

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第37卷 第4期

Vol.37 No.4

2016

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

2013年12月上海市重度污染期间细颗粒物化学特征与输送轨迹影响	
利用 SPAMS 研究华北乡村站点(曲周)夏季大气单颗粒物老化与混合状态	周敏, 乔利平, 朱书慧, 李莉, 楼晟荣, 王红丽, 陶士康, 黄成, 陈长虹 (1179)
南京大气气溶胶混合态与云凝结核活化特征研究	黄子龙, 曾立民, 董华斌, 李梅, 朱彤 (1188)
北京地区不同天气条件下气溶胶数浓度粒径分布特征研究	朱麟, 马嫣, 郑军, 李时政, 王利朋 (1199)
重庆市主城区 PM _{2.5} 时空分布特征	苏捷, 赵普生, 陈一娜 (1208)
大气细颗粒物中有机碳和元素碳监测方法对比	刘永林, 孙启民, 钟明洋, 钟部卿, 雒昆利 (1219)
深圳市大气中全氟化合物的残留特征	庞博, 吉东生, 刘子锐, 朱彬, 王跃思 (1230)
北京上甸子站大气 CO ₂ 及 δ ¹³ C(CO ₂) 本底变化	何鹏飞, 张鸿, 李静, 何龙, 罗骥, 刘国卿, 沈金灿, 杨波, 崔晓宇 (1240)
梅雨期大学宿舍室内生物气溶胶浓度及粒径分布	夏玲君, 周凌晔, 刘立新, 张根 (1248)
城市黑臭水体空气微生物污染及健康风险	刘婷, 李露, 张家泉, 占长林, 刘红霞, 郑敬茹, 姚瑞珍, 曹军骥 (1256)
北京市典型室内外灰尘中重金属的粒径和季节变异特征及人体暴露评估	刘建福, 陈敬雄, 辜时有 (1264)
西安市地表灰尘中多环芳烃分布特征与来源解析	曹治国, 余刚, 吕香英, 王梦蕾, 李琦路, 冯精兰, 闫广轩, 余浩, 孙剑辉 (1272)
PDMS 基涂层活性炭对甲苯、苯和丙酮吸附研究	王丽, 王利军, 史兴民, 卢新卫 (1279)
海南东北部滨海湿地沉积物微量元素分布特征、来源及污染评价	刘寒冰, 姜鑫, 王新, 杨兵, 薛南冬, 张石磊 (1287)
曹妃甸围填海土壤重金属积累的磁化率指示研究	张卫坤, 甘华阳, 闭向阳, 王家生 (1295)
滇南蒙自地区降水稳定同位素特征及其水汽来源	薛勇, 周倩, 李远, 章海波, 胡雪峰, 骆永明 (1306)
江苏省浅水湖泊表层沉积物重金属 GIS 空间分布及生态风险评价	李广, 章新平, 许有鹏, 宋松, 王跃峰, 季晓敏, 项捷, 杨洁 (1313)
城市景观水体甲基汞的形成机制及微宇宙模拟研究	李莹杰, 张列宇, 吴易雯, 李曹乐, 杨天学, 唐军 (1321)
我国北方温排水库——周村水库季节性热分层现象及其水质响应特性	刘小红, 司友斌, 郭子薇, 杜成竹, 朱聪聪 (1330)
额尔齐斯河源区融雪期积雪与河流的水化学特征	曾明正, 黄廷林, 邱晓鹏, 王亚平, 史建超, 周石磊, 刘飞 (1337)
太原汾河景区浮游植物群落结构及其与环境因子关系分析	韦虹, 吴锦奎, 沈永平, 张伟, 刘世伟, 周嘉欣 (1345)
铜陵市河流沉积物中硝化和反硝化微生物分布特征	冯佳, 郭宇宁, 王飞, 吕俊平, 刘琪, 谢树莲, 程革, 张建民 (1353)
基流对亚热带农业流域氮素输出的贡献研究	程建华, 窦智勇, 孙庆业 (1362)
重庆南山表层岩溶泉与地下河三氮运移及氮通量估算	马秋梅, 李玮, 王毅, 刘新亮, 李勇, 吴金水 (1371)
山美水库沉积物氮磷和有机质污染特征及评价	张远瞩, 贺秋芳, 蒋勇军, 李勇 (1379)
伊乐藻-固定化脱氮微生物技术对入贡河道脱氮机制的影响	邱祖凯, 胡小贞, 姚程, 张文慧, 许秋瑾, 黄天寅 (1389)
环太湖不同性质河流水体磷的时空分布特征	韩华杨, 李正魁, 王浩, 朱倩 (1397)
藻类与扰动共存下水体中不同形态磷的数量分布规律	高永霞, 宋玉芝, 于江华, 朱广伟 (1404)
扰动对悬浮颗粒物粒径及上覆水中磷形态分布的影响	陈俊, 李勇, 李大鹏, 黄勇, 朱培颖 (1413)
铅改性高岭土覆盖对底泥与上覆水之间磷迁移转化的影响	郭俊锐, 李大鹏, 刘焱见 (1422)
电化学还原-氧化工艺降解 4-氯酚的毒性研究	章喆, 林建伟, 詹艳慧, 王虹 (1427)
水合氧化铝负载的磁性核/壳结构 Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ 纳米颗粒对水中磷的去除及再利用	王岩, 施钦, 王辉, 卞兆勇 (1437)
多环芳烃及其衍生物在北京典型污水处理厂中的存在及去除	赖立, 谢强, 方文侃, 邢明超, 吴德意 (1444)
污水处理厂污泥水溶性有机物的光谱特性分析	乔梦, 齐维晓, 赵旭, 刘会娟, 曲久辉 (1451)
高含氟的光伏废水反硝化可行性及经济性分析	牛天浩, 周振, 胡大龙, 魏海娟, 李晶, 窦微笑, 葛红花 (1460)
连续流反应器短程硝化的快速启动与维持机制	李祥, 朱亮, 黄勇, 杨朋兵, 崔剑虹, 马航 (1467)
反硝化颗粒污泥在纳米零价铁胁迫下的性能恢复	吴鹏, 张诗颖, 宋吟玲, 徐乐中, 沈耀良 (1472)
低浓度环丙沙星对曝气生物滤池生物膜硝化过程及硝化微生物的作用影响	王翻翻, 钱飞跃, 沈耀良, 王建芳, 张月茹, 刘郭洵 (1478)
低碳源条件下改良双污泥系统脱氮除磷优化研究	何势, 顾超超, 魏欣, 黄圣琳, 刘振鸿, 薛罡, 高品 (1485)
短期保护性耕作措施对大豆-冬小麦轮作系统温室气体排放的影响	杨伟强, 王冬波, 李小明, 杨麒, 徐秋翔, 张志贝, 李志军, 向海弘, 王亚利, 孙剑 (1492)
不同封育年限荒漠草原土壤呼吸日、季动态变化及其影响因子	谢燕, 陈曦, 胡正华, 陈书涛, 张寒, 凌慧, 申双和 (1499)
塔里木盆地南缘典型绿洲土壤有机碳、无机碳与环境因子的相关性	崔海, 张亚红 (1507)
小分子有机酸对紫色土及其溶液中 Pb 的赋存影响	贡璐, 朱美玲, 刘曾媛, 张雪妮, 解丽娜 (1516)
鸢尾对石油烃污染土壤的修复以及根系代谢分析	刘江, 江韬, 黄容, 张进忠, 陈宏 (1523)
水锰矿氧化水溶性硫化物过程及其影响因素	王亚男, 程立娟, 周启星 (1531)
高温纤维素降解菌筛选及产酶特性	罗瑶, 李珊, 谭文峰, 刘凡, 蔡崇法, 邱国红 (1539)
基于固相萃取及高效液相色谱-荧光检测分析的污泥中氟喹诺酮类抗生素研究方法的开发	冯红梅, 秦永胜, 李筱帆, 周金星, 彭霞薇 (1546)
养殖场周边土壤-蔬菜系统磺胺类药物残留及风险评价	戴晓虎, 薛勇刚, 刘华杰, 戴翎翎, 严寒, 李宁 (1553)
4 种典型 PPCPs 对蚕豆和大蒜根尖细胞微核率的影响	金彩霞, 司晓薇, 王子英, 张琴文 (1562)
新型污染物卤代吡啉的环境行为及生态毒理效应	王兰君, 王金花, 朱鲁生, 王军, 赵祥 (1568)
水源地土壤环境保护优先区划分方法与实例研究	林坤德, 陈艳秋, 袁东星 (1576)
《环境科学》征订启事 (1218) 《环境科学》征稿简则 (1370) 信息 (1352, 1412, 1498)	

新型污染物卤代咔唑的环境行为及生态毒理效应

林坤德^{1,2}, 陈艳秋¹, 袁东星²

(1. 浙江工业大学生物与环境工程学院, 杭州 310032; 2. 厦门大学环境与生态学院, 厦门 361102)

摘要: 卤代咔唑(PHCs)是一类与多氯二苯并呋喃结构相类似的新型环境有机污染物。单种卤素取代的 PHCs 具有 135 个同系物。绝大多数 PHCs 不是人类合成化学品或工业品。虽然 20 世纪 80 年代即首次在中发现 PHCs,但直到本世纪这类化合物才逐渐引起人们的关注。近年来,20 余种 PHCs 在河流湖泊沉积物和土壤中被陆续检出。另外,PHCs 具有类二噁英毒性、持久性和生物累积性。作为一类新型污染物,PHCs 的环境行为研究目前相对较少。因此,了解 PHCs 的环境分布、来源和生态毒理效应对正确认识这类化合物的环境风险具有重要意义。本文综述了 PHCs 的环境分布、来源、分析方法和生态毒理效应,并对其未来的研究发展方向作了展望。

关键词: 卤代咔唑; 二噁英; 新型环境有机污染物; 持久性有机污染物; 持久性有毒物质

中图分类号: X171.5 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2016)04-1576-08 DOI: 10.13227/j.hjxx.2016.04.050

Environmental Behaviors and Ecotoxicology of the Emerging Contaminants Polyhalogenated Carbazoles

LIN Kun-de^{1,2}, CHEN Yan-qiu¹, YUAN Dong-xing²

(1. College of Biology and Environmental Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032, China; 2. College of the Environment and Ecology, Xiamen University, Xiamen 361102, China)

Abstract: Polyhalogenated carbazoles (PHCs), with a complex chemical structure similar to polychlorinated dibenzofurans, are a class of emerging environmental organic contaminants. There are 135 congeners for PHCs with a pure halogenation. Most of PHCs are not man-made products. Although PHCs in the environment were firstly discovered in the 1980s, these emerging halogenated compounds were not seriously considered until recent years. Recently, more than 20 PHCs have been detected in sediment and soil samples. In addition, studies have shown that PHCs exhibited dioxin-like toxicity and were persistent and bioaccumulative. Therefore, it is very important to understand the distribution, origins and ecotoxicology of PHCs for a better assessment of their environmental risks. To date, research on the environmental behaviors of PHCs is relatively limited and warrants further investigations. In this review, the environmental distribution, source, analytical methods and toxicity of PHCs were summarized and future research needs were outlined.

Key words: polyhalogenated carbazoles; dioxins; emerging environmental organic contaminants; persistent organic pollutants; persistent toxic substances

咔唑(9H-carbazole,图1)及其衍生物是一类重要的含氮芳杂环化合物,广泛用于光电材料、染料、医药和超分子识别等诸多领域^[1-3]。卤代咔唑(polyhalogenated 9H-carbazoles, PHCs)是指咔唑环上的氢原子被卤素原子(Cl、Br或I)所取代的一类化合物。从化学结构上看,PHCs与多氯二苯并呋喃(polychlorinated dibenzofuran, PCDFs)具有相似的结构。根据卤素原子取代数目和位置的不同(图1),单种卤素取代的 PHCs 拥有 135 个同系物。除了少数几个化合物(如 3,6-二溴咔唑、3,6-二碘咔唑、2,7-二溴咔唑、2,7-二氯咔唑和 2,7-二碘咔唑等)在工业上用作合成光电材料的中间体外^[4],其他绝大多数 PHCs 都不是人类合成的化学品。

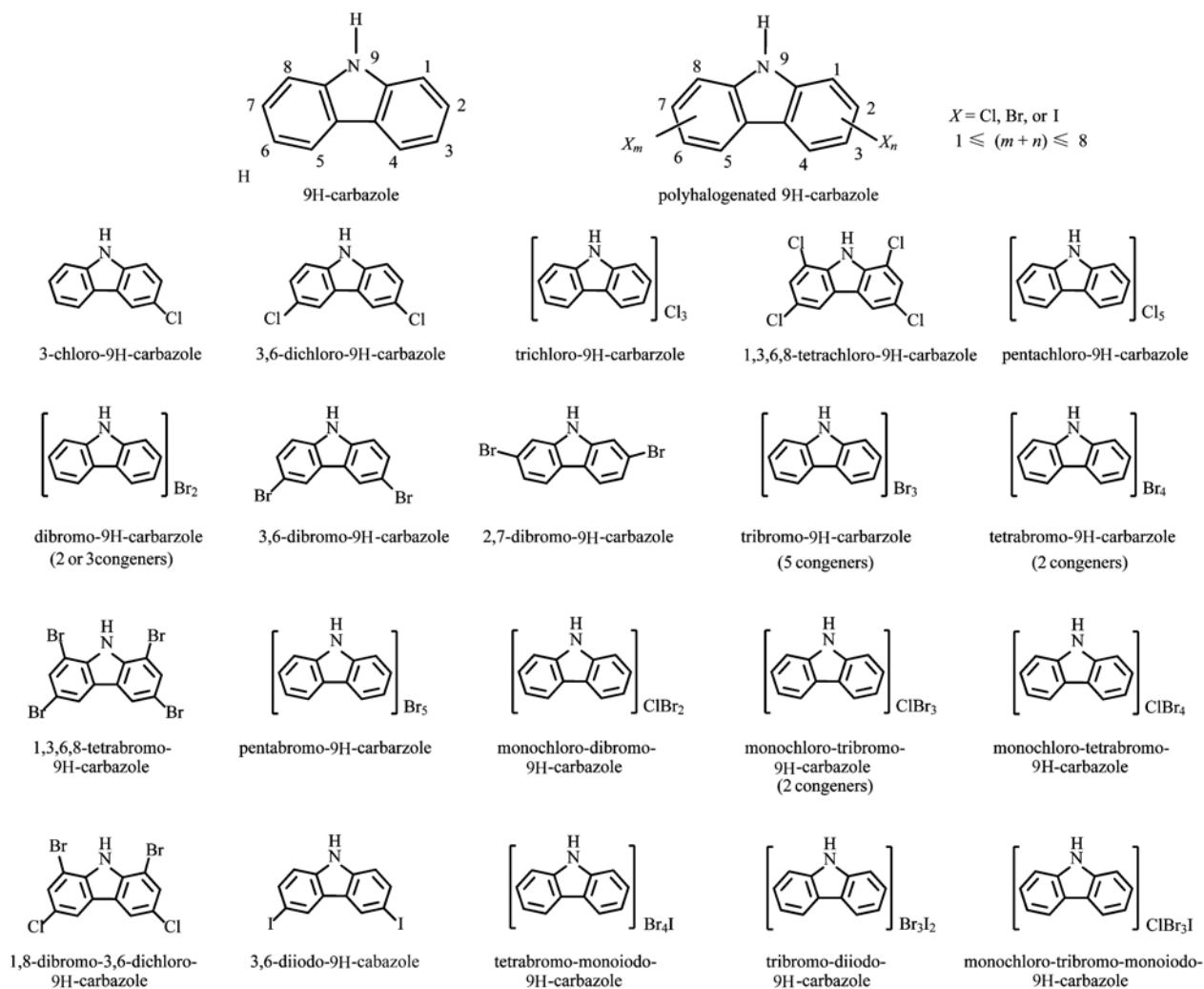
20 世纪 80 年代初, Kuehl 等^[5]在美国纽约 Buffalo River 的沉积物中发现了 1,3,6,8-四氯咔唑和五氯咔唑,首次揭示了 PHCs 在环境中的存在。事

实上,这两个 PHCs 是他们在分析持久性有机污染物(persistent organic pollutants, POPs)和多环芳烃(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)等目标有机污染物时意外发现的。2005 年, Zhu 等^[6]在分析美国 Lake Michigan 沉积物中多溴联苯醚(polybrominated diphenyl ethers, PBDEs)的过程中也意外发现了 1,3,6,8-四溴咔唑和其他一些溴代咔唑。近年来, PHCs 在沉积物和土壤中陆续被检出^[7,8],逐渐成为人们所关注的一类新型卤代有机污染物。迄今为止,环境中检测到的 PHCs 已多达 20 余种,有纯氯代或溴代的 PHCs,也有同时含氯和溴的 PHCs,还有同时含氯、溴和碘的 PHCs。图 1 列出了环境中目前检测到的 PHCs,其中有些化合物由

收稿日期: 2015-09-18; 修订日期: 2015-11-23

基金项目: 国家自然科学基金项目(21277124, 21477115)

作者简介: 林坤德(1974~),男,教授,主要研究方向为有机污染环境化学, E-mail: link@xmu.edu.cn



卤素原子示于方括号外的化合物表示取代位置未确定

图 1 环境中检测到的卤代咔唑及其化学结构式

Fig. 1 Chemical structures of frequently detected halogenated carbazoles in the environment

于缺乏标准样品, 卤素原子取代位置尚未能确定。毒理实验初步研究表明, PHCs 具有持久性、类二噁英毒性和生物累积性^[9~11]。因此, 了解 PHCs 的环境分布、来源和生态毒理效应对正确认识这类化合物的环境风险具有重要意义。

作为一种新型的环境有机污染物, 国内外对 PHCs 的研究尚处于起步阶段, 相关研究报道较少。本文比较全面地搜集了近年来有关 PHCs 环境行为的研究文献, 对 PHCs 的环境分布、来源、分析方法和生态毒理效应进行综述, 并对其未来的研究发展方向作了展望。

1 PHCs 的环境分布

目前, 有关 PHCs 在环境中的分布研究还不多, 已有研究主要集中在河流湖泊沉积物、土壤和有限的生物样品等, 尚未有 PHCs 存在于水和大气等环

境介质的研究报道。PHCs 的环境分布总结于表 1。

1.1 沉积物

沉积物是众多有机污染物特别是 POPs 在环境中迁移、转化和归趋的重要场所之一。环境中 PHCs 的发现始于沉积物, 随后人们在多个国家不同河流湖泊的沉积物中陆续发现了 PHCs。随着现代气相色谱-质谱联用技术 (GC-MS) 的发展, 检测到的 PHCs 种类和异构体数目越来越多, 由初始的氯代咔唑, 发展到溴代咔唑, 再到最近的混合 PHCs。1984 年, Kuehl 等^[5]首次报道在美国纽约 Buffalo River 的沉积物中检测到了 1,3,6,8-四氯咔唑和一种五氯咔唑, 1,3,6,8-四氯咔唑的浓度范围为 0.6 ~ 25 ng·g⁻¹。他们原先选定的目标化合物是 PAHs, 却意外发现 1,3,6,8-四氯咔唑浓度明显高于目标 PAHs。采用 GC-MS 非目标物筛查技术 (non-target screening), 2004 年 Kronimus 等^[12]在德国 Lippe

表 1 PHCs 在环境中的分布

Table 1 Distribution of polyhalogenated carbazoles in the environment

环境样品	地区	卤代咔唑	浓度/ $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$
沉积物 ^[5]	The Buffalo River(美国)	1,3,6,8-四氯咔唑	0.3 ~ 25
		五氯咔唑	— ¹⁾
沉积物 ^[12]	The Lippe River(德国)	3,6-二氯咔唑	50
沉积物 ^[6]	Lake Michigan(美国)	1,3,6,8-四溴咔唑	≤ 54
		1,3,6,8-四溴咔唑的异构体	—
		三溴咔唑(3 种)	—
		五溴咔唑	—
沉积物 ^[13]	Southern Ontario(加拿大)	1,8-二溴-3,6-二氯咔唑	—
沉积物 ^[7]	Lake Michigan(美国)	3,6-二溴咔唑	1 ~ 41
		3,6-二溴咔唑的异构体	1 ~ 38
		1,3,6,8-四溴咔唑	7 ~ 65
		1,3,6,8-四溴咔唑的异构体	3 ~ 19
		三溴咔唑(UNC-2) ²⁾	1 ~ 14
		三溴咔唑(UNC-4)	0.2 ~ 1.6
		三溴咔唑(UNC-6)	1 ~ 3.2
		三溴咔唑(UNC-8)	0.9 ~ 3.3
		三溴咔唑(UNC-10)	0.1 ~ 7.3
		一氯二溴咔唑	1 ~ 22
		一氯三溴咔唑(UNC-5)	5 ~ 26
		一氯三溴咔唑(UNC-7)	10 ~ 62
		一氯四溴咔唑	2.5 ~ 20
		五溴咔唑	7 ~ 48
		四溴一碘咔唑	3 ~ 44
		三溴二碘咔唑	0.03 ~ 1.3
		一氯三溴一碘咔唑	0.7 ~ 12
土壤、沉积物 ^[8]	Kavala(希腊)	3,6-二氯咔唑	9 ~ 3 500
		3-氯咔唑	5 ~ 110
		二溴咔唑	93
土壤 ^[14]	Bavaria(德国)	3,6-二氯咔唑	≤ 13.5
土壤 ^[9]	Bavaria(德国)	3-氯咔唑	35 ³⁾
		3,6-二氯咔唑	800 ³⁾
土壤 ^[10]	德国	咔唑	4 ~ 12
		3-氯咔唑	9 ~ 29
		3,6-二氯咔唑	606 ~ 1 167
		三氯咔唑	—
母牛尿液 ^[15]	不详	3-氯咔唑	—、
蓝藻菌 ^[16] (<i>Kyrthrix maculans</i>)	Ping Chau(中国香港)	3,6-二溴咔唑	—
		2,7-二溴咔唑	—
		3,6-二碘咔唑	—

1) 表示无定量数据; 2) 括号中的化合物编号同文献[7]; 3) 土壤鲜重

River 沉积物中筛查到高达 $50 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 的 3,6-二氯咔唑. 2005 年, Zhu 等^[6] 利用高分辨 GC-MS 技术在美国 Lake Michigan 沉积物中发现了 1,3,6,8-四溴咔唑(浓度最高达 $54 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$), 同时还检测到未确定结构的一个四溴咔唑异构体、3 个三溴咔唑和一个五溴咔唑. Zhu 等^[6] 还分析了其中一个采样点沉积物柱状样的 1,3,6,8-四溴咔唑浓度垂直分布特征, 结果表明 1,3,6,8-四溴咔唑的浓度在 $0 \sim 35 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 之间, 最大浓度出现在 1920 年左右, 而且 1,3,6,8-四溴咔唑的最高浓度与该湖中检测到的多氯联苯和

BDE-209 的浓度相近. Pena-Abaurrea 等^[13] 采用全二维气相色谱-飞行时间质谱联用仪(GC $\times$ GC-TOF MS), 在加拿大 Southern Ontario 湖的沉积物中首次检测到混合型 PHCs 1,8-二溴-3,6-二氯咔唑.

上述研究检测到的 PHCs 都是在分析目标有机污染物(如 POPs、PAHs、PBDEs 等)时无意发现的, 并非将 PHCs 列为目标物进行研究. 直到最近, Guo 等^[7] 才将 PHCs 作为目标物研究其在 Lake Michigan 湖沉积物中的分布. 他们检测到了 17 种 PHCs, 包括 Br_2 -, Br_2Cl -, Br_3 -, Br_3Cl -, Br_3ClH -, Br_3I_2 -, Br_4 -,

$\text{Br}_4\text{Cl-}$, $\text{Br}_4\text{I-}$ 和 $\text{Br}_5\text{-}$ 咔唑, 浓度范围 $0 \sim 65 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$, 同时还分析了各物质浓度随沉积物深度的变化趋势, 发现 $\text{Br}_2\text{-}$ 和某些 $\text{Br}_3\text{-}$ 咔唑在表层沉积物比在深层沉积物中的浓度高, 而其他的 PHCs 在深度 $< 10 \text{ cm}$ 的沉积物中浓度较低, 在深度 $12 \sim 16 \text{ cm}$ 处达到最大, 在更深层的沉积物中浓度仍然相对较高且基本不再随深度发生变化. 这项研究工作所发现的 PHCs 种类和同系物个数是目前为止最多的, 也是首次在同一样品检测到了 7 个混合 PHCs.

1.2 土壤

2005 年, Reischl 等^[14] 在德国 Bavaria 土壤中检测到了 $13.5 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 的 3,6-二氯咔唑. 2011 年, Tröbs 等^[9] 在德国 Bavaria 土壤中检测到 3-氯咔唑和 3,6-二氯咔唑, 浓度分别为 $35 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $800 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ (鲜重). 2015 年, Mumbo 等^[10] 在德国一个未受污染的土壤中检测到咔唑、3-氯咔唑、3,6-二氯咔唑和一种三氯咔唑, 前三者的浓度依次分别为 $4 \sim 12$ 、 $9 \sim 29$ 和 $606 \sim 1\,167 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$. 此外, Grigoriadou 等^[8] 在希腊 Kavala 沿海工业区的土壤和沉积物中检测到 $5 \sim 110 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 的 3-氯咔唑和 $9 \sim 3\,500 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 的 3,6-二氯咔唑, 这两种物质的最高浓度都出现在同一个采样点, 同时还检测到了一种未确定结构的二溴咔唑, 其浓度为 $93 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$.

1.3 生物样品

PHCs 在生物样品中分布的研究还鲜见报道. Luk 等^[15] 在牛尿液中检测到了 3-氯咔唑, 并且证明了 3-氯咔唑能增强常用镇静药安定 (Diazepam) 与苯 (并) 二氮受体的结合. 另外, 1999 年 Lee 等^[16] 在中国香港 Ping Chau 海岸的蓝藻菌 (*Kyrtuthrix*

maculans) 中检测到 2,7-二溴咔唑、3,6-二溴咔唑和 3,6-二碘咔唑. 遗憾的是, 这两个研究都未对所检测到的 PHCs 进行定量, 无法确定所检出 PHCs 在生物内的存在水平. 鉴于 PHCs 在河流湖泊沉积物中的高频检出, 水生生物可能会吸收和富集 PHCs, PHCs 在水生生物体内的残留值得深入研究.

总体而言, 土壤和生物样品中所检测到的 PHCs 种类比在沉积物中发现的少, 主要为低取代 (1 ~ 2 个) 的氯代或溴代咔唑, 未发现混合 PHCs. 目前还不清楚导致这些差别的原因, 可能是由于 PHCs 在土壤和生物样品存在的种类较少, 也可能是由于 PHCs 在土壤和生物样品的分布研究还不够深入, 发现的 PHCs 比较有限.

2 PHCs 的来源解析

了解一个污染物的来源对于认识其在环境中迁移、转化和归趋至关重要. 环境中 PHCs 的来源目前还不清楚, 有可能来自人为源, 也有可能来自自然源. 环境中 PHCs 的来源解析总结于图 2.

2.1 人为源

由于绝大多数 PHCs 不是人类合成的化学品, 因此环境中的 PHCs 来自于工业源直接排放的可能性较小, 而其他相关咔唑衍生物的生产或使用则可能是 PHCs 的一个重要人为源.

(1) 卤代靛蓝染料的生产. 卤代靛蓝是工业上广泛的一类染料. 卤代靛蓝的生产一般以苯胺为原料先合成靛蓝, 再加以氯代或溴化而制得卤代靛蓝^[17]. 实际上, 该生产工艺存在一些副反应, 原料苯胺在受热条件下会生成副产物咔唑, 也可能在卤

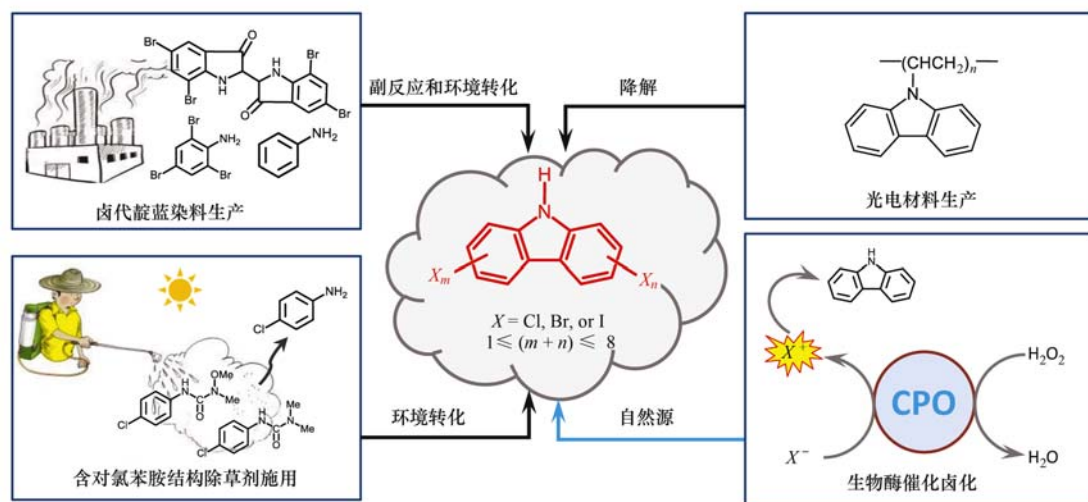


图2 环境中 PHCs 的可能来源

Fig. 2 Possible sources of polyhalogenated carbazoles in the environment

化过程中生成卤代苯胺(如 2,4,6-三溴苯胺),而咪唑的进一步卤化和卤代苯胺的受热反应都会生成 PHCs^[17,18]. 这一人为源可以用来解释环境中检测到的一些 PHCs. 例如,Zhu 等^[6]发现 Lake Michigan 湖柱状沉积物样品中的 1,3,6,8-四溴咪唑浓度在 1920~1935 年间明显高于前后几十年,他们认为这可能与那段时间大量生产或使用这类化合物有关. 但是 Parette 等^[17]最近指出 5,5',7,7'-四溴靛蓝在生产过程中存在生成 1,3,6,8-四溴咪唑的潜在途径,因此 Lake Michigan 湖沉积物中的 1,3,6,8-四溴咪唑可能与美国 5,5',7,7'-四溴靛蓝的生产有关. 另外,Parette 等^[17]还指出 7,7'-二溴-5,5'-二氯靛蓝染料的生产可用来解释 Pena-Abaurrea 等^[13]在加拿大 Southern Ontario 湖沉积物中所发现的 1,8-二溴-3,6-二氯咪唑;在靠近制造 5,5',7,7'-四氯靛蓝染料工厂的排放口处也检测到高浓度的 1,3,6,8-四氯咪唑,有力地支持了他们的论点. Kuehl 等^[5]在美国纽约 Buffalo River 一个染料厂址旁的沉积物中检测到 25 ng·g⁻¹的 1,3,6,8-四氯咪唑,而另外两个远离染料厂沉积物中的 1,3,6,8-四氯咪唑浓度都低于 1 ng·g⁻¹. 对于 Kuehl 等^[5]的这一研究结果,Parette 等^[17]认为 PHCs 可能来自 5,5',7,7'-四氯靛蓝染料的生产.

(2) 光电材料聚合物的中间体. 2,7-二溴咪唑、3,6-二溴咪唑和 3,6-二碘咪唑是很多光电聚合物合成的中间体^[4,19],这些中间体的泄漏或聚合物在环境中的降解都可能释放出 PHCs. 例如, Lee 等^[16]在香港 Ping Chau 海岸的蓝藻菌中检测到了上述 3 种 PHCs,目前还无法确定它们的来源. 鉴于蓝藻菌的强大生物累积能力,蓝藻菌体内的 PHCs 有可能是其吸收和积累的结果^[11,20].

(3) 含对氯苯胺结构除草剂的施用. 有些常用除草剂灭草隆和绿谷隆含有对氯苯胺结构,这类除草剂在施用后能降解产生对氯苯胺^[21,22],对氯苯胺的进一步转化可生成 3-氯咪唑和 3,6-二氯咪唑. 例如,对于 Grigoriadou 等^[8]在希腊 Kavala 沿海工业区的土壤发现的高浓度 3-氯咪唑和 3,6-二氯咪唑, Parette 等^[17]认为很可能来源于灭草隆和绿谷隆的转化产物.

2.2 自然源

尽管上述人为源可以合理地解释一些环境中的 PHCs 来源,但是尚无法解释所有的发现. 例如,美国 Lake Michigan 湖中的 3,6-二溴咪唑和另一种二溴咪唑异构体无法归结于靛蓝染料的生产^[17]. Zhu

等^[6]在 1900 年前的柱状沉积物中也检测到 1,3,6,8-四溴咪唑,且 1860~1900 年间柱状样中的 1,3,6,8-四溴咪唑浓度基本保持在 20 ng·g⁻¹;由于 1900 年之前化工厂生产溴代咪唑或其前体化合物的可能性很小,因此他们认为存在 1,3,6,8-四溴咪唑的自然源. 同样,德国一个未受污染土壤中检测到的咪唑、3 种氯代咪唑^[10]和 Lake Michigan 湖沉积物中检测到的多种混合 PHCs^[7],都无法以人为源来解释. 这些事实共同说明,环境中可能存在 PHCs 自然源.

实际上,自然界存在一些生成 PHCs 的生物酶催化反应. 例如,从真菌 *Caldariomyces fumago* 中提取的氯过氧化物酶(chloroperoxidase, CPO)就具有这种特殊能力^[23~27]. CPO 是 Shaw 等^[23]于 1961 年首次从 *C. fumago* 成功分离出来的一种具有多种催化活性和广泛底物适应性的含铁氧化酶. CPO 在生物体内利用 H₂O₂ 等过氧化物作为电子受体,使酶分子中的氯化高铁血红素 IX(ferriprotoporphyrin IX)氧化为含 Fe(IV)=O 结构的活性物质,该活性物质能氧化氯离子或溴离子生成活性物质(如 Cl⁺和 Br⁺),进而与有机物发生卤代反应^[24~26]. 研究表明,CPO 催化氯化反应可能是调控环境中有机氯污染物(如氯仿^[28]、氯酚和二噁英^[29])自然生成的重要途径. Mumbo 等^[30]最近证实从 *C. fumago* 提取的 CPO 能催化 H₂O₂、氯或溴离子与咪唑的反应,生成多种氯代或溴代咪唑. 虽然这些实验是在实验室模拟条件下完成的,但是自然界具备发生该反应的所有条件. 首先,咪唑^[31]和氯、溴离子是环境中广泛存在的自然产物;其次,CPO 和 H₂O₂ 都存在于真菌体并参与重要的生理活动. 除 CPO 催化反应外,是否存在其他的 PHCs 生成途径,则有待进一步探究.

3 PHCs 的分析方法

由于商品化的 PHCs 标准样品还非常少,环境样品中 PHCs 的分析方法目前尚未见有完整和系统的研究报道. 现有的 PHCs 分析方法主要是参考其他有机污染物如 POPs 和 PAHs 而建立起来的. 样品预处理方面,2011 年之前的研究多采用索氏萃取法进行萃取^[5,6,8],近几年的研究则较多采用加速溶剂萃取法(accelerated solvent extraction, ASE)^[7,9,10]. PHCs 样品的净化有硅胶柱层析法、氧化铝柱层析法和固相萃取法等^[6,8,10]. 仪器分析方面,除 Pena-Abaurrea 等^[13]使用 GC×GC-TOF

MS,其他研究几乎都使用高分辨或低分辨的 GC-MS^[5~10, 12, 14].

参考美国环保署标准方法 (US EPA Method 3545A)^[32],Guo 等^[7]建立了目前为止相对比较完善的沉积物中 PHCs 的萃取分析方法,其方法主要操作流程如下:沉积物样品先冷冻干燥,取 8 g 样品加入替代物 4'-氟-2,3',4,6-四溴联苯醚 (F-BDE69) 稳定隔夜,用正己烷/丙酮混合液 (1:1, 体积比) 进行 ASE 萃取,萃取液在 100℃ 加热 5 min,静态萃取 10 min,循环 3 次;将萃取液浓缩后加载到填充柱净化,填充柱从上到下依次装填 1 g 无水 Na₂SO₄、16 g 氧化铝、4 g 硅胶和 4 g Na₂SO₄,依次用 100 mL 正己烷、400 mL 正己烷/二氯甲烷 (4:1, 体积比) 和 100 mL 纯二氯甲烷进行洗脱,弃去正己烷洗脱液,收集后两种溶剂洗脱液,洗脱液浓缩并定容至 200 μL,加入内标物十溴联苯 (BB209) 再进行 GC-ECNI-MS 定量分析. 该方法所用的 PHCs 标准样品只有 3,6-二溴咔唑和 1,3,6,8-四溴咔唑,沉积物样品中的其他卤代咔唑以与这两种标样保留时间相近的原则进行半定量分析. 3,6-二溴咔唑和 1,3,6,8-四溴咔唑的仪器检出限 (S/N=3) 分别为 2.3 pg 和 0.6 pg,两个不同采样点的沉积物样品中替代物 F-BDE69 的平均回收率分别为 (121 ± 15)% 和 (80 ± 11)%.

4 PHCs 的生态毒理效应

PHCs 不仅在结构上与 PCDFs 相似,在许多性质上也与 PCDFs 相近,具有类二噁英毒性. Mumbo 等^[10]发现 3-氯咔唑、3,6-二氯咔唑和 3,6-二溴咔唑对大鼠肝细胞色素 (CYP1A1) 有较强的诱导活性. Riddell 等^[11]采用人体乳腺癌细胞 (MDA-MB-468)

CYP1A1 和 CYP1B1 的 mRNA 表达及其 EROD 酶的诱导反应,分析了 11 种环境中常见 PHCs 的类二噁英毒性 (表 2). 他们的实验以 2,3,7,8-TCDD 作对照,并以对 2,3,7,8-TCDD 的相对毒性 (REP) 来衡量 PHCs 的毒性. 结果表明,对 CYP1A1 和 CYP1B1 的基因表达诱导作用上,2,3,6,7-四氯咔唑和 1,3,6,8-四氯/溴代咔唑相比其余 8 种 PHCs 强,1-溴-3,6-二氯咔唑和 3,6-二氯咔唑比 3-溴咔唑、3-氯咔唑、3,6-二溴咔唑和 2,7-二溴咔唑诱导能力强,取代位置相同的氯代咔唑比溴代咔唑诱导能力强. 1,3,6,8-四卤代咔唑对 CYP1A1 和 CYP1B1 的 REP 范围分别为 0.000 31 ~ 0.000 66 和 0.009 7 ~ 0.005 8,这些测试结果与等效毒性系数 (TEFs) 较高的高氯代 PCDFs、高氯代二噁英和一些多氯联苯的 REP 值相当. 2,3,6,7-四氯咔唑的 REP 为 0.000 1 ~ 0.003 2,而 2,3,7,8-TCDF 的 REP ≈ 0.1,表明桥接原子 O 被 NH 取代后明显地降低了类二噁英毒性.

PHCs 同时也是一类具有潜在持久性 (persistent)、生物累积性 (bioaccumulative) 和毒性 (toxic) 的物质 (PBT 物质). 根据美国环境保护署 (EPA) 对 PBT 物质的评估标准^[33],化合物在土壤半衰期大于 60 d 表示具有中等持久性,而大于 180 d 则表示具有高度持久性;生物富集系数 (BCF) ≥ 1 000 表示具有中等生物累积性,BCF ≥ 5 000 表示具有高度生物累积性;对水生生物的最大无影响浓度 (NOEC) 在 0.1 ~ 10 mg·L⁻¹ 之间表示具有中等慢性毒性,小于 0.1 mg·L⁻¹ 表示具有强慢性毒性. Mumbo 等^[10]通过 PBT Profiler 模型估算了咔唑和 8 种 PHCs 的理化性质 (表 3),并以美国 EPA 的 PBT 物质评估标准评价这些化合物的生物毒性. 结果表

表 2 常见 PHCs 的相对毒性^[11]
Table 2 Estimated relative effect potencies for the frequently detected polyhalogenated carbazoles

化合物	EC ₅₀ ¹⁾ / nmol·L ⁻¹		相对毒性	
	CYP1A1	CYP1B1	CYP1A1	CYP1B1
2,3,7,8-TCDD	0.046 ^a	0.29	1.0 × 10 ⁻⁵	1.0
3-溴咔唑	2 500	1 100	1.8 × 10 ⁻⁵	2.6 × 10 ⁻⁴
2,7-二溴咔唑	3 000	2 300	1.3 × 10 ⁻⁵	1.3 × 10 ⁻⁴
3,6-二溴咔唑	2 700	2 000	1.7 × 10 ⁻⁵	1.5 × 10 ⁻⁴
1,3,6-三溴咔唑	490 ^a	340 ^a	9.0 × 10 ⁻⁵	8.5 × 10 ⁻⁴
1,3,6,8-四溴咔唑	150 ^a	30 ^a	3.1 × 10 ⁻⁴	9.7 × 10 ⁻³
3-氯咔唑	1700	/	2.7 × 10 ⁻⁵	/
3,6-二氯咔唑	410	/	1.1 × 10 ⁻⁴	/
1,3,6,8-四氯咔唑	70	50 ^a	6.6 × 10 ⁻⁴	5.8 × 10 ⁻³
2,3,6,7-四氯咔唑	450	90 ^a	1.0 × 10 ⁻⁴	3.2 × 10 ⁻³
1-溴-3,6-二氯咔唑	740	870	6.0 × 10 ⁻⁵	3.3 × 10 ⁻⁴
1,8-二溴-3,6-二氯咔唑	140	30 ^a	3.2 × 10 ⁻⁴	9.7 × 10 ⁻³

1) a 数值是通过概率分析确定的,其他 EC₅₀ 值以通过 Spearman-Kärber 方法估算

表 3 几种常见 PHCs 的理化性质¹⁾ [10]

Table 3 Physiochemical properties of the frequently detected polyhalogenated carbazoles

化合物	土壤半衰期 /d	BCF	NOEC /mg·L ⁻¹	lgK _{oc}	lgK _{ow}	水中溶解度 /mg·L ⁻¹
1,3,6,8-四氯咔唑	360	2 900	0.014	140 000	5.81	0.008 0
1,3,6-三氯咔唑	120	1 300	0.039	7 700	5.45	0.020 5
3,6-二氯咔唑	120	490	0.12	2 100	4.97	0.058 0
3-氯咔唑	75	180	0.36	1 300	4.34	0.265 8
1,3,6,8-四溴咔唑	360	15 000	0.003	5 700	6.47	0.012 1
1,3,6-三溴咔唑	120	4 000	0.014	3 500	6.01	0.020 7
3,6-二溴咔唑	120	940	0.072	24 000	5.34	0.041 9
3-溴咔唑	75	270	0.28	1 300	4.55	0.200 0
咔唑	75	69	1.1	830	3.69	1.711 0

1) 土壤半衰期、生物富集系数 (BCF)、NOEC 和土壤吸附系数 K_{oc} 通过 PBT Profiler 模型预测, 正辛醇-水分配系数 K_{ow} 和水中溶解度通过 Online Chemical Modeling Environment (OCHEM) 数据库估算

明, 1,3,6,8-四氯咔唑和 1,3,6,8-四溴咔唑持久性强, 其余 7 种化合物持久性中等; 1,3,6,8-四溴咔唑生物累积性高, 1,3,6,8-四氯咔唑、1,3,6-三氯咔唑和 1,3,6-三溴咔唑的生物累积性中等, 其余 5 种化合物的生物累积性较弱; 1,3,6,8-四氯咔唑、1,3,6-三氯咔唑、1,3,6,8-四溴咔唑、1,3,6-三溴咔唑和 3,6-二溴咔唑的水生生物慢性毒性强, 其余 4 种化合物的水生生物慢性毒性中等。可见, PHCs 与 PCDFs 类似, 1,3,6,8 位取代的化合物具有较大的生物毒性。另外, 土壤降解实验表明 3-氯咔唑和 3,6-二溴咔唑在 450 d 内都未见明显降解, 表现出难生物降解特性^[10]。

5 展望

虽然有学者在 PHCs 的环境分布、来源和生态毒理效应方面做了一些开创性的研究工作, 但是仍有很多工作需要开展以更加全面和准确地了解这类化合物的环境生态风险。针对 PHCs 的现有研究现状, 以下 4 个方面的研究内容亟待加强与完善。

(1) PHCs 标准样品的制备: 标准样品的缺乏是制约 PHCs 环境研究的一个重要瓶颈, 也可能是导致这一新型污染物还未能引起广泛研究的重要原因之一。目前只有少数几个 (如 3-溴咔唑、3,6-二溴咔唑和 1,3,6,8-四溴咔唑等) PHCs 的标准样品可从试剂公司购得, 其他大多数 PHCs 尚无标准样品。

(2) PHCs 的环境样品预处理和仪器分析方法的建立: 现有研究对环境样品中 PHCs 的预处理基本上是参照疏水性有机污染物如 POPs、PAHs、PBDEs 和二噁英的处理方法。但是 PHCs 与那些污染物在结构和性质上存在一定的差异, 这些分析方法未必完全适用。Pena-Abaurrea 等^[13] 指出有些方

法的净化操作 (如酸洗) 可能使某些 PHCs 损失太大, 造成某些 PHCs 的回收率低下。PHCs 的仪器分析至少得采用 GC-MS, 最好采用如 GC × GC-TOF MS 等高分辨质谱, 以充分分离并检测各个化合物。今后还需建立环境样品 (水、土壤/沉积物、生物样品) 中 PHCs 的分析方法, 加强分析方法全过程的质量保证与质量控制, 以提高不同实验室检测数据的可靠性和可比性。

(3) PHCs 的环境生物地球化学过程: 探明 PHCs 在水体、土壤/沉积物、生物体和大气环境中的残留与分布特征, 追溯环境中 PHCs 的污染来源, 阐明 PHCs 在环境中的迁移、转化和归趋。

(4) PHCs 的环境生态风险评估: 现有的 PHCs 生态毒理效应数据多是通过模型估算的, 实际的体外和体内生物暴露实验不多。还需全面评价 PHCs 的生物累积性、持久性、毒性及其作用机制、内分泌干扰效应、致畸、致癌、致突变等作用。另外, 目前也不清楚 PHCs 能否通过食物链传递到人类, 人体暴露和健康风险方面的研究尚待展开。

参考文献:

- [1] Dumur F. Carbazole-based polymers as hosts for solution-processed organic light-emitting diodes: simplicity, efficacy[J]. Organic Electronics, 2015, **25**: 345-361.
- [2] 操强, 陈琦, 韩宝航. 有机多孔聚咔唑的制备及性能研究进展[J]. 化学学报, 2015, **73**(6): 541-556.
- [3] 张飞飞, 周成合, 颜建平. 咔唑类化合物研究新进展[J]. 有机化学, 2010, **30**(6): 783-796.
- [4] Morin J F, Leclerc M, Adès D, et al. Polycarbazoles: 25 years of progress[J]. Macromolecular Rapid Communications, 2005, **26**(10): 761-778.
- [5] Kuehl D W, Durhan E, Butterworth B C, et al. Tetrachloro-9h-carbazole, a previously unrecognized contaminant in sediments of the Buffalo River[J]. Journal of Great Lakes Research, 1984,

- 10(2): 210-214.
- [6] Zhu L Y, Hites R A. Identification of brominated carbazoles in sediment cores from Lake Michigan [J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, **39**(24): 9446-9451.
- [7] Guo J H, Chen D, Potter D, *et al.* Polyhalogenated carbazoles in sediments of Lake Michigan: a new discovery [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, **48**(21): 12807-12815.
- [8] Grigoriadou A, Schwarzbauer J. Non-target screening of organic contaminants in sediments from the industrial coastal area of Kavala City (NE Greece) [J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2011, **214**(1-4): 623-643.
- [9] Tröbs L, Henkelmann B, Lenoir D, *et al.* Degradative fate of 3-chlorocarbazole and 3, 6-dichlorocarbazole in soil [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2011, **18**(4): 547-555.
- [10] Mumbo J, Henkelmann B, Abdelaziz A, *et al.* Persistence and dioxin-like toxicity of carbazole and chlorocarbazoles in soil [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, **22**(2): 1344-1356.
- [11] Riddell N, Jin U H, Safe S, *et al.* Characterization and biological potency of mono - to tetra-halogenated carbazoles [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, **49**(17): 10658-10666.
- [12] Kronimus A, Schwarzbauer J, Dsikowitzky L, *et al.* Anthropogenic organic contaminants in sediments of the Lippe river, Germany [J]. *Water Research*, 2004, **38**(16): 3473-3484.
- [13] Pena-Abaurrea M, Jobst K J, Ruffolo R, *et al.* Identification of potential novel bioaccumulative and persistent chemicals in sediments from Ontario (Canada) using scripting approaches with GC $\times$ GC-TOF MS analysis [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, **48**(16): 9591-9599.
- [14] Reischl A, Joneck M, Dumler-Gradl R. Chlorocarbazole in Böden [J]. *Umweltwissenschaften und Schadstoff-Forschung*, 2005, **17**(4): 197-200.
- [15] Luk K C, Stern L, Weigle M, *et al.* Isolation and identification of "diazepam-like" compounds from bovine urine [J]. *Journal of Natural Products*, 1983, **46**(6): 852-861.
- [16] Lee S C, Williams G A, Brown G D. Maculalactone L and three halogenated carbazole alkaloids from *Kyrtuthrix maculans* [J]. *Phytochemistry*, 1999, **52**(3): 537-540.
- [17] Parette R, McCrindle R, McMahon K S, *et al.* Halogenated indigo dyes: a likely source of 1,3,6,8-tetrabromocarbazole and some other halogenated carbazoles in the environment [J]. *Chemosphere*, 2015, **127**(1): 18-26.
- [18] Bindra S K, Narang R S. Combustion of flame retardants [J]. *Chemosphere*, 1995, **31**(11-12): 4413-4425.
- [19] Karon K, Lapkowski M, Juozas G. Electrochemical and UV-Vis/ESR spectroelectrochemical properties of polymers obtained from isomeric 2,7-and 3,6-linked carbazole trimers; influence of the linking topology on polymers properties [J]. *Electrochimica Acta*, 2014, **123**: 176-182.
- [20] Katagi T. Bioconcentration, bioaccumulation, and metabolism of pesticides in aquatic organisms [A]. In: Whitacre D M (Ed.). *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology* [M]. New York: Springer, 2010, **204**: 1-132.
- [21] Roberts S J, Walker A, Parekh N R, *et al.* Studies on a mixed bacterial culture from soil which degrades the herbicide linuron [J]. *Pesticide Science*, 1993, **39**(1): 71-78.
- [22] Amine-Khodja A, Boulkamh A, Boule P. Photochemical behaviour of phenylurea herbicides [J]. *Photochemical & Photobiological Sciences*, 2004, **3**(2): 145-156.
- [23] Shaw P D, Hager L P. Biological chlorination. VI. Chloroperoxidase: a component of the β -ketoadipate chlorinase system [J]. *The Journal of Biological Chemistry*, 1961, **236**(6): 1626-1630.
- [24] 智丽飞, 蒋育澄, 胡满成, 等. 氯过氧化物酶的手性有机合成中的应用 [J]. *化学进展*, 2006, **18**(9): 1150-1156.
- [25] Ortiz-Bermúdez P, Hirth K C, Srebotnik E, *et al.* Chlorination of lignin by ubiquitous fungi has a likely role in global organochlorine production [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2007, **104**(10): 3895-3900.
- [26] Öberg G. The natural chlorine cycle - fitting the scattered pieces [J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2002, **58**(5): 565-581.
- [27] Manoj K M, Hager L P. Chloroperoxidase, a janus enzyme [J]. *Biochemistry*, 2008, **47**(9): 2997-3003.
- [28] Breider F, Hunkeler D. Investigating chloroperoxidase-catalyzed formation of chloroform from humic substances using stable chlorine isotope analysis [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, **48**(3): 1592-1600.
- [29] Aeppli C, Bastviken D, Andersson P, *et al.* Chlorine isotope effects and composition of naturally produced organochlorines from chloroperoxidases, flavin-dependent halogenases, and in forest soil [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, **47**(13): 6864-6871.
- [30] Mumbo J, Lenoir D, Henkelmann B, *et al.* Enzymatic synthesis of bromo-and chlorocarbazoles and elucidation of their structures by molecular modeling [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2013, **20**(12): 8996-9005.
- [31] Schmidt A W, Reddy K R, Knölker H J. Occurrence, biogenesis, and synthesis of biologically active carbazole alkaloids [J]. *Chemical Reviews*, 2012, **112**(6): 3193-3328.
- [32] United States Environmental Protection Agency Method 3545A, Pressurized Fluid Extraction (PFE) [S].
- [33] United States Environmental Protection Agency (US EPA) Sustainable Futures/P2 Framework Manual 2012 EPA-748-B12-001, Estimating Persistence, Bioaccumulation, and Toxicity Using the PBT Profiler [S].

CONTENTS

Chemical Characteristics of Particulate Matters and Trajectory Influence on Air Quality in Shanghai During the Heavy Haze Episode in December, 2013	ZHOU Min, QIAO Li-ping, ZHU Shu-hui, <i>et al.</i> (1179)
Analysis of Single Particle Aging and Mixing State at an Agriculture Site (Quzhou) in the North China Plain in Summer Using a Single Particle Aerosol Mass Spectrometer	HUANG Zi-long, ZENG Li-min, DONG Hua-bin, <i>et al.</i> (1188)
Investigation of Aerosol Mixed State and CCN Activity in Nanjing	ZHU Lin, MA Yan, ZHENG Jun, <i>et al.</i> (1199)
Characteristics of Number Concentration Size Distributions of Aerosols Under Different Weather Processes in Beijing	SU Jie, ZHAO Pu-sheng, CHEN Yi-na (1208)
Temporal and Spatial Distribution Characteristics of PM _{2.5} in Chongqing Urban Areas	LIU Yong-lin, SUN Qi-min, ZHONG Ming-yang, <i>et al.</i> (1219)
Comparison of Monitoring Methods of Organic Carbon and Element Carbon in Atmospheric Fine Particles	PANG Bo, JI Dong-sheng, LIU Zi-rui, <i>et al.</i> (1230)
Residue Characteristics of Perfluorinated Compounds in the Atmosphere of Shenzhen	HE Peng-fei, ZHANG Hong, LI Jing, <i>et al.</i> (1240)
Monitoring Atmospheric CO ₂ and δ ¹³ C(CO ₂) Background Levels at Shangdianzi Station in Beijing, China	XIA Ling-jun, ZHOU Ling-xi, LIU Li-xin, <i>et al.</i> (1248)
Concentration and Size Distribution of Bioaerosols in Indoor Environment of University Dormitory During the Plum Rain Period	LIU Ting, LI Lu, ZHANG Jia-quan, <i>et al.</i> (1256)
Air Microbial Pollution and Health Risk of Urban Black Odorous Water	LIU Jian-fu, CHEN Jing-xiong, GU Shi-you (1264)
Particle Size Distribution, Seasonal Variation Characteristics and Human Exposure Assessment of Heavy Metals in Typical Settled Dust from Beijing	CAO Zhi-guo, YU Gang, LÜ Xiang-ying, <i>et al.</i> (1272)
Distribution Characteristics and Source Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Surface Dust of Xi'an City, China	WANG Li, WANG Li-jun, SHI Xing-min, <i>et al.</i> (1279)
Toluene, Benzene and Acetone Adsorption by Activated Carbon Coated with PDMS	LIU Han-bing, JIANG Xin, WANG Xin, <i>et al.</i> (1287)
Distribution Characteristics, Sources and Pollution Assessment of Trace Elements in Surficial Sediments of the Coastal Wetlands, Northeastern Hainan Island	ZHANG Wei-kun, GAN Hua-yang, BI Xiang-yang, <i>et al.</i> (1295)
Heavy Metals Accumulation in the Caoheidian Reclamation Soils: Indicated by Soil Magnetic Susceptibility	XUE Yong, ZHOU Qian, LI Yuan, <i>et al.</i> (1306)
Characteristics of Stable Isotopes in Precipitation and Their Moisture Sources in Mengzi Region, Southern Yunnan	LI Guang, ZHANG Xin-ping, XU You-peng, <i>et al.</i> (1313)
GIS Spatial Distribution and Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in Surface Sediments of Shallow Lakes in Jiangsu Province	LI Ying-jie, ZHANG Lie-yu, WU Yi-wen, <i>et al.</i> (1321)
Microcosm Simulation Study and Methylmercury Forming Mechanism at Landscape Water of City	LIU Xiao-hong, SI You-bin, GUO Zi-wei, <i>et al.</i> (1330)
Seasonal Stratification and the Response of Water Quality of a Temperate Reservoir—Zhoucun Reservoir in North of China	ZENG Ming-zheng, HUANG Ting-lin, QIU Xiao-peng, <i>et al.</i> (1337)
Hydrochemical Characteristics of Snow Meltwater and River Water During Snow-melting Period in the Headwaters of the Ertis River, Xinjiang	WEI Hong, WU Jin-kui, SHEN Yong-ping, <i>et al.</i> (1345)
Relationship Between the Phytoplankton Distribution and Environmental Factors in Fenhe Scenic Spot of Taiyuan	FENG Jia, GUO Yu-ning, WANG Fei, <i>et al.</i> (1353)
Distribution Characteristics of Nitrifiers and Denitrifiers in the River Sediments of Tongling City	CHENG Jian-hua, DOU Zhi-yong, SUN Qing-ye (1362)
Contribution of Base Flow to Total Nitrogen Loading in Subtropical Agricultural Catchments	MA Qiu-mei, LI Wei, WANG Yi, <i>et al.</i> (1371)
Characteristics and Transport Patterns of Ammonia, Nitrites, Nitrates and Inorganic Nitrogen Flux at Epikarst Springs and a Subterranean Stream in Nanshan, Chongqing	ZHANG Yuan-zhu, HE Qiu-fang, JIANG Yong-jun, <i>et al.</i> (1379)
Pollution Characteristics and Evaluation of Nitrogen, Phosphorus and Organic Matter in Sediments of Shanmei Reservoir in Fujian, China	QIU Zu-kai, HU Xiao-zhen, YAO Cheng, <i>et al.</i> (1389)
Effect of <i>Elodea nuttallii</i> -immobilized Nitrogen Cycling Bacteria on Nitrogen Removal Mechanism in an Inflow River, Gonghu Bay	HAN Hua-yang, LI Zheng-kui, WANG Hao, <i>et al.</i> (1397)
Spatial and Temporal Distribution Characteristics of Different Forms of Phosphorus in Three Sorts of Rivers around Lake Taihu	GAO Yong-xia, SONG Yu-zhi, YU Jiang-hua, <i>et al.</i> (1404)
Distribution of Phosphorus Forms in the Overlying Water Under Disturbance with the Addition of Algae	CHEN Jun, LI Yong, LI Da-peng, <i>et al.</i> (1413)
Impacts of Sediment Disturbance on the Distribution of Suspended Particle Size and Phosphorus	GUO Jun-rui, LI Da-peng, LIU Yan-jian (1422)
Effect of Zirconium Modified Kaolin-Based Cap on Migration and Transformation of Phosphorus Between Sediment and Overlying Water	ZHANG Zhe, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui, <i>et al.</i> (1427)
Toxicity of 4-Chlorophenol Solution Under Electrochemical Reduction-oxidation Process	WANG Yan, SHI Qin, WANG Hui, <i>et al.</i> (1437)
Removal and Recycle of Phosphor from Water Using Magnetic Core/Shell Structured Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ Nanoparticles Functionalized with Hydrous Aluminum Oxide	LAI Li, XIE Qiang, FANG Wen-kan, <i>et al.</i> (1444)
Occurrence and Removal of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Their Derivatives in Typical Wastewater Treatment Plants in Beijing	QIAO Meng, QI Wei-xiao, ZHAO Xu, <i>et al.</i> (1451)
Spectral Characteristics of Dissolved Organic Matters in Reject Water from Wastewater Treatment Plants	NIU Tian-hao, ZHOU Zhen, HU Da-long, <i>et al.</i> (1460)
Feasibility and Economic Analysis of Denitrification of Photovoltaic Wastewater Containing High Fluorine	LI Xiang, ZHU Liang, HUANG Yong, <i>et al.</i> (1467)
Quick Start-up and Sustaining of Shortcut Nitrification in Continuous Flow Reactor	WU Peng, ZHANG Shi-ying, SONG Yin-ling, <i>et al.</i> (1472)
Performance Recoverability of Denitrifying Granular Sludge Under the Stressing Effect of Nanoscale Zero-valent Iron	WANG Fan-fan, QIAN Fei-yue, SHEN Yao-liang, <i>et al.</i> (1478)
Effect of Low-concentration Ciprofloxacin on the Nitrification and Nitrifying Microorganisms of Biofilms in Biological Aerated Filter	HE Shi, GU Chao-chao, WEI Xin, <i>et al.</i> (1485)
Optimization Study on the Nitrogen and Phosphorus Removal of Modified Two-sludge System Under the Condition of Low Carbon Source	YANG Wei-qiang, WANG Dong-bo, LI Xiao-ming, <i>et al.</i> (1492)
Effects of Short-time Conservation Tillage Managements on Greenhouse Gases Emissions from Soybean-Winter Wheat Rotation System	XIE Yan, CHEN Xi, HU Zheng-hua, <i>et al.</i> (1499)
Diurnal and Seasonal Dynamic Variation of Soil Respiration and Its Influencing Factors of Different Fenced Enclosure Years in Desert Steppes	CUI Hai, ZHANG Ya-hong (1507)
Correlation Among Soil Organic Carbon, Soil Inorganic Carbon and the Environmental Factors in a Typical Oasis in the Southern Edge of the Tarim Basin	GONG Lu, ZHU Mei-ling, LIU Zeng-yuan, <i>et al.</i> (1516)
Effects of Low-Molecular-Weight Organic Acids on the Speciation of Pb in Purple Soil and Soil Solution	LIU Jiang, JIANG Tao, HUANG Rong, <i>et al.</i> (1523)
Phytoremediation of Petroleum Contaminated Soils with <i>Iris pseudacorus</i> L. and the Metabolic Analysis in Roots	WANG Ya-nan, CHENG Li-juan, ZHOU Qi-xing (1531)
Oxidation Process of Dissolvable Sulfide by Manganite and Its Influencing Factors	LUO Yao, LI Shan, TAN Wen-feng, <i>et al.</i> (1539)
Screening and Enzyme Production Characteristics of Thermophilic Cellulase-producing Strains	FENG Hong-mei, QIN Yong-sheng, LI Xiao-fan, <i>et al.</i> (1546)
Development of Determination Method of Fluoroquinolone Antibiotics in Sludge Based on Solid Phase Extraction and HPLC-Fluorescence Detection Analysis	DAI Xiao-hu, XUE Yong-gang, LIU Hua-jie, <i>et al.</i> (1553)
Distribution and Risk Assessment of Sulfonamides Antibiotics in Soil and Vegetables from Feedlot Livestock	JIN Cai-xia, SI Xiao-wei, WANG Zi-ying, <i>et al.</i> (1562)
Influence of Four Kinds of PPCPs on Micronucleus Rate of the Root-Tip Cells of <i>Vicia-faba</i> and Garlic	WANG Lan-jun, WANG Jin-hua, ZHU Lu-sheng, <i>et al.</i> (1568)
Environmental Behaviors and Ecotoxicology of the Emerging Contaminants Polyhalogenated Carbazoles	LIN Kun-de, CHEN Yan-qiu, YUAN Dong-xing (1576)
Classification of Priority Area for Soil Environmental Protection Around Water Sources: Method Proposed and Case Demonstration	LI Lei, WANG Tie-yu, WANG Xiao-jun, <i>et al.</i> (1584)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军
朱永官 刘志培 刘 毅 汤鸿霄 孟 伟 周宗灿 林金明
欧阳自远 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2016年4月15日 第37卷 第4期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 37 No. 4 Apr. 15, 2016

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	欧阳自远	Editor-in -Chief		OUYANG Zi-yuan
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市2871信箱(海淀区双清路 18号, 邮政编码:100085) 电话:010-62941102, 010-62849343 传真:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel:010-62941102, 010-62849343; Fax:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科 学 出 版 社 北京东黄城根北街16号 邮政编码:100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印 刷 装 订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科 学 出 版 社 电话:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com	Distributed	by	Science Press Tel:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易总公司 (北京399信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 120.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行