm)对塑料制品的致黄和降解作用。BZTs 因为较大的年生产量(454~4540 吨/年)以及在建筑材料、汽车塑料、工业蜡、薄膜和油漆等产品中的广泛使用而逐渐引起环境科学研究的广泛关注。

环境调研数据显示,UV-P、UV-326、UV-327 和 UV-328 等常用 BZTs 存在于美国、日本等发达国家的室内灰尘^[42]、污水处理厂污泥^[43]等多种环境介质中。环境行为学研究也显示出该类化合物能够通过水系迁移^[44],并能够在食物链中富集并放大。与此同时,毒理学数据也显示该类化合物具有一定的急性和重复剂量毒性效应^[45]。然而在目前,国内还没有关于此类化合物的环境污染和环境行为的研究报道。我们以全国 17 个地区生活污水处理厂的 60 个污泥样品为研究对象,通过样品前处理方法的建立、定量分析以及定量结构-性质关系模型的预测,揭示该类化合物的污染特征、污染水平、潜在污染源以及相应环境行为。结果表明,多种 BZTs(UV-P、UV-329、UV-234、UV-326、UV-328 等)在污泥样品中均具有较高含量的检出,并首次在多数样品中鉴别出 UV-234、UV-329 和 UV-350 3 种新型 BZTs 同系物。在浓度组成上,主要以 UV-234、UV-329 和 UV-326 为主,其含量比例与该类化合物的工业生产特征具有较好的一致性。其中,UV-234 在我国污水处理厂污泥样本中高含量的检出说明我国 BZTs 的污染特征与国外已知的同系物特征具有一定的差异性。

通过定量结构性质相关模型计算表明,多种 BZTs 均具有一定的厌氧代谢能力而生成一级代谢产物。然而,各目标化合物和大多数一级代谢产物均具有较长的半衰期(94.8~174d)和较强的迁移能力(>100km),说明该类化合物可能具有一定的环境持久性和长距离迁移能力^[46]。

3 短链氯化石蜡的分析方法及环境行为研究

氯化石蜡(CPs)是一组极端复杂的工业混合物,因其挥发性低、阻燃、电绝缘性好及价廉等优点,广泛用于金属加工润滑剂、密封剂、橡胶、油漆、塑料添加剂和纺织品的阻燃剂、皮革加工以及涂料涂层等,是生产中不可缺少的大吨位精细化工产品。但其潜在的 POPs 特性已引起了全世界的广泛关注,其中 SCCPs 是目前公约 POPs 候选物质^[47]。然而由于其复杂的组成和仪器分析方法的局限性,当前国际上

对它的环境行为及毒性研究十分有限。

我们首先对比了气相色谱-电子捕获检测器(GC-ECD)、气相色谱-低分辨电子捕获负化学离子质谱(GC-ECNI-LRMS)及气相色谱-电子轰击串联质谱(GC-EI-MS²) 3 种测定 SCCPs 的仪器分析方法的特点和局限性,并针对不同的环境介质建立了土壤样品和生物样品中 SCCPs 的样品前处理技术及分析测定方法,回收率和重现性良好,能够用于实际环境样品中 CPs 的研究^[48-49]。

污水处理厂的出水及活性污泥是许多污染物向环境二次排放的重要来源,我们利用所建立的方法系统研究了 SCCPs 在我国污水处理厂活性污泥的赋存情况。结果表明,在我国 13 个省/直辖市的 25 个城市收集的 52 个活性污泥样品中,均可检出 SCCPs 的存在。绝大多数污泥样品中 SCCPs 的同族体分布显示出相似的分配模式。C11 和 C17, C18 为主要的碳链和氯原子同族体,各同族体间浓度存在显著的线性相关。活性污泥中高浓度的 SCCPs 表明其普遍存在于我国居民的日常生活中^[50]。

我们收集了北京最大的污水处理厂—高碑店污水处理厂下游水体(北京高碑湖的湖水、沉积物和水生生物等)样品,以研究污水处理厂下游水体中 SCCPs 的分布及其随食物链的生物转移行为。沉积泥芯垂直浓度分布表明,ΣSCCPs 随深度的增加呈指数下降趋势,不同沉积层中特异性的同族体组分分布表明存在可能的原位微生物降解行为。在水生物种中发现 SCCPs 具有较高的生物富集因子,且随同族体分子中氯原子数的增加而增大。脂肪归一化浓度与营养级呈正相关性,表明 SCCPs 随食物链而发生生物放大^[51],但是在同样的食物链中,PBDEs 和 PCBs 却没有类似的生物放大现象。这说明不同的 POPs 在生物体内的转移存在很大的差异,并且外界环境如水温等对这些有机污染物在生物体内富集机制的影响也有所不同^[52]。

以上研究证明污水处理厂出水是周围环境介质中 SCCPs 的一个主要源。我们进一步研究了 SCCPs 在污水灌溉农田土壤中的浓度水平、空间和垂直分布。结果表明,ΣSCCPs 在所有采集的土壤中均有检出。成分分析表明该地区存在着明显的空间分布和特异性的同族体分布趋势。土芯垂直浓度分布表明,ΣSCCPs 浓度在耕作层以下呈指数下降趋势,并与土壤中总有机碳含量呈正向相关性。耕作层 SCCPs 的浓度要显著高于更深层土壤中 SCCPs 的浓度,说明污水灌溉可造成 SCCPs 在农田土壤中的富集^[53],这与我们在该地区对 PBDEs 与 PCBs 的研究结果相一致^[54]。同族体的垂直分布表明,低氯代短碳链的同族体具有更强的土壤渗透能力。

大气被认为是半挥发性有机污染物传输的重要介质,但是目前对于 SCCPs 的大气传输机制及气-固分配研究较少。我们利用大流量采样器在北京进行了分季节大气采样,对空气中 SCCPs 的污染水平、特征以及气-固分配进行了研究。结果表明,冬季大气中 SCCPs 的浓度为 1.9 ~ 33.0 ng/m³ 之间,而夏季的浓度则达到 112 ~ 332 ng/m³,显著高于欧洲地区大气中 SCCPs 的浓度^[55]。在夏季样品中,颗粒物相上 SCCPs 的浓度约占 6%,而冬季中则高达 67%^[56]。对比我们以前对北京大气的研究,SCCPs 的浓度要显著高于其他 POPs 如有机氯农药、PCBs、PBDEs 和二噁英的浓度^[57-59]。

软体动物常常被用来作为指示海洋环境污染状况的生物指示物。我们对 2009 年在环渤海地区 9 个采样点采集的 9 种双壳类和 2 种螺类软体动物中的 SCCPs 的污染状况进行了分析,并研究了影响 SCCPs 在软体动物体内生物富集的主要因素。结果表明,软体动物中 SCCPs 总浓度范围为 64.9 ~ 5510 ng/g(干重),其中平均氯元素质量分数 61.1%。C₁₀ 和 C₁₁ 的 SCCPs 单体含量最高,分别占总量的 29.7% 和 34.9%。6 和 7 个氯原子取代(C16, C17) 单体是最主要的氯取代单体。相对于其他软体动物,砂海螂(*Mya arenaria*)、白蛤(*Macrta veneriformis*) 和牡蛎(*Crassostrea talienwhanensis*) 表现出较高的 SCCPs 生物富集能力,表明这 3 类软体动物有可能成为指示该地区 SCCPs 污染状况的生物指示物。数据分析表明,SCCPs 含量和软体动物体内的脂肪含量呈显著线性正相关关系,而和生物营养级(Trophic Level, TL) 则显著负相关,说明 SCCPs 在这一区域内的软体动物中没有营养级放大的现象,该结果与该地区 PBDEs、PCBs 以及 OCPs 的研究结果相一致^[60-61]。

对于我国东海地区海洋底泥中 SCCPs 的空间分布及特征变化研究表明,在靠近海岸的底泥中,存在较高含量的 SCCPs,并且随着采样点向海洋深处的延伸,浓度呈逐渐下降趋势,说明该地区底泥中 SCCPs 的浓度受陆地排放源的直接影响。其中长江三角洲和杭州湾的最高浓度分别达到了 41.9 和

42.4 ng/g(干重)。底泥中 SCCPs 浓度与总有机碳含量(TOC)呈显著正相关($R^2 = 0.51$, $p < 0.05$)。以上研究结果表明,该地区 SCCPs 的浓度受海洋洋流、TOC、陆地输入以及大气沉降的共同作用。而 Σ SCCP 浓度在底泥泥芯中的垂直分布表明,从上到下,在 0 ~ 40 cm 之间,SCCPs 的浓度呈显著下降趋势,在更深层(41 ~ 56 cm)的泥芯中,其浓度又逐渐上升。此浓度趋势符合最近几年 SCCPs 在中国的使用以及向环境介质的排放呈快速增长的趋势,而更深层的浓度变化趋势可能与沉静速率和沉积通量有关。该结果同时说明,在厌氧条件下的海洋底泥中,SCCPs 可存在至少数十年,进而证明 SCCPs 具有较强的持久性。泥芯中 SCCPs 的浓度与 TOC 的含量呈正比,说明在该地区中 SCCPs 在底泥中的存在已趋于平衡^[62]。

作为公约 POPs 候选物质名单中的一类化合物,对我国典型区域 SCCPs 的污染现状和其环境行为进行研究,将有助于初步了解我国环境介质中 SCCPs 的赋存状况,并对 SCCPs 的持久性、生物富集/放大性有进一步的认识,为我国相应的履约谈判提供了重要的技术支持和科学数据。

4 全氟化合物的环境行为及毒理学研究

PFCs 是一类具有疏油疏水特性的有机化合物,被广泛地用于纺织、消防、食品包装、皮革、洗发香波等产品中^[63 ~ 65]。其中全氟辛基磺酸及其盐和全氟辛基磺酰氟于 2009 年在公约第四次缔约方大会上被正式列入 POPs 公约附件 B 限制其生产和使用。

我们从 2006 年开始对 PFCs 的分析方法、环境行为、毒性及毒理学以及职业人群暴露和生态风险进行研究,并取得了一系列的研究成果。

对我国 8 省市人体血液中 PFCs 的含量、特征与同类物分布进行的较为系统的研究发现,我国部分地区人体血液具有明显不同于世界其他国家的含量特征与同类物分布,其中全氟辛基磺酸盐(PFOS)含量明显高于其他国家。PFCs 含量未表现出年龄差异,但表现出一定的性别差异,男性的 PFOS 和全氟己基磺酸盐(PFHxS)高于女性,而全氟十一烷酸(PFUnDA)则相反。不同地区 PFCs 的含量特征和同类物分布存在明显差异,这与当地的产业和消费结构具有一定关系。尽管对血液中 PFOS 进行的风险评估表明,目前 PFOS 对所研究的我国人群仅构成很小或者非直接的风险,但由于 PFOS 的许多来源和暴露途径仍然不明,其未来的风险值得高度关注。该工作从一个侧面说明我国的 PFCs 污染的现状,在我国的 PFCs 研究领域起到了一定的引领作用,引发了较多的后续研究。该文 2006 年在《Environmental Science & Technology》上发表以来已被正面引用 163 次,并入选美国化学会“National Chemistry Week-2006”的“Hot Paper”^[66]。

对于典型地区如对生产企业所在区域新型有机污染物的环境行为及生态风险研究在最近几年受到了广泛的关注。我们选择了我国中部地区一典型的生产全氟类化合物的企业,以研究全氟辛酸及盐(PFOA)、PFOS 以及 PFHxS 的生产对周围环境的影响。结果表明,由于 PFCs 的挥发性较差,其在大气中存在形式主要是吸附在大气颗粒物上。随着采样点距厂区距离的增加,在所采集的表层土壤以及家庭散养鸡蛋中这 3 类物质含量均呈快速指数下降趋势,表明厂区的全氟化合物(主要是 PFOS)可以通过生产的泄露而向外传播。其中,对于土壤的影响半径在 1000 m 左右,超过 1000 m 的土壤中,PFOS 的浓度和背景地区相当。风险评估表明该厂区周围地表水和散养鸡蛋中 PFOS 的浓度还没有达到对生态环境和人体健康产生危害的水平^[67]。

对于一次性餐盒材料中 PFOA 和 PFOS 的沥出性实验表明,在水、3% 乙酸、15% 乙醇和正己烷 4 种模拟浸取液的萃取条件下, PFOA 和 PFOS 均可被浸出,其中在酸性条件下, PFOA 的浸出率最高,而 4 种条件下 PFOS 的浸出率相对较低^[68]。

环渤海地区是我国北方重要的经济圈。我们对采集自该地区 9 个城市的 11 类软体动物中的 9 种 PFCs 进行了研究。结果表明,大部分 PFCs 可被检出,其中, PFOA 是主要的单体,而在其他大部分研究结果中, PFOS 为环境及生物介质中主要的单体。其中,在四角蛤蜊、毛蚶、文蛤中 PFOA 的含量处于最高水平,分别达到了 31.3、15.0 和 12.2 ng/g(干重),这个研究结果与该地区 OCPs、PCBs、PBDEs、HBCDs 与 SCCPs 在软体动物的富集行为有所不同。这也说明了 PFCs 在生物体内的生物转移行为与其他 POPs

物质有所差异。PFOA 和 PFOS 具有较好的线性正相关,表明它们可能来自于同一个源。整体上 PFCs 在该地区软体动物中的浓度处于相对较低的水平,根据人每天对海鲜摄取量进行计算,其暴露风险较低^[69]。

PFOS 的环境污染状况和环境行为已经广为研究,但其毒理学效应尤其神经毒性仍很不清晰。我们利用原代培养的大鼠海马神经元和模型动物大鼠,分别对 PFOS 和 PFOA 的毒性进行了离体和活体的研究。借助于全细胞膜片钳技术,考察了 PFOS 对神经元神经作用的可能机制,并讨论了不同碳链长度的 PFCs 对其毒性的影响。结果表明,PFOS 急性灌流依赖性增强了小突触后电流的发放频率和幅度,同时 PFOS 可显著增加内向钙电流。借助钙成像实验,在高钾刺激条件下,PFOS 和尼富地平联合用药可观察到神经元细胞内与钙电流记录中相似的增加或抑制模式。长期暴露于 PFOS,可使细胞引起钙离子内流而导致其持续处于高水平,从而抑制神经元的生长。进一步的研究表明,不同碳链的 PFCs 对神经元的损害与碳链长度及其烷基链上的官能团相关;但较低剂量 PFOS(10 μ mol/L)暴露似乎对培养神经元的生长影响较小或没有影响,这说明相对大部分其他 POPs(比如 PBDE)而言,PFOS 的毒性还是相对较低的。该研究对揭示 PFCs 的神经毒性具有重要意义^[70-71]。对于活体实验,选择 PFOS 和 PFOA 作为受试物,以灌胃给药的方式对 SD(Sprague-Dawley) 雄性大鼠进行了连续 28d 的模拟暴露,发现这两类物质对 SD 大鼠的肝和肺的毒性损伤效应最大,其次是脾和肾。暴露组大鼠普遍出现肝细胞增生和肿胀、脂质空泡化及灶状或片状病变等症状;肺组织普遍被观察到充血或大量红细胞漏出的症状,并伴有肺泡隔膜增宽。扫描电镜、透射电镜观察也证实了靶器官的损伤效应。通过比较两种氟化物的毒性损伤效应,并结合文献报道的毒性阈值表明 PFOS 的毒性大于 PFOA。定量结果表明肝、肾和血液是 PFOS 和 PFOA 主要的富集部位。PFOS 具有比 PFOA 相对较低的排除速率,但其具有更高的富集因子,从而导致其具有更强的毒性效应^[72-73]。

5 电子垃圾拆解地 POPs 环境行为及时间变化趋势研究

电子垃圾中含有大量持久性有毒物质(PTS),粗放的电子垃圾拆解模式对拆解地及周边区域的环境造成了严重的污染,电子垃圾拆解区域的环境问题及 PTS 的迁移转化在最近几年受到了广泛的关注^[74-75]。

我们以浙江台州电子垃圾拆解点锋江街道为中心,系统采集了台州地区分布广泛的福寿螺样品及对应的土壤样品,对其中的 PCBs、PBDEs 及 PCDD/Fs 进行了定量分析。结果表明,污染物浓度随采样点与拆解点距离增加而降低,电子垃圾拆解活动已经造成了该地区较为严重的 POPs 污染,福寿螺中 Σ_{25} PCBs 显著高于土样中浓度,而 Σ_{13} PBDEs (BDE209 除外)与土样中基本处于同一水平,PCDD/Fs 则要稍低于土壤样品。土样与福寿螺样品中污染物浓度与单体特征均具有良好的相关性($p < 0.05$),表明福寿螺可以较好地指示该地区这几类污染物的污染特征。与其他地区对比,距离拆解点较远区域样品中污染仍处于相对较高水平,这表明这些污染物可通过大气传输等方式进行迁移,从而造成周边区域的污染^[76]。

2005 年起,当地政府部门对电子垃圾拆解行为进行了严格的园区化管理。在 2005~2009 年期间,通过对当地主要农作物水稻连续采样,我们对锋江地区 PTS 污染趋势进行了研究。结果表明,水稻稻壳中 Σ_{25} PCBs 和 Σ_{13} PBDEs 分别从 2005 年的 47.6ng/g(干重)和 2.51ng/g(干重)下降到 2009 年的 7.10ng/g(干重)和 0.89ng/g(干重)。从 2005 年到 2007 年,PCDD/Fs 也有较为明显的下降趋势,从 12.9pg WHO-TEQ/g(干重)下降到 0.37pg WHO-TEQ/g(干重),但是水稻样品中重金属污染水平较为稳定,大米中 Cd、Pb 等污染依然严重,尤其是 Pb 2007 年 100% 的大米样品均超过我国无公害食品所规定的标准(0.200 μ g/g)。这一结果表明严格的管理措施可有效降低由于电子垃圾拆解所带来的有机污染物的污染水平;但由于重金属在环境介质中的去除速率较慢,导致重金属污染在电子垃圾拆解地的环境介质中更难消除^[77]。

同时,我们利用大流量采样器进行大气采样,研究了该地区大气中二噁英、PCBs、PBDEs 的污染水平、分布特征及相分配规律。通过对不同采样点的研究发现,这 3 类污染物的浓度要高于一般城市地

区。其中,二噁英主要分布在颗粒物上,而 PCBs 则主要分布在气相中^[78,79]。

对另一个电子垃圾拆解地广东省贵屿镇环境样品中二噁英、PCBs 与 PBDEs 的污染状况的研究结果表明,电子垃圾拆解点的土壤、植物、动物样品中 PBDEs 污染远高于对照区域,其污染水平最高达 789 ng/g(干重)。污染区域中不同采样点 PBDEs 含量差别较大,说明该区域污染类型为点源污染^[80]。

6 青藏高原地区新型有机污染物长距离迁移的研究

山区冷捕集效应是相对于全球蒸馏效应的 POPs 分馏现象,也是一种由温度驱动的过程,污染物浓度可随海拔升高而增加^[81~83]。POP 的全球输送模式和相关理论研究表明,由低纬度向高纬度的温度变化梯度使得半挥发性 POPs 倾向于向低温的两极地区富集,而高山或高海拔地区存在区域尺度的温度变化梯度,因此有可能也是一些 POPs 的重要富集区域^[84]。在我国,青藏高原作为“地球第三极”,其 POPs 研究具有明显的地域特色。青藏高原几乎没有当地的 POPs 人为输入源,其迥异的地形特征和特殊的气象条件为 POPs 的大气长距离输送与沉降规律研究提供了理想的天然实验室,它也是有望取得相关理论突破的优势区域^[85,86]。

我们采集了地处青藏高原东缘山地巴郎山的卧龙保护区的表层土壤,探讨长距离传输过程中 PCBs 和 PBDEs 的山区环境行为。结果表明,土壤中 Σ PCBs 和 Σ_{13} PBDEs 的浓度范围分别为 59 ~ 287 pg/g(均值: 163 pg/g) 和 4.3 ~ 61 pg/g(均值: 26 pg/g)。污染物浓度与 TOC 含量呈显著相关,表明污染物与土壤有机质已经趋于平衡。林线下样品中污染物 TOC 校正浓度明显高于高山草甸样品,可能原因是森林过滤效应所致;而高山草甸样品中污染物浓度表现出随海拔升高而升高的趋势,表明该地区 POPs 可能受到以温度和降雨为主控因素的山区冷捕集效应的影响,PCBs 和 PBDEs 同系物组成分析进一步证实了降雨沉降效率的作用^[87]。

对青藏高原环境样品(湟鱼、底泥、土壤等)中二噁英、PCBs 和 PBDEs 的环境行为进行了研究。青海湖湟鱼和底泥样品中 PCDD/Fs 均未明显检出,湟鱼样品中 PCBs 和 PBDEs 平均含量为 2670 pg/g 和 67.6 pg/g(湿重),BDE-209 平均浓度为 32.3 pg/g;湖泊沉积物中 PCBs 和 PBDEs 总浓度在 89.0 ~ 356 pg/g(干重)和 5.6 ~ 55.9 pg/g(干重)之间,BDE-209 均未检出。污染物指纹分布显示,PCBs 在鱼体内以高氯代水平单体为主,而底泥中则以低氯代为主,这与生物体对 PCBs 的富集和代谢能力有关^[88]。对藏东南地区表层土壤样品分析发现,PCBs 和 PBDEs 平均含量为 185.6 pg/g(干重)和 11.1 pg/g(干重),主要以低卤代单体为主。以海拔 4500m 为界,PCBs 和 PBDEs 浓度随海拔升高呈现出先降低后升高的趋势,这种与海拔的正相关关系反映出两类 POPs 物质在青藏高原的分布与全球蒸馏效应密切相关,受高海拔低温环境影响而发生凝结沉降^[89]。

对青藏高原 8 个不同海拔(海拔范围 2813 ~ 4718m)高山湖泊中的 60 个鱼样研究结果表明,OCPs、PCBs、PBDEs 在所有鱼体内均可检出。其中 DDTs、HCHs 和六氯苯和其他已报道高山湖泊中鱼体内的浓度相当或略低,而 PCBs 的浓度则低了 4 ~ 150 倍。PBDEs 的浓度在 0.09 ~ 4.32 ng/g(干重)之间,略低于已经报道的欧洲地区高山湖泊中鱼体内的浓度。通过对有机污染物与海拔高度的数据分析表明,其有机污染物的来源受该地区特殊的气象条件和季风的影响较为明显^[90,91]。

7 结语

随着社会经济的不断发展和国际上 POPs 研究的不断进步,我国有机污染物的环境污染特征在不断变化,新的 POPs 污染问题不断出现,履约工作的目标不断增加和更新,从而使得 POPs 的研究内容和重点也在不断调整当中。利用不断发展的新的技术手段,紧扣国家需要和履约工作的目标,进一步开展 POPs 和新 POPs 的各项研究,可为我们国家的环境安全、履行国际公约、POP 的风险识别和实施 POPs 污染控制提供数据支持和技术支持。

参 考 文 献

[1] <http://chm.pops.int/Convention/POPsReviewCommittee/POPRCMeetings/POPRC8/tabid/2797/mctl/ViewDetails/EventModID/871/EventID/230/xmid/9052/Default.aspx>.

- [2] 王亚韡, 蔡亚岐, 江桂斌. 中国科学, 2010, 40: 99~123.
- [3] Y W Wang, C Y Zhao, W P Ma et al. Chemosphere, 2006, 64: 515~524.
- [4] Y W Wang, H X Liu, C Y Zhao et al. Environ. Sci. Technol., 2005, 39: 4961~4966.
- [5] H X Liu, Q H Zhang, Z W Cai et al. Anal. Chim. Acta, 2006, 57: 314~320.
- [6] H X Liu, Q H Zhang, M Y Song et al. Talanta, 2006: 20~25.
- [7] R C Hale, M J La Guardia, E Harvey et al. Brominated Diphenyl Ethers in Sewage Sludge: A Multinational Comparison. SETAC, Salt Lake City, Nov. 2002.
- [8] 王亚韡, 张庆华, 刘汉霞等. 色谱 2005, 23: 492~495.
- [9] Y W Wang, Q H Zhang, J X Lv et al. Chemosphere, 2007, 68: 1683~1691.
- [10] Y W Wang, A Li, H X Liu et al. J. Chromatogr. A, 2006, 1103: 314~328.
- [11] A Li, C Tai, Z S Zhao et al. Environ. Sci. Technol., 2007, 41: 6841~6846.
- [12] 王亚韡, 张庆华, 江桂斌等. 色谱 2007 25: 21~24.
- [13] P Wang, Q H Zhang, Y W Wang et al. Anal. Chim. Acta, 2010, 663: 43~48.
- [14] S Park, R S Ruoff. Nat. Nanotechnol., 2009, 4: 217~224.
- [15] Q Liu, J B Shi, L X Zeng et al. J. Chromatogr. A, 2011, 1218: 197~204.
- [16] Q Liu, J B Shi, J T Sun et al. Angew. Chem. Int. Ed., 2011, 50: 5913~5917.
- [17] Q Liu, J B Shi, J T Sun et al. Anal. Chim. Acta, 2011, 708: 61~68.
- [18] Q Liu, J B Shi, G B Jiang. Trends Anal. Chem., 2012, 37: 1~11.
- [19] Q Liu, J B Shi, T Wang et al. J. Chromatogr. A, 2012, 1257: 1~8.
- [20] Q Liu, J B Shi, M T Cheng et al. Chem. Commun., 2012, 48: 1874~1876.
- [21] D Ueno, C Darling, M Alaei et al. Environ. Sci. Technol., 2008, 42: 1657~1664.
- [22] J Verreault, G V Gabrielsen, S G Chu et al. Environ. Sci. Technol., 2005, 39: 6021~6028.
- [23] L Hovander, T Malmberg, M Athanasiadou et al. Arch. Environ. Contam. Toxicol., 2002, 42: 105~117.
- [24] J T Sun, J Y Liu, G B Qu et al. Talanta, 2012, 88: 669~676.
- [25] D Ueno, T Isobe, K Ramu et al. Chemosphere, 2010, 78: 1213~1219.
- [26] J Y Feng, Y W Wang, T Ruan et al. Talanta, 2010, 82: 1929~1934.
- [27] 王亚韡, 刘汉霞. 多溴联苯醚的色谱分析. // 蔡亚岐, 牟世芬, 江桂斌等编著. 色谱在环境分析中的应用. 北京: 科学出版社 2007.
- [28] 王亚韡, 蔡亚岐, 江桂斌. 多种环境介质中新型有机污染物的分析方法. // 王春霞, 朱利中, 江桂斌主编. 环境化学学科前沿与展望. 北京: 科学出版社 2011.
- [29] J P Benskin, M G Ikonou, F A P C Gobas et al. Environ. Sci. Technol., 2012, 46: 6505~6514.
- [30] D Chen, R J Letcher, L T Gauthier. Environ. Sci. Technol., 2011, 45: 9523~9530.
- [31] T Ruan, Y W Wang, C Wang et al. Environ. Sci. Technol., 2009, 43: 3080~3086.
- [32] G B Qu, J B Shi, T Wang et al. Environ. Sci. Technol., 2011, 45: 5009~5016.
- [33] T Wang, S L Han, T Ruan et al. Chemosphere, 2013, 90(2): 182~187.
- [34] N L Zhu, A Li, T Wang et al. Environ. Sci. Technol., 2012, 46: 7174~7181.
- [35] J Li, Y Liang, X Zhang et al. Environ. Sci. Technol., 2011, 45: 9750~9757.
- [36] A M Piekarz, T Primbs, J A Field. Environ. Sci. Technol., 2007, 41: 8248~8255.
- [37] K Prevedouros, I T Cousins, R C Buck. Environ. Sci. Technol., 2006, 40: 32~44.
- [38] H Lehmler. Chemosphere, 2005, 58: 1471~1496.
- [39] T Ruan, Y W Wang, T Wang et al. Environ. Sci. Technol., 2010, 44: 5755~5761.
- [40] T Ruan, Y W Wang, Q H Zhang et al. J. Chromatogr. A, 2010, 1217: 4439~4447.
- [41] C Wang, T Wang, W Liu et al. Environ. Health Perspect., 2012, 120: 119~125.
- [42] I Carpinteiro, B Abuin, I Rodriguez et al. J. Chromatogr. A, 2010, 1217: 3729~3735.
- [43] Z F Zhang, N Q Ren, Y F Li et al. Environ. Sci. Technol., 2011, 45: 3909~3916.
- [44] C M Reddy, J G Quinn, J W King et al. Environ. Sci. Technol., 2000, 34: 973~979.
- [45] M Hirata-Koizumi, N Watari, D Mukai et al. Chem. Toxicol., 2007, 30: 327~341.
- [46] T Ruan, R Z Liu, Q Fu et al. Environ. Sci. Technol., 2012, 46: 2071~2079.
- [47] 王亚韡, 傅建捷, 江桂斌. 环境化学 2009 28: 1~9.
- [48] B Yuan, Y W Wang, J J Fu et al. Chin. Sci. Bull., 2010, 55: 2396~2402.
- [49] 袁博, 王亚韡, 傅建捷等. 科学通报 2010 55: 1879~1885.
- [50] L X Zeng, T Wang, T Ruan et al. Environ. Pollut., 2012, 160: 88~94.

- [51] L X Zeng , T Wang , P Wang et al. *Environ. Sci. Technol.* ,2011 ,45: 5529 ~5535.
- [52] Y W Wang , X M Li , A Li et al. *Environ. Sci. Technol.* ,2007 ,41: 6026 ~6032.
- [53] L X Zeng , T Wang , W Y Han et al. *Environ. Sci. Technol.* ,2011 ,45: 2100 ~2106.
- [54] T Wang , Y W Wang , J J Fu et al. *Chemosphere* ,2010 ,81: 1045 ~1051.
- [55] U E Friden , M S McLachlan , U Berger et al. *Environ. Int.* ,2011 ,37: 1169 ~1174.
- [56] T Wang , S L Han , B Yuan et al. *Environ. Pollut.* ,2012 ,171: 38 ~45.
- [57] Y M Li , T Wang , P Wang et al. *Environ. Sci. Technol.* ,2011 ,45: 3304 ~3309.
- [58] Y M Li , Q H Zhang , D H Ji et al. *Environ. Sci. Technol.* ,2009 ,43: 1030 ~1035.
- [59] Y M Li , G B Jiang , Y W Wang et al. *Atmos. Environ.* ,2008 ,42: 2037 ~2047.
- [60] B Yuan , T Wang , N L Zhu et al. *Environ. Sci. Technol.* ,2012 ,46: 6489 ~6496.
- [61] Y W Wang , T Wang , A Li et al. *Environ. Sci. Technol.* ,2008 ,42: 7159 ~7165.
- [62] L X Zeng , Z S Zhao , H J Li et al. *Environ. Sci. Technol.* ,2012 ,46: 9898 ~9906.
- [63] T Wang , Y W Wang , C Y Liao et al. *Environ Sci Technol* ,2009 ,43: 5171 ~5175.
- [64] 王亚韡 ,江桂斌. *科学通报* 2008 ,53: 129 ~140.
- [65] Y W Wang , G B Jiang. *Chin. Sci. Bull.* ,2008 ,53: 481 ~492.
- [66] Leo W Y Yeung , M K So , G B Jiang et al. *Environ. Sci. Technol.* ,2006 ,40: 715 ~720.
- [67] Y W Wang , J J Fu , T Wang et al. *Environ. Sci. Technol.* ,2010 ,44: 8062 ~8067.
- [68] 潘媛媛 ,史亚利 ,王亚韡 等. *环境化学* 2009 ,28: 914 ~917.
- [69] Y Y Pan , Y L , Shi , Y W Wang et al. *J. Environ. Monitor* ,2010 ,12: 508 ~513.
- [70] C Y Liao , X Y Li , B Wu et al. *Environ. Sci. Technol.* ,2008 ,42: 5335 ~5341.
- [71] C Y Liao , T Wang , L Cui et al. *Environ. Sci. Technol.* ,2009 ,43: 2099 ~2104.
- [72] L Cui , Q F Zhou , C Y Liao et al. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* ,2009 ,56: 338 ~349.
- [73] L Cui , C Y Liao , Q F Zhou et al. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* ,2010 ,58: 205 ~213.
- [74] 傅建捷 ,王亚韡 ,周麟佳 等. *化学进展* 2012 ,23: 1755 ~1768.
- [75] Y W Wang , G B Jiang , P K S Lam et al. *Environ. Int.* ,2007 ,33: 963 ~973.
- [76] J J Fu , Y W Wang , A Q Zhang et al. *Chemosphere* ,2011 ,82: 648 ~655.
- [77] J J Fu , T Wang , P Wang et al. *Chemosphere* ,88 ,2012: 330 ~335.
- [78] Y M Li , G B Jiang , Y W Wang et al. *Chin. Sci. Bull.* ,2008 ,53: 521 ~528.
- [79] 李英明 ,江桂斌 ,王亚韡 等. *科学通报* 2008 ,53: 165 ~171.
- [80] H X Liu , Q F Zhou , Y W Wang et al. *Environ. Int.* ,2008: 34 ,67 ~72.
- [81] Y W Wang , R Q Yang , T Wang et al. *Chemosphere* ,2010 ,78: 772 ~777.
- [82] S L Simonich , R A Hites. *Science* ,1995 ,269: 1851 ~1854.
- [83] J M Blais , D W Schindler , D C Muir et al. *Nature* ,1998 ,395: 585 ~588.
- [84] G L Daly , F Wania. *Environ. Sci. Technol.* ,2005 ,39: 385 ~398.
- [85] X P Wang , P Gong , T D Yao et al. *Environ. Sci. Technol.* ,2010 ,44: 2988 ~2993.
- [86] W J Liu , D Z Chen , X D Liu et al. *Environ. Sci. Technol.* ,2010 ,44: 1559 ~1565.
- [87] X Y Zheng , X D Liu , G B Jiang et al. *Environ. Pollut.* ,2012 ,161: 101 ~106.
- [88] 王璞 ,王亚韡 ,李英明 等. *环境化学* 2006 ,25: 669 ~673.
- [89] P Wang , Q H Zhang , Y W Wang et al. *Chemosphere* ,2009 ,76: 1498 ~1504.
- [90] R Q Yang , C Y Jing , Q H Zhang et al. *Chemosphere* ,2011 ,83: 862 ~867.
- [91] R Q Yang , Y W Wang , A Li et al. *Environ. Pollut.* ,2010 ,158: 2310 ~2316.