

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第34卷 第5期

Vol.34 No.5

2013

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

基于过氧化物的消毒技术研究进展	习海玲, 赵三平, 周文 (1645)
环境损害评估: 国际制度及对中国的启示	张红振, 曹东, 於方, 王金南, 齐霖, 贾倩, 张天柱, 骆永明 (1653)
不同国家基于健康风险的土壤环境基准比较研究与启示	徐猛, 颜增光, 贺萌萌, 张超艳, 侯红, 李发生 (1667)
蚯蚓堆肥及蝇蛆生物转化技术在有机废弃物处理应用中的研究进展	张志剑, 刘萌, 朱军 (1679)
基于生态分区的我国湖泊营养盐控制目标研究	刁晓君, 席北斗, 何连生, 邓祥征, 吴锋, 王鹏腾 (1687)
我国东北地区地表水酸化现状	徐光仪, 康荣华, 罗遥, 段雷 (1695)
西安市对渭河水质的影响分析	于婕, 李怀恩 (1700)
极端干旱水文年(2011年)夏季珠江口溶解氧的分布特征及影响因素研究	叶丰, 黄小平, 施震, 刘庆霞 (1707)
应用相平衡分配法建立湘江衡阳段沉积物重金属质量基准	韩超南, 秦延文, 郑丙辉, 张雷, 曹伟 (1715)
长江口海域底栖生态环境质量评价——AMBI 和M-AMBI 法	蔡文倩, 孟伟, 刘录三, 朱延忠, 周娟 (1725)
温州城市降雨径流中 BOD ₅ 和 COD 污染特征及其初始冲刷效应	王骏, 毕春娟, 陈振楼, 周栋 (1735)
影响悬浮颗粒物吸收系数测量的相关因素研究	余小龙, 沈芳, 张晋芳 (1745)
香溪河库湾春季 pCO ₂ 与浮游植物生物量的关系	袁希功, 黄文敏, 毕永红, 胡征宇, 赵玮, 朱孔贤 (1754)
紊流脉动强度对藻类生长及水环境的影响研究	雷雨, 龙天渝, 伞磊, 安强, 朱芳 (1761)
高铁酸钾对水中藻类及其次生臭味污染物二甲基三硫醚同步去除研究	马晓雁, 张泽华, 王红宇, 胡仕斐, 李青松 (1767)
纳米 Fe ₃ O ₄ -H ₂ O ₂ 非均相 Fenton 反应催化氧化邻苯二酚	何洁, 杨晓芳, 张伟军, 王东升 (1773)
水中茶普生的紫外光降解机制及其产物毒性研究	马杜娟, 刘国光, 吕文英, 姚锐, 周丽华, 谢成屏 (1782)
酸活化赤泥催化臭氧氧化降解水中硝基苯的效能研究	康雅凝, 李华楠, 徐冰冰, 齐飞, 赵伦 (1790)
镉污染应急处置含镉絮体稳定性实验研究	柳王荣, 魏清伟, 杨仁斌, 许振成, 曾东 (1797)
基于光学在线监测及形态学研究的絮凝体强度分析方法	金鹏康, 冯永宁, 王宝宝, 王晓昌 (1802)
不同电子供体下三氯苯酚的还原脱氯机制研究	万金泉, 胡梦蝶, 马邕文, 黄明智 (1808)
壳聚糖季铵盐磁性颗粒的制备及其对甲基橙的吸附效果	张聪璐, 胡筱敏, 英诗颖, 王芳 (1815)
城市污水二级出水超滤膜污染与膜特性的研究	孟晓荣, 张海珍, 王磊, 王旭东, 赵亮 (1822)
倒置 A ² /O- MBR 处理城市污水的中试研究	张健君, 邹高龙, 杨淑芳, 丁星, 王莉, 毛乾庄, 杨丹 (1828)
不同电子供体的硫自养反硝化脱氮实验研究	袁莹, 周伟丽, 王晖, 何圣兵 (1835)
短程同步硝化反硝化过程的脱氮与 N ₂ O 释放特性	梁小玲, 李平, 吴锦华, 王向德 (1845)
基于固相萃取的水中多种有毒有害有机污染物富集方法优化	张明全, 李锋民, 吴乾元, 胡洪营 (1851)
多环麝香污染胁迫对蚯蚓特异性蛋白基因表达的影响	陈春, 刘潇威, 郑顺安, 周启星, 李松 (1857)
浙江省制药行业典型挥发性有机物臭氧产生潜力分析及健康风险评价	徐志荣, 王浙明, 许明珠, 何华飞 (1864)
苯系物光催化开环降解产物低级醛类的健康效应	赵伟荣, 廖求文, 杨亚楠, 戴九松 (1871)
四川妇女血清中多溴联苯醚的浓度水平与组成特征	邵敏, 陈永亨, 李晓宇 (1877)
咪唑类离子液体毒性的 QSAR/QSPR 研究	赵继红, 赵永升, 张宏忠, 张香平 (1882)
宁夏石嘴山河滨工业园区表层土壤重金属污染的时空特征	樊新刚, 米文宝, 马振宁, 王婷玉 (1887)
内蒙古包头白云鄂博矿区及尾矿区周围土壤稀土污染现状和分布特征	郭伟, 付瑞英, 赵仁鑫, 赵文静, 郭江源, 张君 (1895)
福建省重点城市路面尘负荷及化学组成研究	郑桢, 杨冰玉, 吴水平, 王新红, 陈晓秋 (1901)
重金属污染场地电阻率法探测数值模拟及应用研究	王玉玲, 能昌信, 王彦文, 董路 (1908)
丛枝菌根真菌对稀土尾矿中大豆生长和稀土元素吸收的影响	郭伟, 赵仁鑫, 赵文静, 付瑞英, 郭江源, 张君 (1915)
海洋细菌 N3 对几种赤潮藻的溶藻效应	史荣君, 黄洪辉, 齐占会, 胡维安, 田梓杨, 戴明 (1922)
1 株分离自煤矿废水的铁硫氧化细菌 LY01 的鉴定及其氧化特性研究	刘玉娇, 杨新萍, 王世梅, 梁银 (1930)
1 株苯并[a]芘高效降解菌的筛选与降解特性	蔡瀚, 尹华, 叶锦韶, 常晶晶, 彭辉, 张娜, 何宝燕 (1937)
2,2',4,4'-四溴联苯醚的好氧微生物降解	张姝, Giulio Franco, 李晓豹, 卢晓霞, 侯珍, 杨君君 (1945)
养猪废水培养微生物絮凝剂产生菌群 B-737 及发酵特性	裴瑞林, 信欣, 张雪乔, 周迎芹, 姚力, 羊依金 (1951)
1997~2011 年北京市空气中酸性物质与降水组分变化趋势的相关性分析	陈圆圆, 田贺忠, 杨懂艳, 邹本东, 鹿海峰, 林安国 (1958)
黄山降水酸度及电导率特征分析	石春娥, 邓学良, 吴必文, 洪杰, 张苏, 杨元建 (1964)
夏季黄山不同高度大气气溶胶水溶性离子特征分析	文彬, 银燕, 秦彦硕, 陈魁 (1973)
广州秋季灰霾污染过程大气颗粒物有机酸的污染特征	谭吉华, 赵金平, 段菁春, 马永亮, 贺克斌, 杨复沫 (1982)
福建省三大城市冬季 PM _{2.5} 中有机碳和元素碳的污染特征	陈衍婷, 陈进生, 胡恭任, 徐玲玲, 尹丽倩, 张福旺 (1988)
上海市含碳大气颗粒物的粒径分布	袁宁, 刘卫, 赵修良, 王广华, 姚剑, 曾友石, 刘遂庆 (1995)
上海市浦东城区二次气溶胶生成的估算	崔虎雄, 吴迺名, 段玉森, 伏晴艳, 张懿华, 王东方, 王茜 (2003)
沙尘暴期间上海市大气颗粒物元素地球化学特征及其物源示踪意义	钱鹏, 郑祥民, 周立旻 (2010)
厦门秋季近郊地面 CO ₂ 浓度变化特征研究	李燕丽, 穆超, 邓君俊, 赵淑惠, 杜可 (2018)
GC-MS 和 GC-ECD 同时在线观测本底大气中的 HCFC-142b	郭立峰, 姚波, 周凌晔, 李培昌, 许林 (2025)
城市居家环境空气真菌群落结构特征研究	方治国, 欧阳志云, 刘芃, 孙力, 王小勇 (2031)
城市污水处理厂挥发性芳香烃的气味指纹及定量评价研究	郭薇, 王伯光, 唐小东, 刘舒乐, 何洁, 张春林 (2038)
内河多点分散码头大气污染叠加影响特征	刘建昌, 李兴华, 徐洪磊, 程金香, 王忠岱, 肖杨 (2044)
义马煤中铅的热稳定性及转化行为研究	刘瑞卿, 王钧伟 (2051)
基于能源消费情景模拟的北京市主要大气污染物和温室气体协同减排研究	谢元博, 李巍 (2057)
《环境科学》征订启事(1652) 《环境科学》征稿简则(1789) 信息(1807, 1821, 1881, 1987) 专辑征稿通知(1863)	

四川妇女血清中多溴联苯醚的浓度水平与组成特征

邵敏, 陈永亨*, 李晓宇

(广州大学环境科学与工程学院, 广州 510006)

摘要: 用气相色谱-质谱的选择离子法测定四川省妇女血清中多溴联苯醚的质量浓度, 并对其组成特征及主要来源进行了研究。在被测的 11 种多溴联苯醚当中, BDE-209 是主要成分, 质量浓度从 $0.12 \sim 2.38 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 中值为 $0.63 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 占多溴联苯醚总量的质量分数为 63.57% ~ 90.34%, 其次是 BDE-66、-99 和 -100, 其它多溴联苯醚几乎没有检出, 表明污染主要来自十溴联苯醚, 其次是四溴和五溴联苯醚。实验结果与其它国家的数据相比, 表明多溴联苯醚对普通妇女的污染在四川还处于一个较低的水平。

关键词: 多溴联苯醚; 环境雌激素; 气相色谱-质谱; 选择离子法; 妇女血清

中图分类号: X131; X502 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2013)05-1877-05

Compositions and Distribution Characteristics of Polybrominated Diphenyl Ethers in Serum of Women from Sichuan Province

SHAO Min, CHEN Yong-heng, LI Xiao-yu

(Environmental Science and Engineering Institute of Guangzhou University, Guangzhou 510006, China)

Abstract: The serum concentrations of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in women from Sichuan province were detected via gas chromatograph-mass spectrometry in selected ion monitoring mode (SIM). Based on the experimental data, the compositions and distribution characteristics of PBDEs as well as pollution resource were also explored. Among these 11 congeners of PBDEs detected, BDE-209 was the dominant congener accounting for 63.57% - 90.34% in the total PBDEs, followed by BDE-66, -99 and -100. The concentrations of BDE-209 ranged from 0.12 to $2.38 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ and the mean concentration was $0.63 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Other congeners of these 11 PBDEs could not be detected. The data indicated that the major pollution came from deca-BDE, followed by tetra-BDE and penta-BDE. At the mean time, this result also showed that the pollution of PBDEs in Sichuan province was still at a lower level for ordinary women when compared to the data from other countries.

Key words: polybrominated diphenyl ethers (PBDEs); environmental estrogen; gas chromatograph-mass spectrometry; selected ion monitoring mode (SIM); women serum

环境雌激素对人类的健康与生殖、神经系统有着直接的危害作用^[1~4], 它们主要通过模拟内分泌激素的作用与下丘脑垂体、子宫等器官的雌激素受体结合, 从而干扰人体和其它动物的内分泌系统的正常运作, 导致生殖系统的发育不良, 肿瘤及畸形, 生育能力下降。环境雌激素多溴联苯醚 (polybrominated diphenyl ethers, PBDEs) 的主要用途是阻燃剂, 广泛应用于电子、电器、化工、建材、纺织等领域, 是家用电器、计算机、泡沫塑料、地毯和布料、汽车内饰不可缺失的成分^[5], 因而对人们的生活环境与健康有着直接与深刻的影响。常用的为五溴、八溴和十溴联苯醚, 其中十溴联苯醚用途最广, 因其价格低廉、性能优越、急性毒性在所有溴代联苯醚中最低。

国外研究 PBDEs 在环境中的污染及对动物、人体的影响始于 20 世纪 70 年代末^[6], 因其具有环境持久性, 生物可累积性, 远距离传输和对人体具有毒害效应等特性^[7], 80 年代逐渐备受关注^[8,9]。我国对 PBDEs 的研究展开得比较晚, 从

2003 年才开始系统地研究 PBDEs 对环境的污染, 大多是对珠江三角洲地区的河流及水体沉积物、大气及室内空气、动物体内的多溴联苯醚的含量、分布及污染来源进行研究^[10,11]。近几年, 也展开了对电子垃圾拆解工人血清中的 PBDEs 研究^[12]。国内近年来经济发展迅猛, 多溴联苯醚作为阻燃剂被大量用于电子产品、塑料包装及建筑材料的生产, 在中国每年的消耗量可达 20 万 t, 并且有逐年增加的趋势。许多地区, 如珠江三角洲, 是中国及世界电子/电器制造业基地之一, 同时有些地区是全世界最大的电子垃圾拆解基地。由于很多从业人员对 PBDEs 的危害意识不足, 导致在生产 and 处置这类有害物质时, 未采取有效的安全措施, 严重污染当地的大气、土壤、水体和生物, 最终对人

收稿日期: 2012-08-24; 修订日期: 2012-10-17

基金项目: 环境保护公益性行业科研专项(201109001-08); 国家自然科学基金项目(81270665)

作者简介: 邵敏(1968~), 女, 博士, 主要研究方向是环境雌激素与人体健康, E-mail: shao_min2003@yahoo.com

* 通讯联系人, E-mail: chen_yong_heng@163.com

体的健康造成危害。

本研究基于国内对多溴联苯醚的研究主要是以水体、沉积物、垃圾、大气等为对象,且其影响比较直接,而进入人体后,有可能积蓄,也可能发生代谢作用,另外,血清样品也比较难获取,因而对其在人体血清中的蓄积状况研究不多,所以展开了人体血清中多溴联苯醚组成分布的初步调查,了解其在人体的污染水平,以期有关部门提供环境雌激素在人体的污染现状的资料,建立符合我国国情的环境保护措施。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

Trace DSQ 气相色谱-质谱仪(美国 Thermo Fisher 公司),EFAA-DC 12 型氮吹仪(上海安谱实验仪器有限公司),Laborota 4000 efficient 型旋转蒸发器(德国 Heidolph 公司),SB 3200DT 型超声清洗机(宁波新芝生物科技股份有限公司)。正己烷,二氯甲烷为 HPLC 级试剂,丙酮为分析纯,经二次重蒸后使用。硅胶(60~200 μm)实验前与脱脂棉均系二氯甲烷索氏抽提 72 h 后置于干燥器中备用;镊子,药勺和氮吹针头都用甲醇超声清洗后待用;无水硫酸钠与氯化钠于 450℃ 焙烧 4 h 后,密封于干燥器中待用。购自美国 Accustandards(New Haven, CT)的标样有:多溴联苯醚 9 种混合标样($10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,其中包含 2,4,4'-三溴联苯醚(BDE-28)、2,2',4,4'-四溴联苯醚(BDE-47)、2,3',4,4'-四溴联苯醚(BDE-66)、2,2',3,4,4'-五溴联苯醚(BDE-85)、2,2',4,4',5-五溴联苯醚(BDE-99)、2,2',4,4',6-五溴联苯醚(BDE-100)、2,2',3,4,4',5'-六溴联苯醚(BDE-138)、2,2',4,4',5,5'-六溴联苯醚(BDE-153)、2,2',4,4',5,6'-六溴联苯醚(BDE-154)];BDE-209($50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,十溴联苯醚)。购自美国 Uitra Scientific(North Kingstown, RI)的标样有 PCB-209($500\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,十氯联苯醚)。购自美国 Cambridge Isotope laboratories(Andover, MA)的标样有:BDE-118($50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,即 2,3',4,4',5-五溴联苯醚);BDE-183($50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,即 2,2',3,4,4',5',6-七溴联苯醚); $^{13}\text{C}_{12}$ BDE-209($50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)。

1.2 样品的前处理

将 1 mL 血清倒入 125 mL 锥形瓶中,加入回收率指示物 PCB-209,再加入 1 mL($6\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) HCl 溶液,振荡,然后加入 20 mL 乙醚,剧烈振荡,倒入 80 mL 的分液漏斗,静置,分层,分离出有机相,然后用

10 mL 乙醚再萃取两次,合并有机相,用 40 mL 饱和氯化钠溶液洗涤,弃去氯化钠溶液。有机相用无水硫酸钠脱水干燥后在旋转蒸发仪上浓缩到 1 mL 左右,过中性硅胶柱,用 10 mL 正己烷与二氯甲烷的混合液(7:3,体积比)淋洗多溴联苯醚组分。在旋转蒸发仪上把淋洗液旋干后转移入细胞瓶,用氮吹仪吹干溶剂,加入内标物 BDE-118(除 BDE-209 外的 PBDEs 的内标,)和 $^{13}\text{C}_{12}$ BDE-209(BDE-209 的内标),用正己烷定容至 300 μL ,待测。至此,完成了对 PBDEs 组分的提取。

1.3 仪器条件

PBDEs:DB-5MS(30 m $\times$ 0.25 mm i. d $\times$ 0.1 μm)毛细管柱^[13],载气为 He,恒流,柱流量为 1.2 mL $\cdot\text{min}^{-1}$,无分流进样,进样量为 1 μL ;进样口温度 270℃,升温程序为:初始温度 100℃,保持 1 min,然后以 20℃ $\cdot\text{min}^{-1}$ 升温到 210℃,再以 4℃ $\cdot\text{min}^{-1}$ 升温到 250℃,再以 2℃ $\cdot\text{min}^{-1}$ 升温到 290℃,并保持 5 mins。

BDE-209:BDE-209 组分的耐热性不是很好,在 30 m 色谱柱里高温时会分解,所以换用 15 m 的色谱柱^[13]。DB-5MS(15 m $\times$ 0.25 mm i. d $\times$ 0.1 μm)毛细管柱,载气为 He,恒流,柱流量为 1.2 mL $\cdot\text{min}^{-1}$,无分流进样,进样量为 1 μL ;进样口温度 270℃,升温程序:初始温度 100℃,保持 1 min,然后以 20℃ $\cdot\text{min}^{-1}$ 升温到 240℃,再以 10℃ $\cdot\text{min}^{-1}$ 升温到 300℃,并保持 10 mins。

质谱条件:PBDEs 组分电离模式为:离子源温度为 200℃^[13],为负化学电离源(NCI),高纯甲烷($\geq 99.9999\%$)。电子轰击能量为 100 eV,接口温度是 290℃,样品定量检测时用选择性离子扫描模式(SIM)。检测离子见表 1。

1.4 质量保证和质量控制

在实验过程中,为确保数据的可靠与精确,运用方法空白、空白加标、样品重复和内标法定量进行质量控制。每 20 个实验样品都要做方法空白和空白加标,在化学前处理时,所有样品中都要加回收率指示物 PCB-209 进行示踪,并且在样品上机分析前,在组分中加入 BDE-118 和 $^{13}\text{C}_{12}$ BDE-209 用以定量,尽量减少实验过程中人为因素和仪器的原因对实验结果所产生的影响。

2 结果与讨论

2.1 标准曲线,检出限,精密度与回收率

PBDEs 的标准溶液的浓度分别为 0.2、0.4、0.6、1.0、2.0、3.0、5.0、10.0 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$; BDE-209

表 1 多溴联苯醚保留时间(分钟)和特征离子

Table 1 Retention time (min) and characteristic ions of Polybrominated diphenyl ethers			
目标化合物	保留时间	定量离子	定性离子
BDE(brominated diphenyl ether,多溴联苯醚)组分			
BDE-28(2,4,4'-三溴联苯醚)	9. 68	79,81	
BDE-47(2,2',4,4'-四溴联苯醚)	12. 37	79,81	
BDE-66(2,3',4,4'-四溴联苯醚)	12. 90	79,81	
BDE-100(2,2',4,4',6-五溴联苯醚)	14. 85	79,81	
BDE-99(2,2',4,4',5-五溴联苯醚)	15. 78	79,81	
BDE-85(2,2',3,4,4'-五溴联苯醚)	17. 32	79,81	
BDE-154(2,2',4,4',5,6'-六溴联苯醚)	18. 14	79,81	
BDE-153(2,2',4,4',5,5'-六溴联苯醚)	19. 72	79,81	
BDE-138(2,2',3,4,4',5'-六溴联苯醚)	21. 85	79,81	
BDE-183(2,2',3,4,4',5',6-七溴联苯醚)	24. 46	79,81	
BDE-118(2,3',4,4',5-五溴联苯醚)	16. 56	79,81	
PCB-209(十氯联苯醚)	16. 92	498	
BDE-209(十溴联苯醚)	17. 10	486. 7,	488. 7
¹³ C ₁₂ BDE-209(带 ¹³ C ₁₂ 的十溴联苯醚)	17. 08	494. 7	492. 7

的标准溶液的浓度分别为 1.0、3.0、5.0、7.0、10.0、12.0、15.0、20.0 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。PBDEs 目标化合物的检出限为 0.006 ~ 0.056 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ；将3 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 PBDEs 标准溶液连续上机测定 5 次, PBDEs 的 RSD 值分别为 3.48% ~ 12.3%。空白加标实验是采用萃取溶液乙醚作为基质进行空白加标, PBDEs 目标化合物回收率为 71.8% ~ 95.3%, 加标回收物 PCB-209 回收率为 86.7% ~ 90.4%；在方法空白实验中, 空白样品没有发现目标化合物, 表明在实验过程中, 没有受到外界的污染, 加标回收物 PCB-209 回收率为 85.6% ~ 88.3%；实际血清样品中, 加标回收物 PCB-209 回收率为 69.8% ~ 89.3%。

2.2 含量水平与组成分布

此次实验, 共分析了 51 个妇女血样, 有采自子宫妇科疾病的患者, 如子宫肌瘤、纵膈子宫、子宫内膜异位症、前庭大腺脓肿、继发性不孕、多囊卵巢综合症等, 也有来自正常人群。以期通过本实验,

检测患有妇科疾病人群与普通正常人群的血清中雌激素水平, 判断他们之间是否存在差异。这 51 个血样中的多溴联苯醚的各组分含量及分布见表 2。在 11 种被测的多溴联苯醚当中, BDE-209 是主要成分, 含量从 0.12 ~ 2.38 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 中值为 0.63 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 占多溴联苯醚总量的 63.57% ~ 90.34%, 其次是 BDE-66, 含量从 0.10 ~ 0.20 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 中值为 0.14 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 只含微量 BDE-99 和-100, 其它多溴联苯醚几乎没有被检出；另从实验结果来看, 由于多溴联苯醚的含量在这 51 个血清样品中都比较低, 很难区分其含量在妇科疾病人群与普通人群血样中的差别, 故在表 2 中没有将它们一一分别列出。

本实验的结果与其它国家人体血清中 PBDEs 的分布形式明显不同, 其它国家人体血清多以 BDE-47, -99, -100, -153 为主要同系物, 而在这次实验, 其它成分几乎没有, 只有 BDE-209 含量较高, 这可能与在不同年代使用不同的阻燃剂有关。Thomsen

表 2 51 个人体血清样品中的多溴联苯醚组成分布

Table 2 Concentrations of Polybrominated diphenyl ethers in 50 human serum samples				
目标化合物	中值/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	范围/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	BDE209/ $\sum$ PBDEs/%	检出限/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$
BDE-28(2,4,4'-三溴联苯醚)	0.04	0.01 ~ 0.07		0.005 9
BDE-47(2,2',4,4'-四溴联苯醚)	0.01	0.00 ~ 0.01		0.004 5
BDE-66(2,3',4,4'-四溴联苯醚)	0.14	0.10 ~ 0.20		0.018 2
BDE-100(2,2',4,4',6-五溴联苯醚)	0.05	0.04 ~ 0.08		0.004 8
BDE-99(2,2',4,4',5-五溴联苯醚)	0.08	0.05 ~ 0.09		0.011 1
BDE-85(2,2',3,4,4'-五溴联苯醚)	0	0		0.015 4
BDE-154(2,2',4,4',5,6'-六溴联苯醚)	0	0		0.005 9
BDE-153(2,2',4,4',5,5'-六溴联苯醚)	0	0		0.009 5
BDE-138(2,2',3,4,4',5'-六溴联苯醚)	0	0		0.013 3
BDE-183(2,2',3,4,4',5',6-七溴联苯醚)	0	0		0.018 2
BDE-209(十溴联苯醚)	0.63	0.43 ~ 2.38	63.57 ~ 90.34	0.012 8

等^[14]、Mazda 等^[15]和 Sjödin 等^[16]都分别指出 BDE-47 是被检出的多溴联苯醚的主要同系物,其次是 BDE-99,-100。Sjödin 等^[16]在其研究中报告了美国 2 000 多份人体血清多溴联苯醚的组成分布情况,主要是 BDE-47,其次是 BDE-153,-99,-100, BDE-47 的中值达 $20.5 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

其数值与其它国家人体血清中多溴联苯醚的含量相比^[15,16],明显偏低,表明多溴联苯醚对人体的污染在四川还处于一个较低的水平,可能是由于四川工业发展较晚,多溴联苯醚在生物与人体内富集不是很严重所致。例如,Mazdai 等^[15]指出,多溴联苯醚在美国怀孕母亲的血清浓度为 $15 \sim 580 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$,在胎儿的血清浓度为 $14 \sim 460 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$, BDE-47 占多溴联苯醚总量的 $53\% \sim 64\%$ 。Stapleton 等^[17]在检测美国泡沫及地毯组装厂工人血清中多溴联苯醚的浓度时,发现对照组人群(即普通人群)的平均浓度就达 $19 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$,工人的平均水平更高达 $178 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

2.3 来源分析

实验结果表明污染主要来自十溴、四溴与五溴,与国内其它有关多溴联苯醚污染研究的结论相符。邱孟德等^[18]在 2012 年对珠江三角洲佛山市顺德区容桂镇电器工业区河涌沉积物多溴联苯醚的含量进行了空间和垂直分布研究,十溴联苯醚含量为 $56 \sim 337 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$,占多溴联苯醚总含量的 $90\% \sim 99\%$,并由此得出结论,十溴联苯醚是最主要污染物,与十溴联苯醚是电器工业主要使用的阻燃材料相关。陈来国在 2007 年对广州地区的大气作了多溴联苯醚的污染研究^[10],发现 BDE-209,-47 和-99 是其主要成分,含量占 11 种多溴联苯醚的 80% 以上, BDE-209 的含量为 $116.3 \sim 888.17 \text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$,占多溴联苯醚总量的 $47.8\% \sim 78.8\%$,其次为 BDE-47,-99。陈社军等^[11]在其研究中也指出,珠江三角洲表层沉积物的多溴联苯醚污染主要来自 BDE-209、-47 和-99,总的多溴联苯醚含量为 $12.7 \sim 7361 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$,其中 BDE-209 平均含量为 $1199 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$,要远高于其它同系物的含量,在绝大多数样品中占 80% 以上。卢晓霞等^[19]也对北京地区表层沉积物中多溴联苯醚含量进行了研究,发现 14 种多溴联苯醚的总量范围为 $7.97 \sim 131.64 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$,其中 BDE-209 范围为 $7.44 \sim 116.40 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$,占总量的 80% 以上。从以上的研究结果得出结论, BDE-209 是主要的污染物,这可能与阻燃剂的使用有关,如前所述,在中国,十溴联苯醚是目前工业中用途最广的

阻燃剂,污染环境最为严重,在很多地区普遍存在十溴联苯醚的污染,所以对人体健康影响也最为深刻。

3 结论

(1)通过本实验,初步了解了多溴联苯醚在四川对普通妇女的污染程度还不是很严重,其含量在 $2.5 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 以下,与其它国家相比,还处于一个较低的水平。

(2)本实验结果表明多溴联苯醚的含量在患有妇科子宫炎症与普通正常人群的血清中没有明显区别。

(3)在 11 种被测的多溴联苯醚当中, BDE209 是主要成分,占多溴联苯醚总量的 60% 以上,其次是四溴和五溴。

致谢:感谢四川大学华西第二医院许良智教授提供血清样品。

参考文献:

- [1] 赵泽文, 常青, 梁志清, 等. 环境雌激素对健康的影响[J]. 中国临床康复, 2004, 8(9): 1724-1725.
- [2] Darnerud P O. Toxic effects of brominated flame retardants in man and in wildlife[J]. Environment International, 2003, 29(6): 841-853.
- [3] 史熊杰, 刘春生, 余珂, 等. 环境内分泌干扰物毒理学研究[J]. 化学进展, 2009, 21(2-3): 340-349.
- [4] 杨再福, 赵晓祥. 环境雌激素对水生动物的影响研究进展[J]. 生态环境, 2005, 14(1): 108-112.
- [5] 薛铮然, 李海静. 高效溴系阻燃剂十溴联苯醚生产工艺研究[J]. 山东化工, 2002, 31(4): 31-32.
- [6] DeCarlo V J. Studies on brominated chemicals in the environment[J]. Annals New York Academy of Sciences, 1979, 320: 678-681.
- [7] 罗孝俊, 麦碧娴, 陈社军. PBDEs 研究的最新进展[J]. 化学进展, 2009, 21(2-3): 359-368.
- [8] Anderson Ö, Blomkist G. Polybrominated aromatic pollutants found in fish in Sweden[J]. Chemosphere, 1981, 10(9): 1051-1060.
- [9] Jansson B, Asplund L, Olsson M. Brominated flame retardants-ubiquitous environmental pollutants[J]. Chemosphere, 1987, 16(10-12): 2343-2349.
- [10] 陈来国, 麦碧娴, 许振成, 等. 广州市夏季大气中多氯联苯和多溴联苯醚的含量及组成对比[J]. 环境科学学报, 2008, 28(1): 150-159.
- [11] 陈社军, 麦碧娴, 曾永平, 等. 珠江三角洲及南海北部海域表层沉积物中多溴联苯醚的分布特征[J]. 环境科学学报, 2005, 25(9): 1265-1271.
- [12] 任国发, 于志强, 孙延枫, 等. 电子垃圾拆解工人血清中多溴联苯醚代谢产物的识别及其特征[J]. 上海大学学报(自然科学版), 2010, 16(5): 441-446.
- [13] 屈伟月, 毕新慧, 盛国英, 等. 色谱-负离子化学源-质谱联用

- 仪测定人体血液中多溴联苯醚[J]. 分析化学, 2007, **35**(7): 1015-1017.
- [14] Thomsen C, Lundanes E, Becher G. A Time related study on brominated flame retardants in serum samples from the general population in Norway[J]. *Organohalogen Compounds*, 2001, **52**: 206-209.
- [15] Mazdai A, Dodder N G, Abernathy M P, *et al.* Polybrominated diphenyl ethers in maternal and fetal blood samples [J]. *Environmental Health Perspectives*, 2003, **111**(9): 1249-1252.
- [16] Sjödin A, Patterson D G Jr, Bergman A. Brominated flame retardants in serum from U. S. blood donors[J]. *Environmental Science and Technology*, 2001, **35**(19): 3830-3833.
- [17] Stapleton H M, Sjödin A, Jones R S, *et al.* Serum levels of Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) in foam recyclers and carpet installers working in the United States[J]. *Environmental Science and Technology*, 2008, **42**(9): 3453-3458.
- [18] 邱孟德, 邓代永, 余乐洵, 等. 典型电器工业区河涌沉积物中的多溴联苯醚空间和垂直分布[J]. *环境科学*, 2012, **33**(2): 580-586.
- [19] 卢晓霞, 陈超琪, 欧阳, 等. 北京地区表层沉积物中多溴联苯醚含量特征及其生态风险[J]. *中国科技论文在线*, 2011, **4**(24): 2246-2252.

《环境科学》多项引证指标名列前茅

2012 年 12 月 7 日,中国科学技术信息研究所在中国科技论文统计结果发布会上公布了 2011 年度中国科技论文统计结果. 统计结果显示 2011 年度《环境科学》多项引证指标位居环境科学技术、安全科学技术类科技期刊前列.

《环境科学》综合评价总分 81.2,排名第一,总被引频次 5 359,影响因子 0.956.

综合评价总分是根据中国科技期刊综合评价指标体系,计算多项科学计量指标(总被引频次、影响因子、他引率、基金论文比、引文率等),采用层次分析法确定重要指标的权重,分学科对每种期刊进行综合评定,计算出每个期刊的综合评价总分. 这项指标屏蔽了各个学科之间总体指标背景值的差异,使科技期刊可以进行跨学科比较. 根据发布的统计结果,2011 年度《环境科学》综合评价总分 81.2,在被统计的 1998 种核心期刊中名列第 41 位,在被统计的 37 种环境科学技术、安全科学技术类期刊中名列第一.

CONTENTS

Advances in Peroxide-Based Decontaminating Technologies	XI Hai-ling, ZHAO San-ping, ZHOU Wen (1645)
Environmental Damage Assessment; International Regulations and Revelation to China	ZHANG Hong-zhen, CAO Dong, YU Fang, <i>et al.</i> (1653)
Human Health Risk-Based Environmental Criteria for Soil: A Comparative Study Between Countries and Implication for China	XU Meng, YAN Zeng-guang, HE Meng-meng, <i>et al.</i> (1667)
Organic Waste Treatment by Earthworm Vermicomposting and Larvae Bioconversion: Review and Perspective	ZHANG Zhi-jian, LIU Meng, ZHU Jun (1679)
Strategies of Nutrients Control in Lakes Based on Ecoregions of Lakes in China	DIAO Xiao-jun, XI Bei-dou, HE Lian-sheng, <i>et al.</i> (1687)
Current Status of Surface Water Acidification in Northeast China	XU Guang-yi, KANG Rong-hua, LUO Yao, <i>et al.</i> (1695)
Impact Analysis of Xi'an to the Water Quality of Weihe River	YU Jie, LI Huai-en (1700)
Distribution Characteristics of Dissolved Oxygen and Its Affecting Factors in the Pearl River Estuary During the Summer of the Extremely Drought Hydrological Year 2011	YE Feng, HUANG Xiao-ping, SHI Zhen, <i>et al.</i> (1707)
Application of Equilibrium Partitioning Approach to Establish Sediment Quality Criteria for Heavy Metals in Hengyang Section of Xiangjiang River	HAN Chao-nan, QIN Yan-wen, ZHENG Bing-hui, <i>et al.</i> (1715)
Assessing the Benthic Ecological Status in Yangtze River Estuary Using AMBI and M-AMBI	CAI Wen-qian, MENG Wei, LIU Lu-san, <i>et al.</i> (1725)
Pollution Load and the First Flush Effect of BOD ₅ and COD in Urban Runoff of Wenzhou City	WANG Jun, BI Chun-juan, CHEN Zhen-lou, <i>et al.</i> (1735)
Influencing Factors in Measuring Absorption Coefficient of Suspended Particulate Matters	YU Xiao-long, SHEN Fang, ZHANG Jin-fang (1745)
Relationship Between pCO ₂ and Algal Biomass in Xiangxi Bay in Spring	YUAN Xi-gong, HUANG Wen-min, BI Yong-hong, <i>et al.</i> (1754)
Effects of Turbulent Fluctuation Intensity on the Growth of Algae and Water Environment	LEI Yu, LONG Tian-yu, SAN Lei, <i>et al.</i> (1761)
Simultaneous Removal of Algae and Its Odorous Metabolite Dimethyl Trisulfide in Water by Potassium Ferrate	MA Xiao-yan, ZHANG Ze-hua, WANG Hong-yu, <i>et al.</i> (1767)
Catalyzed Oxidation of Catechol by the Heterogeneous Fenton-like Reaction of Nano-Fe ₃ O ₄ -H ₂ O ₂ System	HE Jie, YANG Xiao-fang, ZHANG Wei-jun, <i>et al.</i> (1773)
Photodegradation of Naproxen in Aqueous Systems by UV Irradiation: Mechanism and Toxicity of Photolysis Products	MA Du-juan, LIU Guo-guang, LÜ Wen-ying, <i>et al.</i> (1782)
Catalytic Ozonation of Nitrobenzene in Water by Acidification-activated Red Mud	KANG Ya-ning, LI Hua-nan, XU Bing-bing, <i>et al.</i> (1790)
Experimental Studies on Stability of Floes from Cadmium Pollution Emergency Treatment	LIU Wang-rong, GUO Qing-wei, YANG Ren-bin, <i>et al.</i> (1797)
Evaluation of Floc Strength Based on Morphological Analysis and Optical Online Monitoring	JIN Peng-kang, FENG Yong-ning, WANG Bao-bao, <i>et al.</i> (1802)
Mechanism of Reductive Dechlorination of Trichlorophenol with Different Electron Donors	WAN Jin-quan, HU Meng-die, MA Yong-wen, <i>et al.</i> (1808)
Preparation of Magnetic Quaternary Chitosan Salt and Its Adsorption of Methyl Orange from Water	ZHANG Cong-lu, HU Xiao-min, YING Shi-ying, <i>et al.</i> (1815)
Membrane Fouling by Secondary Effluent of Urban Sewage and the Membrane Properties	MENG Xiao-rong, ZHANG Hai-zhen, WANG Lei, <i>et al.</i> (1822)
Treatment of Municipal Wastewater Using the Combined Reversed A ² /O-MBR Process	ZHANG Jian-jun, ZOU Gao-long, YANG Shu-fang, <i>et al.</i> (1828)
Study on Sulfur-based Autotrophic Denitrification with Different Electron Donors	YUAN Ying, ZHOU Wei-li, WANG Hui, <i>et al.</i> (1835)
Nitrogen Removal and N ₂ O Emission Characteristics During the Shortcut Simultaneous Nitrification and Denitrification Process	LIANG Xiao-ling, LI Ping, WU Jin-hua, <i>et al.</i> (1845)
Optimization of Solid-Phase Extraction for Enrichment of Toxic Organic Compounds in Water Samples	ZHANG Ming-quan, LI Feng-min, WU Qian-yuan, <i>et al.</i> (1851)
Polycyclic Musks Exposure Affects Gene Expression of Specific Proteins in Earthworm <i>Eisenia fetida</i>	CHEN Chun, LIU Xiao-wei, ZHENG Shun-an, <i>et al.</i> (1857)
Health Risk Assessment and Ozone Formation Potentials of Volatile Organic Compounds from Pharmaceutical Industry in Zhejiang Province	XU Zhi-rong, WANG Zhe-ming, XU Ming-zhu, <i>et al.</i> (1864)
Health Effect of Volatile Aldehyde Compounds in Photocatalytic Oxidation of Aromatics Compounds	ZHAO Wei-rong, LIAO Qiu-wen, YANG Ya-nan, <i>et al.</i> (1871)
Compositions and Distribution Characteristics of Polybrominated Diphenyl Ethers in Serum of Women from Sichuan Province	SHAO Min, CHEN Yong-heng, LI Xiao-yu (1877)
QSAR/QSPR for Predicting the Toxicity of Imidazolium Ionic Liquids	ZHAO Ji-hong, ZHAO Yong-sheng, ZHANG Hong-zhong, <i>et al.</i> (1882)
Spatial and Temporal Characteristics of Heavy Metal Concentration of Surface Soil in Hebin Industrial Park in Shizuishan Northwest China	FAN Xin-gang, MI Wen-bao, MA Zhen-ning, <i>et al.</i> (1887)
Distribution Characteristic and Current Situation of Soil Rare Earth Contamination in the Bayan Obo Mining Area and Baotou Tailing Reservoir in Inner Mongolia	GUO Wei, FU Rui-ying, ZHAO Ren-xin, <i>et al.</i> (1895)
Road Dust Loading and Chemical Composition at Major Cities in Fujian Province	ZHENG An, YANG Bing-yu, WU Shui-ping, <i>et al.</i> (1901)
Numerical Simulation and Application of Electrical Resistivity Survey in Heavy Metal Contaminated Sites	WANG Yu-ling, NAI Chang-xin, WANG Yan-wen, <i>et al.</i> (1908)
Effects of Arbuscular Mycorrhizal Fungi on the Growth and Rare Earth Elements Uptake of Soybean Grown in Rare Earth Mine Tailings	GUO Wei, ZHAO Ren-xin, ZHAO Wen-jing, <i>et al.</i> (1915)
Algicidal Activity Against Red-tide Algae by Marine Bacterial Strain N3 Isolated from a HABs Area, Southern China	SHI Rong-jun, HUANG Hong-hui, QI Zhan-hui, <i>et al.</i> (1922)
Isolation, Identification and Oxidizing Characterization of an Iron-Sulfur Oxidizing Bacterium LY01 from Acid Mine Drainage	LIU Yu-jiao, YANG Xin-ping, WANG Shi-mei, <i>et al.</i> (1930)
Isolation of an Effective Benzo[a]pyrene Degrading Strain and Its Degradation Characteristics	CAI Han, YIN Hua, YE Jin-shao, <i>et al.</i> (1937)
Aerobic Microbial Degradation of 2,2',4,4'-Tetrabrominated Diphenyl Ether	ZHANG Shu, Franco Giulio, LI Xiao-bao, <i>et al.</i> (1945)
Piggery Wastewater Cultivating Biofloculant-Producing Flora B-737 and the Fermentation Characteristics	PEI Rui-lin, XIN Xin, ZHANG Xue-qiao, <i>et al.</i> (1951)
Correlation Between Acidic Materials and Acid Deposition in Beijing During 1997-2011	CHEN Yuan-yuan, TIAN He-zhong, YANG Dong-yan, <i>et al.</i> (1958)
Characteristics of Precipitation pH and Conductivity at Mt. Huang	SHI Chun-e, DENG Xue-liang, WU Bi-wen, <i>et al.</i> (1964)
Chemical Characteristics of Water-Soluble Components of Aerosol Particles at Different Altitudes of the Mount Huang in the Summer	WEN Bin, YIN Yan, QING Yan-shuo, <i>et al.</i> (1973)
Pollution Characteristics of Organic Acids in Atmospheric Particles During Haze Periods in Autumn in Guangzhou	TAN Ji-hua, ZHAO Jing-ping, DUAN Jing-chun, <i>et al.</i> (1982)
Characterization of Organic Carbon (OC) and Elemental Carbon (EC) in PM _{2.5} During the Winter in Three Major Cities in Fujian Province, China	CHEN Yan-ting, CHEN Jin-sheng, HU Gong-ren, <i>et al.</i> (1988)
Size Distribution of Carbonaceous Particulate Matter in Atmosphere of Shanghai, China	YUAN Ning, LIU Wei, ZHAO Xiu-liang, <i>et al.</i> (1995)
Secondary Aerosol Formation Through Photochemical Reactions Estimated by Using Air Quality Monitoring Data in the Downtown of Pudong, Shanghai	CUI Hu-xiong, WU Ya-ming, DUAN Yu-sen, <i>et al.</i> (2003)
Geochemical Characteristics and Sources of Atmospheric Particulates in Shanghai During Dust Storm Event	QIAN Peng, ZHENG Xiang-min, ZHOU Li-min (2010)
Near Surface Atmospheric CO ₂ Variations in Autumn at Suburban Xiamen, China	LI Yan-li, MU Chao, DENG Jun-jun, <i>et al.</i> (2018)
<i>In-situ</i> Measurement of Background Atmospheric HCFC-142b Using GC-MS and GC-ECD Method	GUO Li-feng, YAO Bo, ZHOU Ling-xi, <i>et al.</i> (2025)
Airborne Fungal Community Composition in Indoor Environments in Beijing	FANG Zhi-guo, OUYANG Zhi-yun, LIU Peng, <i>et al.</i> (2031)
Study on Quantification Assessment and Odor Fingerprint of Volatile Aromatic Hydrocarbons from Sewage Treatment Plant	GUO Wei, WANG Bo-guang, TANG Xiao-dong, <i>et al.</i> (2038)
Superposition Impact Character of Air Pollution from Decentralization Docks in a Freshwater Port	LIU Jian-chang, LI Xing-hua, XU Hong-lei, <i>et al.</i> (2044)
Thermal Stability and Transformation Behaviors of Pb in Yima Coal	LIU Rui-qing, WANG Jun-wei (2051)
Synergistic Emission Reduction of Chief Air Pollutants and Greenhouse Gases Based on Scenario Simulations of Energy Consumptions in Beijing	XIE Yuan-bo, LI Wei (2057)

《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 汤鸿霄 陈吉宁 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)

2013年5月15日 34卷 第5期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 34 No. 5 May 15, 2013

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: 90.00 元

国外发行代号: M 205

国 内 外 公 开 发 行