

2019.11

跬步集

不积跬步，
无以至千里。
-荀子



2019.11

跬步集

不积跬步，
无以至千里。
-荀子



Column

冬将至，宜积累



身为一个经过北方“风霜雨雪”敲打了20多年的壮汉，平日里自是过得比较豪放粗犷不拘小节，大大咧咧惯了。虽是大抵如此，却还是有点生活上小文艺的小习惯，大言不惭的讲，有点“身属猛虎，细嗅蔷薇”的意思了（笑）。这其中之一便是每年买上一本“单向历”。

说是日历，其实是本册子。形制上恰如早年间农村里赶集买回放于桌上，纸张粗劣不堪的小日历，只不过精致不少，有些许复古的意味在其中了。“单向”的名字源于其使用方

法，每天撕去一张，代表时间的单向流逝而不再复还，倒是赋予了这个简单的动作一些仪式感，像是在祭奠、怀念点什么的样子。

每天一张的纸上除了日期之外，最醒目的便是“宜某某，忌某某”格式的一句话，虽说是身处坚定地无神论中国共产党领导下的中国不应轻信这些迷信的玩意儿，但有时闲来无事一读，倒也有些趣味。

转眼又是月底，刚刚因为催张老板稿子催出来一个“质检报告”大锅的我正苦恼这期的内容和主题，恰瞄到桌上的日历。嗯，这题目

冬天就要来了，宜什么呢，想来想去，就是“积累”吧。

有了。

干爽温暖了两个多月的广州就在月底终于露出了点峥嵘凛冽的面目，早晚非得穿个外套长裤方才觉得舒适一些。冬天就要来了，宜什么呢，想来想去，就是“积累”吧。

如同古时先人在秋天完成了一年的收获，于冬季的寒冷中躲进温暖的屋内尽享天伦之乐，而留给屋外广袤的田野休养生息的时间，积蓄力量，以便来年能继续生机勃勃，有个好收成；我想科研之路亦是如此，在前行的路上不仅需要披荆斩棘勇攀高峰的勇气，于浩瀚文海遨游的过程、试错失败收获经验教训的累积和暂时停下来认真思考改变思维的沉淀等等也同样重要。

前些天读了本马亲王马伯庸的新书——《显微镜下的大明》，其中有个故事说的是明代记述户籍人口田赋等诸多信息的黄册存于南京玄武湖（彼时被称为后湖）湖心岛的仓库之中，在二百多年几近与大明国祚等长的时间里从未中断，虽终被焚毁，但仍是世界档案史的奇迹。

想说的不是历史，而是书里给我印象最深的这一段：“洪武初年在浙西耕作的农夫、永乐时迁至北京附近的军户、正统朝远在云南深山打猎的土司、正德朝在淮西烧盐的灶户、嘉靖朝山东进学的士子、万历朝建阳的书商子弟……几乎所有曾这片土地生活过的大明子民，都在这座库里有自己的一席之地。这是大明保留下来的最后记忆。在这个王朝治下的每一个人——你能想象吗，几乎每一个人——后湖黄册都记得，大明都记得。”

是的，凛冬将至。

那就这么积累下去吧，别担心。

总有人记得，总会厚积而薄发。

起码时间会记得。

未来会记得。

总有人记得，总会厚积
而薄发。

主编伯龙

MEMORY

贵阳

张干



【贵阳-01】1990年10月末了吧，我极不情愿地背上背囊，从株洲去贵阳报到、准备攻读我的博士学位。那时，贵阳所的部分人员、物资还在向广州“搬家”中。其中的广州部分，落地在原属中国科学院广州地质新技术研究所在五山白石岗的地头，算是现实版的“鸠占鹊巢”。现在，原地新所的人员已基本退出了，感觉一下，好像只有我的大学同学“马校长”还在所卖力。而“地新所”，已成

为越来越多人知的称谓，尘封有年。但贵阳所却不然。

【贵阳-02】彼时，贵阳乃至全国各地，治安都还比较差，更没有现时号称“全国人均4个”的监控摄像头了！我从本科毕业论文到读硕士，没少出野外，自觉也算是个“老江湖”了。得意洋洋地，我于午夜到达贵阳，在火车站在喧嚣中，挤上了一辆中巴车。听到满车的贵阳话，还直有些湖南话的味道，

虽感话音里有些因拉长了腔调而有些柔痞。车外，是黑黑的煤灰铺成的路和稀疏的灯光。

车外，是黑黑的煤灰铺成的路和稀疏的灯光。

【贵阳-03】那时我还自带比较新奇和高亢的青春节奏，加之“地质郎”的江湖风格，我本能地从牛仔服里掏出烟来，正要点上，忽发现身边一位个子不高的，长得很像我刚分别的同学，于是给他递上一根烟，顺便问道：哥们儿，观水路在哪儿下？他真的像我那位同学一样一脸真诚地叼着烟说：跟我走sa，到了我会告诉你的。昏睡的街灯一杆杆过，每到站，下车的人都会被几个后生挤的灰溜溜，要高喊着才能落地。我看出来了，几个后生是贼，下车的人其实都是被暗偷明抢了，或不自知，或不敢言。

【贵阳-04】而我身边像我同学的哥们却一直没下，只陪着我抽烟，听我说要到贵阳所报到什么的，我还现学起他的贵阳话。到车里只剩下5个乘客—连我—时，我明白了，除我，他们四人连司机是一伙的，打劫团伙，而坐我身边的竟是（拿电影“天下无贼”的话来说）“黎叔”！黎叔虽与我年纪相仿，却没对我生气，在他们数钱分脏之间，也没忘对司机喊道“踩一脚啰”，然后提醒故作镇定的我：你到了呀。嗨，我到了。

【贵阳-05】穿过平坦的马路，对面是一道关闭的铁门，里边是我们那时地学的圣地—贵阳所。已近清晨，我不想叫门，毕竟，在南大时练就的半夜在鼓楼角上爬铁门的本事还是有的。黑漆漆地下了那个大陡坡，我摸到了同学YC的宿舍。那时，广州分部还没有独立，博士学位授予权还在贵阳，我其实是考上了贵阳所的博士生。先我离开南京去硕士的，还有三个同房间的同学，YC、DK、YG。大四时，他们把贵阳所的“大牛”老师

分了，我只好留南大了。没想到，三年一晃，我们还是在贵阳聚在一起了，而且，嘿嘿，该睡下铺的还睡下铺。

【贵阳-06】我第二次去贵阳，是两年后的1992年，那时的研究生集中上科研哲学课，还在贵阳。我们大学班上的学霸MS也从地大北京考到贵阳，读高温高压的博士。那次充分体会了贵阳的湿冷，和贵阳人民的点着电炉打麻将的惬意生活。LQ是我大学师兄，贵州兴义人，在夸学员他家乡的好山好水的同时，也显出了师兄的气场，麻将我打，输了算他的！小七对、清一色、对对胡，我算是过了一通麻将瘾，为后来在广州连续两年的麻师生涯打下了坚实基础。

【贵阳-07】科研哲学课好像也没白上。我从同学们的书架上翻出一本涂光炽先生写的小册子，叫“科学研究中的亦此亦彼”，麻将之余、一读之下，竟大有感悟。涂先生结合他所从事的矿床学研究，讲到许多地质问题因为观察的角度不同，可能出现亦此亦彼、此彼皆合的研究结果，老先生显然是怕一些人死脑筋、一根筋。那时，我有些看不过过于微观的工作，认为许多宏观显然的结论，再以微观化学成分区别之，无异缘木求鱼—没差别才怪呢，还做什么做！现在想来，是地质观察证据（如不整合面、穿插关系）应该优先于地球化学证据（如同位素年龄）吧！这成了我科研哲学课程论文作业的第一个观点。

【贵阳-08】第二个观点，是量的质的问题。即同样的量，作用于不同的结构点，效应不同。记得当时是举了同样大小的陨石撞击地球不同地貌单元的效果应该不同，还信誓旦旦地举例说撞在海里可能没有撞在陆上那么严重（现在看来，即使撞在海里，恐龙也得灭绝）。老师是从北京研究生院（现国科大）来的，不知他看到我在麻将桌边“急就篇”似地写在几页400字稿纸上的神言，会有什么感觉。反正是得了个优。与此同时，我对贵阳中巴的好感也从没削弱，课余、麻将余，我也没少在洋溢着牛油和口水味儿的麻辣烫的观水路站边练摊儿（喝不起茅台），然后在著名的6路中巴上，如鱼得水地帮售票员小姐姐卖票、吆喝：“陆路陆路、上车了！”，“踩一脚sa”！眼前浮现早先那位像我同学的“黎叔”的面庞。

【贵阳-09】我们组在贵阳却还有一位XY小姐姐。上个月，同JY一起去贵阳开重点实验室会议，JY带上了她为XY精心制作的小礼物。那礼物是我给她出的一个题，要表达她的对XY的

情意，要关联XY喜欢的肉肉，又不能简单地出现肉肉。JY设计编织了一个卡通人物，头戴肉肉帽，脚登肉肉靴，怀抱一盆肉肉，在种肉肉。怯生生地，仿若XY身形。我得在这里记一笔。请BL找照片配上。

【贵阳-10】今天上午，我把三个国家重点实验室（贵阳环境、广州有机、西安黄土）联合学术委员会的新闻挂到了室网上，忽想起BL虽没有提交他的【质检报告】，依然催我交

【跬步集】的稿子。虽然不禁愤慨，但还是胡乱打上这些关于贵阳往事的文字。那个想起来可能是鸟不拉屎的地方，曾经是中国地球科学的圣地，大学同房间7人，连我有4人在那里待过（同班有5个）。在1980-1990年代，那里生活火热，思想流淌，大牛云集。我的一位广东潮州的同学去了就一去不返，被护理他的美女护士搞掂，就在那里安家乐业了。

但更多的同学，是在那里一掠而过，或带走一位美女、一段情，又或带走包括麻将在内的技艺、和包括肠旺面在内的记忆，转身来到繁华的南国，在白石岗上，继续挥霍他们的青春，至霜染双鬓。他们同所里不少人一样，有贵阳情结，我没有，除非偶然摸到麻将时。

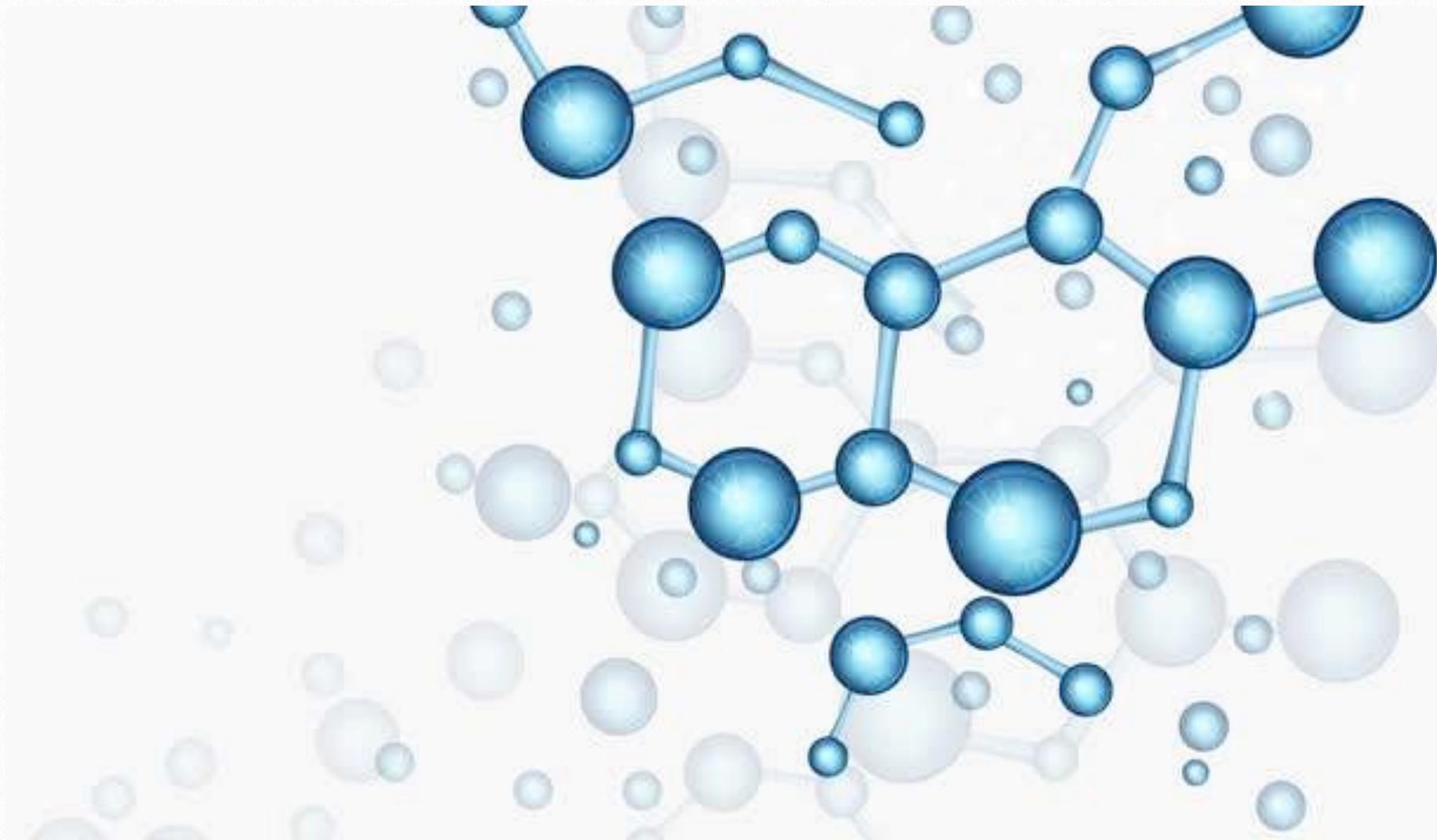


(2019年11月30日@广州五山白石岗)

REVIEW

多氯联苯降解的研究现状

王霜



1.引言

1.1 PCBs简介

多氯联苯 (Polychlorinated Biphenyls, PCBs) 是指联苯的1~10位上的氢原子被一个或一个以上的氯原子取代后形成的氯代烃类化合物, 根据其氯原子取代数量和位置的不同可具体分为209种同系化合物[1-3]。PCBs的通用结构式如图1-1所示, 分子量为

188-439.7, 分子式为 $C_{12}H_{(10-m-n)}Cl_{(m+n)}$ ($m+n \leq 10$) [4]。

PCBs根据氯原子的数目被分为高氯代PCBs (氯原子数目 ≥ 5) 和低氯代PCBs (氯原子数目 < 5)。PCBs随着氯原子数量的增加, 疏水性也增强, 此外还具有良好的疏水性 (水溶性: $(4.0-7.6) \times 10^{-4} g/m^3$)、耐热性、化学惰性和低燃性等特性, 因此在1928年被首次合成, 1929年正

从赤道到极地地区的植物、动物、人体中都检测出了PCBs

式投入工业生产后，被广泛用于各种化工产品中，例如变压器油、载热油、增塑剂和润滑剂等等。20世纪60年代中期，全世

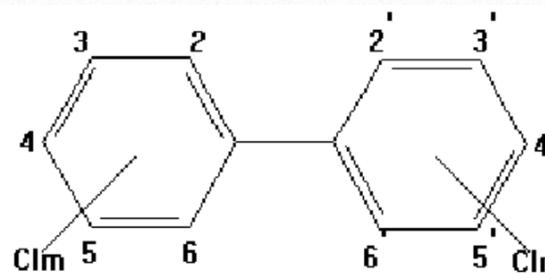


图1 PCBs 的化学结构式

Figure1 Chemical structure of PCBs

界多氯联苯产量达到巅峰，年产约10万吨[5]。1968年，日本发生了由PCBs污染导致的米糠油事件，使全世界认识到PCBs的危害并逐渐减少甚至停止其生产。据统计，全世界共生产了100多万吨，其中至少有30%流入环境中，且还有60%的电器产品等被填埋，并不断地向环境中释放PCBs。一份关于表层土的大气沉降调查报告结果显示，全世界范围的土壤大概承受了21000吨来自大气沉降的PCBs[6]。其次，因为PCBs的各种良好特性也使得其在排入环境后极难被降解（由于C-Cl键的高化学稳定性），长期存在于环境中并被长距离迁移[7]，从而造成了PCBs的全球性污染，从赤道到极地地区的植物、动物、人体中都检测出了PCBs[8]。2019年有文章报道黄河三角洲自然保护区及其附近的46种表层土壤中检测到的PCBs总浓度为0.149~4.32 ng/g，且以低氯代PCBs为主[9]。

1.2 PCBs的危害

PCBs是一种持久性有机污染物（POPs, Persistent Organic Pollutants），具有较高的辛醇-水分配系数，极难溶于水而易溶于脂肪和有机溶剂，也极难被降解，因此易在生物体的脂肪内大量堆积，从而通过食物链危害人类的健康。因为PCB的高危害性，在2001年就被列入《斯德哥尔摩公约》中规定的12种优先控制污染物之一。而关于PCBs进入人体的具体方式如下[4]：

(1) 职业接触，即在工作中接触到PCBs产品，例如生产或者长期使用PCBs产品，诸如变压器油、载热油、增塑剂和润滑剂等等。

(2) 饮食摄入，当PCBs通过水、气和土三种途径进入环境后，因其易在生物体的脂肪内大量堆积，可通过食物链累积从而进入人体。而对于婴幼儿，会通过宫内孕育和母乳喂养从母体进入其体内。

(3) 意外事故，在人类历史上，具有广泛报道的PCBs大型事故例如1968年日本米糠油事件，1979年台湾米糠油事件，1999年比利时毒鸡肉事件。其中最为严重的是日本米糠油事件，当时有1600多人由于误食PCBs污染的米糠油而中毒，22人死亡[8]。

从日本米糠油事件开始，越来越多的文献报道了多氯联苯通过各种途径进入人体后，对人类的免疫系统、神经行为发育、生育系统、器官、内分泌系统等造成一定的危害，甚至有致癌风险[3, 4, 10, 11]。因此在逐渐认识多氯联苯的危害后，世界开始停止工业性生产PCBs，学者们也开始研究如何高效、低成本的降解环境中存在的PCBs。经过30多年的发展，PCBs治理技术逐渐深入，形成了主要为物理、化学和微生物三大方面的治理技术。下面将介绍国内外PCBs治理领域的发展现状与趋势。

2.PCBs降解的研究现状

因为大气中的PCBs大部分会通过大气沉降到土壤和水体中，而水体中的PCBs因为疏水性，易富集到颗粒物上，从而沉降到沉积物中。因此全球存在的PCBs污染物大部分在土壤和沉积物中。因此关于PCBs治理技术基本是围绕土壤和沉积物中的PCBs展开的。下面将着重介绍在土壤和沉积物（固相）环境中，多氯联苯治理技术的研究物理、化学和微生物三大方面的PCBs治理技术。

2.1 物理治理

物理治理多氯联苯污染的方法主要有吸附、萃取、燃烧、填埋等。但是大多物理方法一般只能将PCBs固定在某一环境中或者从环境中分离出来，不能直接降解PCBs，需要和其他方法

相结合来彻底消除PCBs。其次成本较高，因此大多情况下用于紧急性的PCBs污染事件的预处理手段。下面主要介绍热处理法、填埋法和燃烧法。

(1) 热处理法：热处理一般分为微环境处理-微波能 (Microwave energy)；异位处理-热吸附-解吸。微波通过高频电磁波的辐射作用使土壤中的污染物和间隙水快速膨胀和挥发，因此微波能被用于土壤PCBs修复[6]。但是目前因其成本以及不能连续处理问题，几乎没有应用于工程修复。

(2) 填埋法（无损处理）：将PCBs污染物随物体被填埋，但是因为PCBs的易挥发性和渗漏，使得该方法不能彻底解决PCBs问题。但是其可以在PCBs污染事故区域作为暂时应急措施，进行短暂PCBs处理。

(3) 燃烧法：通过高温的燃烧可以将PCBs去除，但是该方法对温度的控制较为严格，控制一旦失稳，PCBs不完全燃烧可能产生毒性更强的产物，例如多氯代二苯并-p-二噁英和多氯代二苯并呋喃，造成更严重的污染[12]。其次，燃烧法的成本也较高，大多在发达国家使用，也可以作为小区域PCBs污染事故的应急处理措施。

2.2化学治理

化学治理指在某种条件下，PCBs和化学试剂发生反应生成低毒或者无毒的化合物。在PCBs的处理方法中，化学氧化法可以将高浓度的PCBs废物集中快速处理，因此在应急处理上具有巨大的潜力。其因成本较为昂贵，在发达国家被广泛应用于处理地下和地表废水以及土壤表层中的PCBs[11]。PCBs的化学治理主要有金属还原法、金属氢化法、硫化还原法等等[13]。

(1) 金属氢化法：利用氢气在铂、钯等加氢催化的条件下有效的还原PCBs，使其完全降解，尽量不产生有毒中间产物。但是催化剂较贵，造成成本较高，不适宜工程应用。

(2) 硫化还原法：该方法基于PCBs与硫一起加热发生硫化反应生成联苯基多硫化合物的原理来处理PCBs。该方法降解效率高达99%，产物也易处理，但是反应试剂不稳定，造成工作效率低，还有待进一步实验室研究。

(3) 金属还原法：利用零价铁金属如铁、铅等的还原性处理PCBs。在整个过程中，PCBs接受零价金属的电子，使氯原子逐渐脱落成联苯，体系中的水作为供氢体。零价金属材料脱氯处理PCBs具有广泛的应用前景，但是在其研究初期出现了一定的弊端，例如不完全的脱卤作用、反应所需温度较高。因此后续的研究逐渐偏向于零价金属在室温条件下的脱氯作用以及减少毒性更强的副产物产生。之后，学者开始用双金属体系在室温下进行PCBs脱氯，例如Mg Pb Ag Sn Zn [12]。深入研究一种比表面积更高、还原性更好的材料，例如纳米零价铁在比表面积上增加了，使还原材料和污染物接触面更广，或者使零价铁材料硫化，使还原材料表面有FeS和FeS₂等，增加了还原性物质[14]。

金属还原法大多是零价铁等金属或重金属与PCBs之间的亲核取代反应，PCBs的氯原子数量越多，脱氯反应更易发生。但是将高氯代PCBs降解为低氯代PCBs，无法进一步降解，需要与其他方法结合，例如微生物方法。陈涛2011年用纳米零价铁等协同微生物降解PCB77（34-34-CB，四氯联苯）[4]。陈曦2014年用纳米零价铁和Pd/Fe双金属体系与微生物联合修复PCB153[11]。

2.3微生物治理

相对于物理和化学治理在应急上的高效率、高成本，微生物治理就更加的经济有效，但是时间也相对比较持久，适用于对修复时间要求不严格的实际环境。但是微生物修复也一定的问题致使其在实际应用上一直止步不前，下面将着重介绍国内外关于微生物治理PCBs的进展以及存在的问题。

而微生物治理主要包括两大过程：厌氧脱氯和好氧降解。

2.3.1 PCBs的微生物厌氧脱氯

厌氧脱氯指在厌氧条件下，一些微生物能通过脱氯使高氯代多氯联苯（氯原子数量 ≥ 5 ）降解为低氯多氯联苯（氯原子数量 < 5 ）。脱氯作用通过降低PCBs的氯原子数，不仅降低了PCBs通过食物链对人类的危害[15]，还可以使其更易被好氧降解。PCBs的微生物脱氯第一次被发现在哈德逊河上游的沉积物中[16]。学者们陆续开始用从江、湖的沉积物中的微生物来降解实验室配置的混合PCBs。与最初的Aroclor组成相比，被降解后的沉积物中PCBs有以下特点：i) 大部分为一氯和二氯代PCB同分异构体；ii) 邻位氯代PCBs比例增加；iii) 3氯到5氯代PCBs被选择性降解。之后陆续测试了Aroclor1242, 1248, 1254,和1260的还原脱氯，在PCBs浓度高达700mg/ kg沉积物的情况下，还原脱氯率达到了53%，但是脱掉氯原子的位置几乎全部是对位和间位，其次，一氯和二氯代PCBs的比例从9%增加到88% [17]。再用哈德逊河中的沉积物微生物群落对Aroclor1242,1248和1254进行还原脱氯，其产物也主要是邻位氯代PCBs，例如2-CB, 2,2'-CB和2,6-CB[18]。

根据对脱氯途径的观察，Bedard 和 Quensen假设至少存在6种不同的Aroclors脱氯途径：M,Q, H, H', N, P[19]。M和N途径只去除间位的氯原子，P途径只去除对位氯原子，但具有不同的特异性。仅有Q和M途径可以去除非侧面的氯离子例如3-苯环（间位）或2,5-苯环（M），4-或者2,4-苯环（Q）。在这6个途径中，因为对位和间位耗费的能量更少以及微生物自身的偏好和限制，使得从苯环侧面的对位和间位脱氯更为普遍。与Q和M途径相比，H, N和P途径优先脱氯处理高氯代PCBs。

而在厌氧脱氯微生物的分离和培养方面，学者们也投入了大量的工作。迄今为止，已鉴定和分离出了各种关于PCB脱氯的微生物[20]，例如Chloroflexi bacterium o-17[21]和DF-1[22], Dehalococcoides. mccartyi [23-27], Dehalogenomonas[28]和Dehalobacter[29]。其中，只有Dehalococcoides. mccartyi在纯培养条件下降解商业PCBs，且通过单一的PCB同分异构体证明了其PCBs脱氯途径[26, 27]。Wang et al 2014[27]用PCB作为唯一碳源富集到了3株Dehalococcoides. mccartyi strains, CG1 CG4和CG5。3株菌也表现出脱掉对位和间位的氯原子且无法降解邻位氯原子的特点。在解决Dehalococcoides. mccartyi strains脱氯降解速率较低的问题时，学者发现只有当该微生物生长到一定数量（ $10^6/L$ ），才会表现出厌氧脱氯活性。因此在添加了四氯乙烯（PCE）作为Dehalococcoides. Mccart yi strains生长所需的

易利用电子受体后，通过促进其生长致使厌氧脱氯效率增加了30倍[30, 31]。Pathiraja等[32]在添加表面活性剂增加PCBs水溶性后，PCBs脱氯微生物Lysinibacillus sp.NP05生长速率增加，因而提高了脱氯效率。

结合前人研究发现，决定PCBs脱氯程度和途径的主要有5个因素[6, 33]：

i)存在的脱氯微生物种类和数量，该条件也被其他环境因素影响，例如碳源、氢气或者其他电子供体，电子受体（PCBs）的存在与否、温度和pH；

ii) 两个苯环上氯原子的位置（邻、间、对）；

iii) 第一个苯环上氯的构造；

iv) 另一个苯环上氯的构型；

v) 反应条件。

因此也可以发现微生物脱氯降解过程中出现的问题：第一，微生物种类较少[27, 34]，效率较低（厌氧反应本身较慢），其次是脱氯程度慢且低，即高氯代PCBs脱氯成低氯代PCBs的时间太久，目前大部分微生物都只可能一次脱氯，少有二次甚至三次脱氯；第二，微生物脱氯喜好间位和对位，邻位较为难脱，环境中长期存在大量难以被好氧降解掉的邻位氯取代的三氯和四氯联苯。此类种种致使高氯代PCBs的脱氯降解较一般的厌氧反应更为缓慢。这也是PCBs持久性存在的原因之一。此外，大多厌氧研究都处于实验室阶段，并未将微生物用于实际微环境中PCBs的厌氧脱氯，或者收获甚微，其中原因之一可能是厌氧脱氯微生物因生长缓慢，在加入到实际环境中不具备竞争力，因此无法发挥其厌氧脱氯的功能。简而言之，厌氧脱氯微生物在实际微环境乃至环境中的应用需要解决以下问题：

(1) 厌氧微生物生长慢，不具备竞争力，需要添加微生物促生长剂；或者脱氯效率和脱氯程度都较低，应寻找促进脱氯程度的方式。

(2) 微生物厌氧脱氯难以解决的邻位氯原子，是否可以通过微生物和化学脱氯的结合来解决，陈曦2014用纳米零价铁脱氯PCB153 (245-245-CB)，再用联苯降解菌降解其产物[11]；说明纳米金属材料自身可以或者通过某种途径来脱掉邻位氯原子，使其可以被好氧微生物降解。

2.3.2 PCBs的微生物好氧降解

好氧降解是在好氧条件下，微生物通过两种不同的途径降解氯化程度较低的PCBs，该功能的微生物在自然环境中更为活跃，种类也更丰富。微生物好氧降解PCBs的过程：首先，通过裂解联苯环，将低氯PCBs降解为氯代苯甲酸[35]。其次，氯代苯甲酸产物再进一步被水解矿化成碳氧化物和无机氯化物[35]。1973年，Ahmed 和Focht分别以联苯和对氯联苯为唯一碳源，首次分离培养出具有好氧降解PCB功能的菌株- *Achromobacter* (无色菌)，其可以降解多种PCB同系物至氯代苯甲酸[36]。迄今为止，已有的好氧降解PCB的微生物菌株 (strains) 包括各种革兰氏阴性菌，比如 *Pseudomonas* (假单胞菌)，*Alcaligenes* (产碱杆菌)，*Achromobacter* (无色菌)，*Brevibacterium* (短杆菌属或者枯草芽孢杆菌)，*Burkholderia* (伯克氏菌)，*Comamonas* (丛毛单胞菌)，*Ochrobactrum anthropi* (苍白杆菌)，*Sphingomonas* (鞘氨醇单胞菌)，*Stenotrophomonas* (寡养单胞菌)，*Ralstonia* (劳尔氏菌) 和 *Acinetobacter* (不动杆菌) 以及革兰氏阳性菌，比如 *Rhodococcus* (红球菌属) *Corynebacterium* (棒状杆菌属) 和 *Bacillus* (芽孢杆菌) [33, 37, 38]。

1986年，Furukawa和 Miyazaki第一次从 *Pseudomonas pseudoalcaligenes* (类产碱假单胞菌) KF707中克隆出了一些基因簇，其编码出了联苯降解途径中的3种酶[39]。不久，Mondello从 *Burkholderia xenovorans* LB400 (*Pseudomonas* sp. LB400)中克隆出了整个联苯上通路代谢的基因组[40]。后续研究逐渐完善了联苯降解过程中的酶机制。PCB的好氧降解与联苯类似，都是联苯降解酶的共代谢作用。第一，联苯经联苯2,3-双加氧酶 (bphA) 催化2,3-双加氧反应变成2,3-二氢二醇化合物；第二，2,3-二氢二醇化合物由二氢二醇脱氢酶 (bphB) 脱氢成为2,3-二羟基联苯；第三，2,3-二羟基联苯由2,3-二羟基联苯

1,2-双加氧酶 (bphC) 裂解二羟基化环生成2-羟基-6-氧-6-苯基己二烯酸；第四，2-羟基-6-氧-6-苯基己二烯酸被水解酶 (bphD) 通过间位开环方式生成氯代苯甲酸和2-羟基-2,4-戊二烯酸[33]。

在PCBs微生物降解方面，有研究表明LB400可以从2,3-双加氧作用和3,4-双加氧作用去裂解PCBs，但是具体攻击位置取决于PCBs上氯原子的位置，因此对很多PCBs同系物都有一定的降解能力。其次，*P. pseudoalcaligenes* KF707也只能从2,3-双加氧作用裂解PCBs，因PCBs同系物中氯原子取代位置的原因使其降解范围相对较小。

后续研究发现PCBs微生物降解具有以下的特点：

第一，随着联苯取代的氯原子数量增加，好氧微生物的降解能力降低；

第二，PCB同系物中只在一个苯环上有氯原子的比两个苯环上都有氯原子的易被降解；

第三，PCB同系物中在双邻位 (2,6-或者2,2'-) 有氯原子的很难被降解；

第四，PCB降解的相对速率以及苯环被攻击的位置都取决于细菌菌株。

综上所述，厌氧脱氯产物大多带有邻位氯原子，但是好氧降解难以降解具有邻位氯取代的PCBs，因此亟需筛选能降解邻位氯取代PCBs的微生物，并将其应用于高氯代PCBs的彻底降解。

2.3.3 PCBs的厌氧脱氯与好氧降解的结合

一、微生物厌氧脱氯和好氧降解结合处理PCBs

综上所述，厌氧脱氯将高氯代PCBs还原脱氯成低氯代PCBs，而低氯代PCBs更易被好氧降解。因此将复杂的多氯联苯化合物降解为低毒产物的关键在于厌氧脱氯和好氧氧化过程的结合。最早在1995年，在环境中观察到厌氧脱氯后的高氯代多氯联苯产物被好氧降解的现象[41]，这个发现为沉积物中的PCBs降解提供了新思路。随后，实验表明沉积物中的PCBs经

厌氧脱氯后再好氧降解（微生物包括*Burkholderia xenovorans* LB400），其Aroclors的降解率可高达70%[42]。然而，后续的厌氧-好氧结合的研究并没有体现在封闭的微生物群落和原生条件中。其限制之一是，Aroclors包含了很多不能被好氧降解的邻位取代三氯和四氯联苯。其次，在自然环境中也几乎没有发现邻位氯代联苯的还原脱氯降解，因此在沉积物中微环境降解PCBs可能需要具有邻位脱氯功能的生物添加剂或其他脱氯方式。Fagervold et al.[43]发现在沉积物中添加strain o-17和其他PCB脱氯微生物可以减少邻位氯代联苯的积累。其他类似的研究都证明了生物添加剂对Aroclors完全降解的可行性[44]。但是，这些文章中基本只报道了添加生物促进剂后，PCBs的降解率增加，未报道其脱氯程度，是否将高氯代PCBs脱氯到了可以被好氧降解的程度，厌氧脱氯是否能成功结合好氧降解。最后，关于厌氧脱氯过程或者加速厌氧脱氯过程会对微环境中的好氧降解微生物带来怎样的影响，其会发生如何的转变，目前都还未报道。

其次，由于商业PCB混合物具有不同氯化程度的PCB，单一的菌群不能降解污染环境中存在的所有或者大部分的PCBs [45]。在目前的厌氧-好氧结合研究中发现，结合厌氧和好氧微生物的群落比单一的厌氧微生物或好氧微生物都更为有效，且降解得更彻底[46]。

目前，对于厌氧脱氯和好氧化结合运用于PCBs生物降解的模式主要有两种：分阶段依次进行和同时进行（运行期间好氧和厌氧交替进行）[47]。Chen et al., (2014) 发现在微型实验中通过改变厌氧和好氧条件，经过连续淹水（180天）和干旱（60天）处理后其最初PCB混合物的去除率可高于40%，而持续干旱的条件下去除率才20%。其次，Aroclor1260污染土壤与有机废物按2:3比例混合，连续经过70天厌氧堆肥和28天好氧堆肥后，其总PCBs的去除率达到25.0%[48]。此外，厌氧脱氯和好氧化微生物结合组成的生物添加剂也在实验室降解江河沉积物中PCBs起到了很好的作用。

但是总结目前厌氧脱氯和好氧化结合运用于PCBs生物降解研究的盲点：

第一，微生物厌氧脱氯速率较慢，因寻求合适的促进方式，比如添加PCE促进厌氧脱氯微生物生长，或者添加化学脱氯等方式促进脱氯进程；

第二，从环境中筛选出的土著微生物菌株或者菌群用于微环境中PCBs的生物降解时真的增强了PCBs的降解，或者是否能归为该微生物菌株或菌群的作用，例如，Li等2017[49]将从微环境中筛选的土著降解菲微生物菌群强化培养再加入环境中，却发现该微生物并未参与菲的降解。

二、化学和微生物降解结合处理PCBs

与物理化学处理技术相比，生物处理虽然对环境无害，但治理过程相对较长，其微生物厌氧脱氯就是限速步骤之一，这也是生物修复应用的限制之一。因此在考虑添加生物促进剂的方式下，也可以考虑使用化学和微生物组合的方法来加速厌氧脱氯过程。报道较多的金属体系（大多为铁）还原脱氯的化学方法，金属不仅可以还原脱氯，还可以好氧降解PCBs，其次例如铁等还可以促进微生物的生长。纳米零价铁，铁双金属体系与好氧微生物结合降解PCBs的研究被广泛报道。He等[50]研究表明，不易被好氧微生物降解的245-25-CB经过Pd/Fe双金属体系脱氯降解后生成24-2-CB可被好氧微生物降解。Wu等研究了纳米零价铁对PCBs的脱氯作用，第一，在水环境中Ni和表面活性剂（吐温80）可以有效地促进纳米零价铁的脱氯效率[51]，第二，在实际土壤或者底泥环境中纳米零价铁脱氯应用效果不佳在于环境中的腐殖质通过还原零价铁，降低了它的电子转移效率，并且通过生成碳酸亚铁阻碍零价铁与PCBs的接触，加入表面活性剂后可以改变PCBs在零价铁上的吸附行为来增加他们之间的接触，从而提高处理效率[52, 53]。

3.前景与展望

研究表明，随着环境自身对PCBs的修复，目前环境中主要存在大量的四氯联苯（尤其是双邻位），其是高氯代联苯的脱氯产物，又难以被好氧降解。因此寻求能应用于环境中四氯联苯降解的方法是环境治理PCBs的主要方向。相对于修复速率较慢的微生物降解，实验室研究中已有化学材料和好氧降解结合降解四氯联苯乃至更高的高氯代PCBs，但是未见其实际环境的应用，原因可能有复杂环境中可被化学材料降解的目标太多，实验室研究的方法难以

发挥设计的作用。而对于微生物方法，仍需要筛选、培养能降解四氯联苯的微生物，使厌氧脱氯和好氧降解结合彻底降解PCBs。

参考文献

- [1]Bentum J K, Doodoo D K, Kwakye P K, Essumang D K, Adjei G A. Spatial and Temporal Distribution of Polychlorinated Biphenyl Residues in Tropical Soils [J]. Open Journal of Applied Sciences, 2016, Vol.06No.04(14).
- [2]Desborough J, Evans T, Müller J, Harrad S. Polychlorinated biphenyls (PCBs), hexabromocyclododecanes (HBCDDs) and degradation products in topsoil from Australia and the United Kingdom [J]. Emerging Contaminants, 2016, 2(1): 37-41.
- [3]宋孟珂. 土壤POPs的生物降解及功能微生物研究 [D]; 中国科学院大学, 2014.
- [4]陈涛. 纳米Fe₀/Fe₃O₄协同微生物对PCB77的降解研究 [D]; 安徽农业大学, 2011.
- [5]宇振东, 陈定茂. 多氯联苯污染及其毒性 [J]. 环境科学丛刊, 1986, 5): 59-63.
- [6]Gomes H I, Dias-Ferreira C, Ribeiro A B. Overview of in situ and ex situ remediation technologies for PCB-contaminated soils and sediments and obstacles for full-scale application [J]. Science of The Total Environment, 2013, 445-446.
- [7]Olivier M, Muhammad U, Isabelle S, Khalil H. Ferrate(VI) based chemical oxidation for the remediation of aged PCB contaminated soil: Comparison with conventional oxidants and study of limiting factors [J]. Chemical Engineering Journal, 2019,
- [8]毕新慧, 徐晓白. 多氯联苯的环境行为 [J]. 化学进展, 2000, 12(2): 152.
- [9]Yuan Z, Liu G, Lam M H W, Liu H, Wang S, Da C. Occurrence and Potential Risk of Polychlorinated Biphenyls in Surface Soils from the Yellow River Delta Natural Reserve, China [J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2019, 1-5.
- [10]曾艳红. 多溴联苯醚和多氯联苯的生物转化和食物链传递及单体稳定碳同位素示踪 [D]; 中国科学院大学, 2014.
- [11]陈曦. 纳米零价铁及其与微生物联合修复多氯联苯污染土壤 [D]; 浙江大学, 2014.
- [12]Maloney P, Devor R, Novaes-Card S, Saitta E, Quinn J, Clausen C A, Geiger C L. Dechlorination of polychlorinated biphenyls using magnesium and acidified alcohols [J]. Journal of hazardous materials, 2011, 187(1): 235-40.
- [13]Gorbunova T Y I, Saloutin V I, Chupakhin O N. Chemical methods of transformation of polychlorobiphenyls [J]. Cheminform, 2011, 42(2): no-no.
- [14]李丹. 硫铁化物体系下典型卤代阻燃剂的非生物降解过程与机制 [D]; 中国科学院大学, 2017.
- [15]Hughes A S, Vanbriesen J M, Small M J. Identification of structural properties associated with polychlorinated biphenyl dechlorination processes [J]. Environmental science & technology, 2010, 44(8): 2842.
- [16]Brown M P, Bush B, ., Rhee G Y, Shane L, . PCB dechlorination in Hudson River sediment [J]. Science, 1988, 240(4859): 1675-6.
- [17]Quensen J F, Tiedje J M, Boyd S A. Reductive dechlorination of polychlorinated biphenyls by anaerobic microorganisms from sediments [J]. Science, 1988, 242(4879): 752-4.

- [18]Quensen J F, Iii, Boyd S A, Tiedje J M. Dechlorination of four commercial polychlorinated biphenyl mixtures (Aroclors) by anaerobic microorganisms from sediments [J]. Applied and environmental microbiology, 1990, 56(8): 2360-9.
- [19]Bedard D L a Q, J. F. Microbial transformation and degradation of toxic organic chemicals [M]. Wiley-Liss, 1995.
- [20]Wang S, Chen C, Zhao S, He J. Microbial synergistic interactions for reductive dechlorination of polychlorinated biphenyls [J]. Science of The Total Environment, 2019, 666(368-76).
- [21]Cutter L A, Watts J E, Sowers K R, May H D. Identification of a microorganism that links its growth to the reductive dechlorination of 2,3,5,6-chlorobiphenyl [J]. Environmental Microbiology, 2001, 3(11): 699-709.
- [22]May H D, Miller G S, Kjellerup B V, Sowers, R. K. Dehalorespiration with polychlorinated biphenyls by an anaerobic ultramicrobacterium [J]. Applied & Environmental Microbiology, 2008, 74(7): 2089-94.
- [23]Fennell, Donna E., Ivonne Nijenhuis, Susan F. Wilson, Stephen H. Zinder a, Häggblom M M. Dehalococcoides ethenogenes Strain 195 Reductively Dechlorinates Diverse Chlorinated Aromatic Pollutants [J]. Environmental science & technology, 2004, 38(7): 2075-81.
- [24]Bedard D L. A Case Study for Microbial Biodegradation: Anaerobic Bacterial Reductive Dechlorination of Polychlorinated Biphenyls—From Sediment to Defined Medium [J]. Annual Review of Microbiology, 2008, 62(1): 253-70.
- [25]Adrian L, Dudková V, Demnerová K, Bedard D L. “Dehalococcoides” sp. Strain CBDB1 Extensively Dechlorinates the Commercial Polychlorinated Biphenyl Mixture Aroclor 1260 [J]. Applied & Environmental Microbiology, 2009, 75(13): 4516.
- [26] Laroe S L, Fricker A D, Bedard D L. Dehalococcoides mccartyi strain JNA in pure culture extensively dechlorinates Aroclor 1260 according to polychlorinated biphenyl (PCB) dechlorination Process N [J]. Environmental science & technology, 2014, 48(16): 9187-96.
- [27]Wang S, Chng K R, Wilm A, Zhao S, Yang K-L, Nagarajan N, He J. Genomic characterization of three unique Dehalococcoides that respire on persistent polychlorinated biphenyls [J]. Proc Natl Acad Sci U S A, 2014, 111(33): 12103-8.
- [28]Wang S, He J. Phylogenetically distinct bacteria involve extensive dechlorination of aroclor 1260 in sediment-free cultures [J]. Plos One, 2013, 8(3): e59178.
- [29]Wang S, He J. Dechlorination of Commercial PCBs and Other Multiple Halogenated Compounds by a Sediment-Free Culture Containing Dehalococcoides and Dehalobacter [J]. Environmental science & technology, 2013, 47(18): 10526-34.
- [30]Chen C, He J. Strategy for the Rapid Dechlorination of Polychlorinated Biphenyls (PCBs) by Dehalococcoides mccartyi Strains [J]. Environmental science & technology, 2018, 52(23): 13854-62.
- [31]Xu G F, Lu Q H, Yu L, Wang S. Tetrachloroethene primes reductive dechlorination of polychlorinated biphenyls in a river sediment microcosm [J]. Water research, 2019, 152(87-95).
- [32]Pathiraja G, Egodawatta P, Goonetilleke A, Te'o V S J. Solubilization and degradation of polychlorinated biphenyls (PCBs) by naturally occurring facultative anaerobic bacteria [J]. Science of The Total Environment, 2019, 651(2197-207).
- [33]Furukawa K, Fujihara H. Microbial degradation of polychlorinated biphenyls: Biochemical and molecular features [J]. Journal of Bioscience & Bioengineering, 2008, 105(5): 433-49.
- [34]Seeger M, Pieper D H. Genetics of Biphenyl Biodegradation and Co-Metabolism of PCBs [M]. 2010.
- [35]Field J A, Sierra-Alvarez R. Microbial transformation and degradation of polychlorinated biphenyls [J]. Environmental Pollution, 2008, 155(1): 1-12.

- [36]Ahmed M, ., Focht D D. Degradation of polychlorinated biphenyls by two species of *Achromobacter* [J]. *Canadian Journal of Microbiology*, 1973, 19(1): 47.
- [37]Dud í Ov í H, Luk í Ov í L, Mur nov í S, Pu íK íRov í A, Pangallo D, Dercov í K. Bacterial strains isolated from PCB-contaminated sediments and their use for bioaugmentation strategy in microcosms [J]. *Journal of Basic Microbiology*, 2014, 54(4): 253-60.
- [38]Liz J A Z o-E, Jan-Roblero J, Serna J Z-D d I, León A V-P d, Hernández-Rodríguez C. Degradation of polychlorinated biphenyl (PCB) by a consortium obtained from a contaminated soil composed of *Brevibacterium*, *Pandoraea* and *Ochrobactrum* [J]. *World Journal of Microbiology & Biotechnology*, 2009, 25(1): 165-70.
- [39]Furukawa K, ., Miyazaki T, . Cloning of a gene cluster encoding biphenyl and chlorobiphenyl degradation in *Pseudomonas pseudoalcaligenes* [J]. *Journal of Bacteriology*, 1986, 166(2): 392-8.
- [40]Mondello F J. Cloning and expression in *Escherichia coli* of *Pseudomonas* strain LB400 genes encoding polychlorinated biphenyl degradation [J]. *Journal of Bacteriology*, 1989, 171(3): 1725-32.
- [41]Abramowicz D A. Aerobic and anaerobic PCB biodegradation in the environment [J]. *Environmental Health Perspectives*, 1995, 103(103 Suppl 5): 97-9.
- [42]Master E R, Lai V W, Kuipers B, Cullen W R, Mohn W W. Sequential anaerobic-aerobic treatment of soil contaminated with weathered Aroclor 1260 [J]. *Environmental science & technology*, 2002, 36(1): 100.
- [43]Fagervold S K, Watts J E, May H D, Sowers K R. Effects of bioaugmentation on indigenous PCB dechlorinating activity in sediment microcosms [J]. *Water research*, 2011, 45(13): 3899-907.
- [44]Rodrigues J L, Kachel C A, Aiello M R, Quensen J F, Maltseva O V, Tsoi T V, Tiedje J M. Degradation of aroclor 1242 dechlorination products in sediments by *Burkholderia xenovorans* LB400(ohb) and *Rhodococcus* sp. strain RHA1(fcb) [J]. *Applied & Environmental Microbiology*, 2006, 72(4): 2476.
- [45]Pieper D H. Aerobic degradation of polychlorinated biphenyls [J]. *Applied Microbiology & Biotechnology*, 2005, 67(2): 170-91.
- [46]Pathiraja G, Egodawatta P, Goonetilleke A, Te'o V S J. Effective degradation of polychlorinated biphenyls by a facultative anaerobic bacterial consortium using alternating anaerobic aerobic treatments [J]. *Science of The Total Environment*, 2019, 659(507-14).
- [47]Chen C, Yu C, Shen C, Tang X, Qin Z, Yang K, Hashmi M Z, Huang R, Shi H. Paddy field – A natural sequential anaerobic-aerobic bioreactor for polychlorinated biphenyls transformation [J]. *Environmental Pollution*, 2014, 190(190C): 43-50.
- [48]Payne R B, Fagervold S K, May H D, Sowers K R. Remediation of polychlorinated biphenyl impacted sediment by concurrent bioaugmentation with anaerobic halo-respiring and aerobic degrading bacteria [J]. *Environmental science & technology*, 2013, 47(8): 3807-15.
- [49]Li J, Luo C, Song M, Dai Q, Jiang L, Zhang D, Zhang G. Biodegradation of Phenanthrene in Polycyclic Aromatic Hydrocarbon-Contaminated Wastewater Revealed by Coupling Cultivation-Dependent and -Independent Approaches [J]. *Environmental science & technology*, 2017, 51(6): 3391.
- [50]He N, Li P, Zhou Y, Fan S, Ren W. Degradation of pentachlorobiphenyl by a sequential treatment using Pd coated iron and an aerobic bacterium (H1) [J]. *Chemosphere*, 2009, 76(11): 1491-7.
- [51]Wu Y, Wu Z, Huang X, Simonnot M-O, Zhang T, Qiu R. Synergistical enhancement by Ni²⁺ and Tween-80 of nanoscale zero-valent iron dechlorination of 2,2',5,5'-tetrachlorinated biphenyl in aqueous solution [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, 22(1): 555-64.

[52]Wu Y, Wang Y, Huang X, Chen S, Zhong X, Ni Z, Cai X, Liu X, Simonnot M-O, Qiu R. Zerovalent iron in conjunction with surfactants to remediate sediments contaminated by polychlorinated biphenyls and nickel [J]. *Chemosphere*, 2017, 189(479-88).

[53]Wu Y, Wang Y, Huang X, Simonnot M-O, Wu W C, Cai X D, Chen S Y, Wang S Z, Qiu R L, Zhang W H. Surfactant-facilitated dechlorination of 2,2',5,5'-tetrachlorinated biphenyl using zero-valent iron in soil/sediment solution: Integrated effects of plausible factors [J]. *Chemosphere*, 2018, 212(845-52).

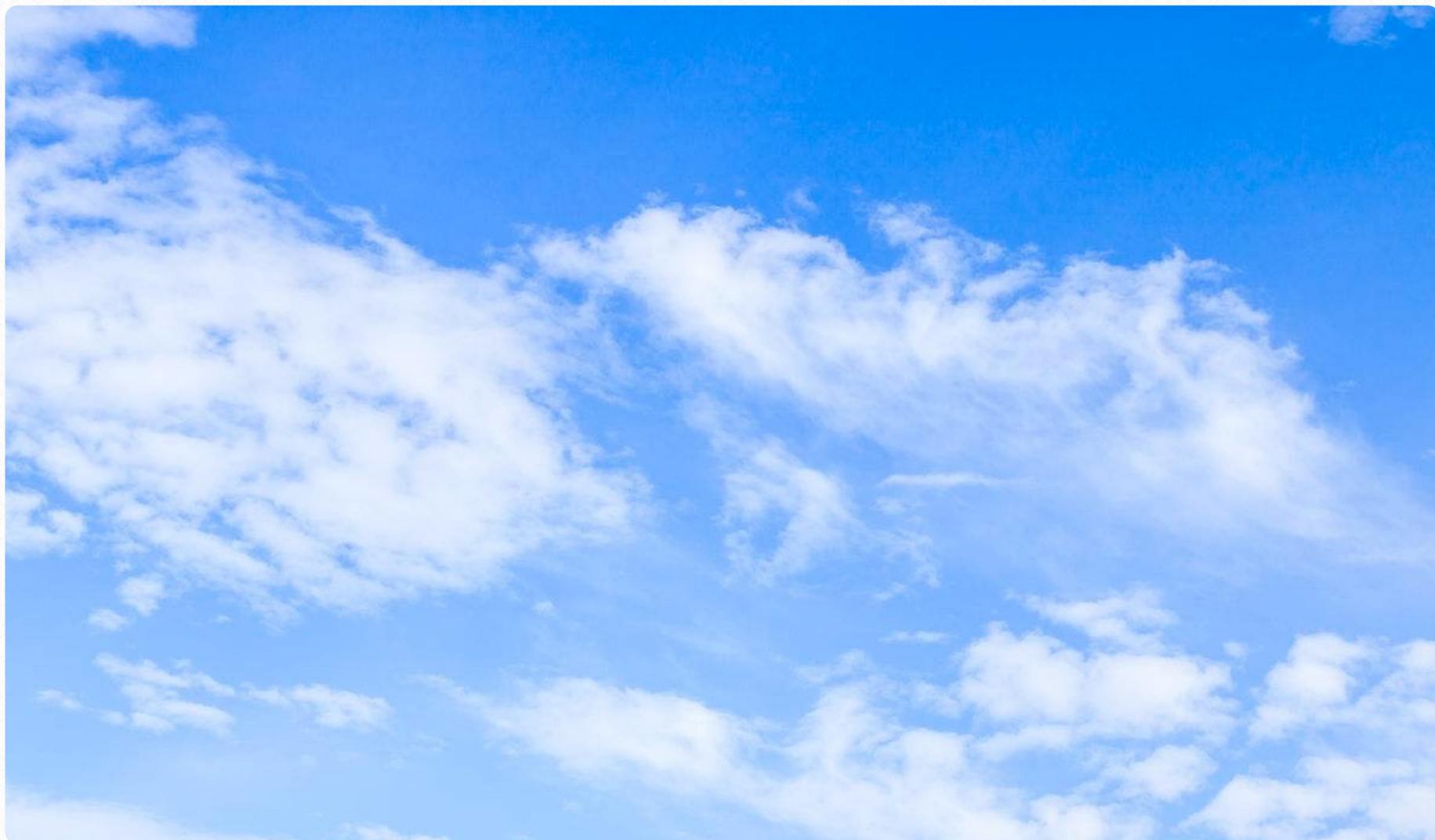
[54]Song M, Jiang L, Zhang D, Luo C, Yin H, Li Y, Zhang G. Identification of biphenyl-metabolising microbes in activated biosludge using cultivation-independent and -dependent approaches [J]. *Journal of hazardous materials*, 2018, 353(534-41).

[55]Jiang L, Luo C, Zhang D, Song M, Sun Y, Zhang G. The biphenyl-metabolizing microbial community and a functional operon revealed in e-waste contaminated soil [J]. *Environmental science & technology*, 2018, acs.est.7b06647.

METHOD

利用苯多羧酸法表征气溶胶样品中的稠合芳环物质

孙悦



大气气溶胶中的稠合芳环物质 (Polycyclic aromatics, PAs) 有很多, 包括美国国家环境保护局优先控制的16种多环芳烃 (US-EPA priority polycyclic aromatic hydrocarbons, EPA -PAHs), 含氧多环芳烃, 硝基多环芳烃, 以及黑碳 (Black carbon, BC)。他们通常是由于生物质或者化石燃料的热解或者不完全燃烧产生, 并且在环境中广泛存在。大

气PAs污染备受关注, 因为很多PAHs和其衍生物对动物有致畸、致癌、致突变风险; 黑碳则对太阳辐射有很强吸收, 影响大气辐射平衡, 导致气候变暖。目前, 对PAs的研究主要集中在有限数量的可商用化合物上, 虽然降低了分析的复杂性和成本, 同时有利于世界范围内进行对比。但是, 仍然有大量的

PA_s 没有被鉴定，并且目前对这些PA_s的潜在的污染和健康效应没有一个很好的认识。

苯多羧酸 (Benzene polycarboxylic acid, BPCA) 法是一种分子标志物法，它的目标是PA_s的浓缩稠环芳香结构，是属于化学结构的分析方法

苯多羧酸 (Benzene polycarboxylic acid, BPCA) 法是一种分子标志物法，它的目标是PA_s的浓缩稠环芳香结构，是属于化学结构的分析方法，不受物质形态的限制。BPCA方法用浓硝酸高温高压氧化PA_s，使其稠环结构变成含有2-6个羧基的BPCAs。PA_s的含碳量 (PA_s-C) 可以通过BPCA含碳量 (BPCA-C) 乘以一个转换系数得到。PA_s的BPCA组成隐含着PA_s的结构和来源信息。BPCA方法最初由Glaser et al. 提出来土壤中黑碳的定量，随后由Brodowski et al. 改进，Dittmar 和Ziolkowski et al. 根据溶解态黑碳 (Dissolved black carbon, DBC) 的特点，修改实验处理步骤后应用于DBC的定量分析。然而，目前还缺乏一个针对气溶胶不同PA_s 组分的BPCA的分析方法。

BPCA法目前主要用于土壤、沉积物、水体的黑碳分析，目的是研究碳循环。我们认为该方法在气溶胶PA_s研究方面也有广阔的应用前景，尽管许多PA_s的化学结构仍然是未知的。目前，我们可以用高分辨质谱 (mass spectrometry, MS) 包括飞行时间质谱，轨道离子阱质谱以及傅立叶变换离子回旋共振质谱 (Fourier-transform ion cyclotron resonance MS, FT-ICR-MS) 来分析未知PA_s。与BPCA方法相比，这些方法适合测定分子结构但是不适合PA_s的定量分析。BPCA方法为气溶胶PA_s分析提供了一种新的选择，相比热氧化法和热光法，BPCA方法从结构上定义PA_s，人为过程不产生PA_s；相比催化加氢法，BPCA法更容易实现。另外，BPCA方法可以支持PA_s的碳同位素分析，成为源解析的一个有力工具。多羧酸法理论上是PA_s同位素分析(¹³C和¹⁴C)的理想前处理技术，因为在保

证操作过程中避免污染的情况下，苯多羧酸和硝基苯多羧酸化合物直接来源于PAs的稠环芳香簇。

BPCAs可以用液相色谱 (Liquid chromatography, LC) 配置二极管阵列检测器 (Diode array detector, DAD) 或质谱检测器 (mass spectrometry, MS) 来分析，硝酸在高温高压条件下氧化PAs同时会产生大量的硝基BPCAs，为了更准确的估算BPCA含碳量，这些硝基BPCAs也应被考虑，然而大多数LC分析BPCAs时并没有包括硝基BPCAs。BPCAs也可以用气相色谱来分析，由于苯多羧酸和硝基苯多羧酸是极性物质，气相色谱分析前需要衍生化，Ziolkowski et al 等人用气相色谱配置氢火焰离子化检测器分析BPCAs (包括硝基BPCAs)。然而一些有标样的BPCAs，特别是硝基BPCAs并没有被检测到，且低浓度样品BPCAs色谱分离更易受杂质干扰。用质谱做检测器可以改善这种情况，气相色谱-质谱仪 (GC-MS) 可能在分离能力上更有优势。目前并没有BPCAs的GC-MS定性定量方法报道。因此，我们的工作目标之一是建立BPCAs的GC-MS分析方法。

大气颗粒物与人体健康息息相关，大量流行病学研究表明，环境颗粒污染及其化学组分暴露与呼吸道疾病，心血管疾病，肺癌等疾病及死亡率的增加存在不同程度的显著相关关系。

(2012-EST45研究表明，某些气溶胶成分 (例如有机化合物、过渡金属和颗粒态的活性氧) 可以对细胞大分子 (例如DNA、脂质等) 造成伤害。目前普遍认为，由活性氧物种 (Reactive oxidative species, ROS) 过度积累而引起的机体氧化应激效应是颗粒物导致机体损伤最重要的机理之一。颗粒物中部分有机物可以被活化为亲电活性代谢产物，进而增加或产生细胞内活性氧物种，且颗粒物中的过渡金属如Fe、Cu、Vn和Mn可通过Fenton反应诱导产生ROS。细胞内增加的ROS可能破坏细胞内已经存在的ROS和抗氧化机能之间的平衡，进而产生更多的氧化应激和负健康效应。ROS可以通过脂质过氧化、蛋白质氧化修饰和DNA变异等损害细胞。目前已经发展了很多化学和生物方法来测量环境粒子产生ROS的能力，例如电子自旋共振、二氯二氢荧光素法、荧光硝基氧探针法、对羟基苯乙酸法、呼吸道粘膜液法、抗坏血酸法以及二硫苏糖醇法。一般认为二硫苏糖醇法 (Dithiothreitol, DTT) 是最能全面反映颗粒物化学氧化潜势大小的方法。

DTT是一种强还原剂，DTT的消耗速率可以作为颗粒物产生ROS能力的指标。DTT将具有氧化还原活性的物质氧化还原为超氧化物，自身被氧化为DTT二硫化物，未被氧化的DTT与5,5-二硫代双(2-硝基苯甲酸) (DTNB) 反应生成2-硝基-5-硫代苯甲酸 (TNB)，TNB在412nm处具有特征吸收。我们在测定不同时间点溶液中剩余的DTT含量，计算DTT的消耗速率，进而评估被测物质的氧化潜势。具有稠合结构的PAs具有氧化还原特性，可以被DTT还原从而产生ROS，对人体造成危害。通过测定生物质燃烧样品产生的PAs的氧化潜势，了解生物质燃烧生产的PAs对人体的危害。

大气颗粒物的来源有很多，其中生物质燃烧是大气中微量气体和细小颗粒物（通常是PM_{2.5}，气体动力学直径小于2.5 μ m）的一大来源。生物质是仅次于煤炭、石油、天然气的第四大能源，在世界能源总消费中占14%，世界上约有1/2的人口使用生物质作为生活能源。生物质燃烧包括农作物残留的开放燃烧、森林大火和草原火灾，能够产生健康危害以及其他对区域和全球范围内的环境影响，同时加剧了区域大气污染事件，全球范围的辐射强迫和气候变化。生物质燃烧不完全会产生大量PAs，因为其具有的稠合芳环结构使得PAs具有更宽的吸收波段，能够吸收太阳辐射、地表辐射、大气辐射，从而对地球-大气系统的能量收支产生影响，从而影响全球气候。最近的研究表明，气溶胶的不完全燃烧可以产生一类吸光性有机碳，这类吸光性有机碳称之为棕碳。棕碳的研究发现棕碳对太阳辐射的吸收不容忽视，并且其在紫外波段对太阳辐射的吸收甚至超过或与BC相当。其中，棕碳的主要吸光组分为类腐殖质 (Humic-like substances, HULIS)，由于其结构中含有的PAs也会对环境造成潜在的影响。

基于以上背景，我们的工作主要分为以下两部分：1) 建立BPCAs的GC-MS分析方法，包括定性和定量分析有标样以及没有标样的BPCAs和硝基BPCAs。2) 对生物质燃烧样品的PAs进行定性和定量分析，并评估生物质燃烧带来的潜在的环境气候和健康效应。

1) GC-MS对BPCAs进行定量和定性分析结果

质谱全扫描结果显示含硝基和不含硝基的BPCAs的甲酯化产物主要的离子碎片均为分子脱去OCH₃，即m/z主要分子量减去31（下文称为“特征离子”）。经浓硝酸高温高压氧化，样品基

质简单，根据这些特征离子，很容易识别出无标样的BPCAs对应的色谱峰。16种BPCAs的甲基化产物被识别出（图3），其中包括硝基BPCAs和非硝基BPCAs。当缩短GC的炉子的升温程序时，我们发现NO₂-B3CA同分异构体的峰是重叠的。然后，这并不影响我们对这些化合物的定量，因为我们用的标准曲线是相同的。没有标样的BPCAs对BPCAs的贡献是很

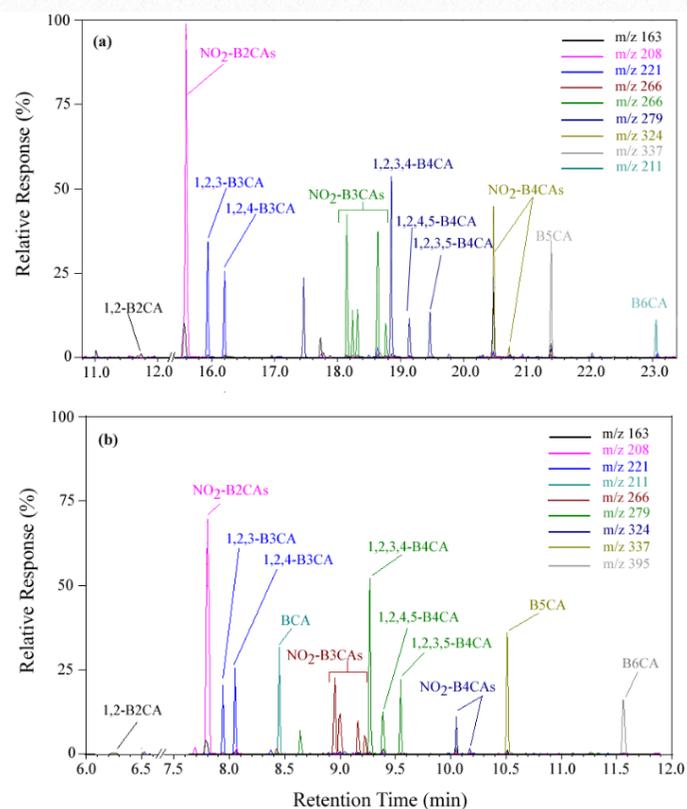


图 3. BPCAs 的甲基化产物色谱图 (a) 长时间和 (b) 短时间 GC 炉子升温程序

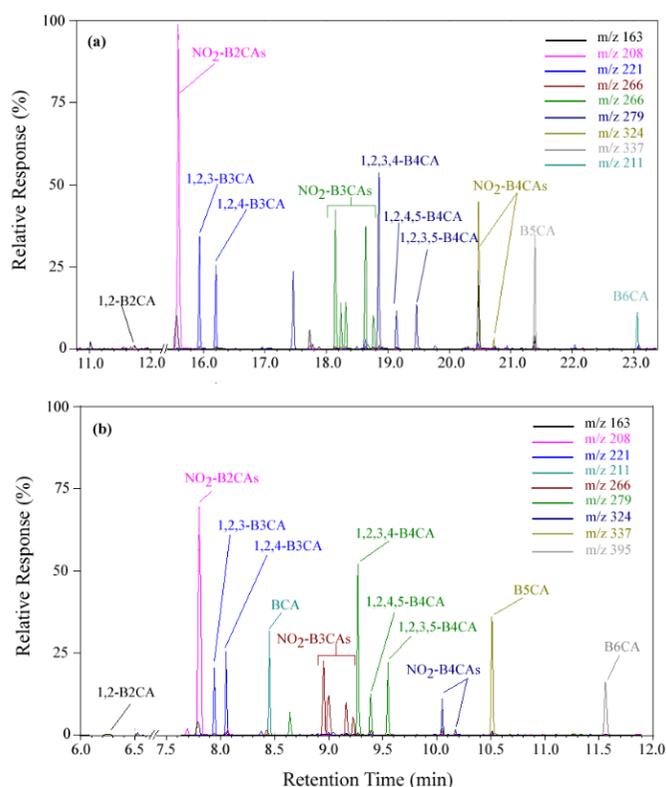


图 4. 芘 (a) 和菲 (b) 的 BPCAs 甲基化产物色谱图

明显的，所以，在未来，获得这些BPCAs的标准样品是很重要的。我们可以通过消解PAHs可以获得这些标样。图4所示，我们消解芘和菲，发现消解得到的主要产物是NO₂-B3CA和NO₂-B4CA (~300–400 mg BPCAs/g PAHs)。因为这些化合物在色谱上可以很好地分离，所以我们可以制备气相色谱得到高纯度的NO₂-B3CA或NO₂-B4CA。

所有BPCAs标样的标准曲线如图5所示，没有标样的BPCAs占比超过了我们所鉴定的16种BPCAs的一半，包括2种B4CA异构体，5种

NO₂-B3CA异构体和两种NO₂-B4CA 异构体。我们发现两个NO₂-B2CA异构体（即2-硝基邻苯二甲酸和5-硝基邻苯二甲酸）标准曲线相似，因此可以假设没标样的化合物的标准曲线可以用有标样的异构体的标准曲线代替。B2CA的标准曲线斜率跟两个NO₂-B2CA的标准曲线

斜率相近，因此我们也假设B3CA和B4CA跟其对应的硝基产物的标准曲线斜率有相同的比率。

2) 确定BPCA-C和PAs-C之间的转换系数

菲-d10用于指示二氯甲烷提取PAs氮吹过程的损失。在前人的BPCA法中，实验过程的回收率指示剂（柠檬酸或联苯二甲酸）都在PAs经浓硝酸氧化后添加，指示氧化产生的BPCAs的损失，无法反映在浓硝酸氧化之前PAs的损失。并非所有氘代PAHs都适用于二氯甲烷提取PAs氮吹过程的回收率指示剂，比如菲-d12产生的B6CA跟PAs产生的B6CA无法分开。我们选择菲-d10作为回收率

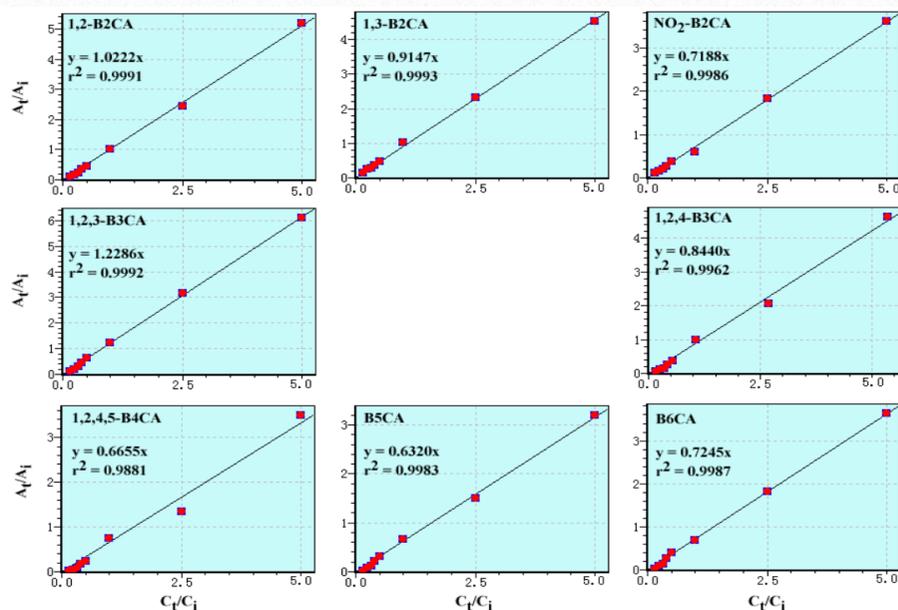


图 5. BPCAs 标样的标准曲线 (0.64-20 ng/ μ L)。A_i/A_j为目标化合物与内标的峰面积比值。C_i/C_j为目标化合物与内标的浓度比。

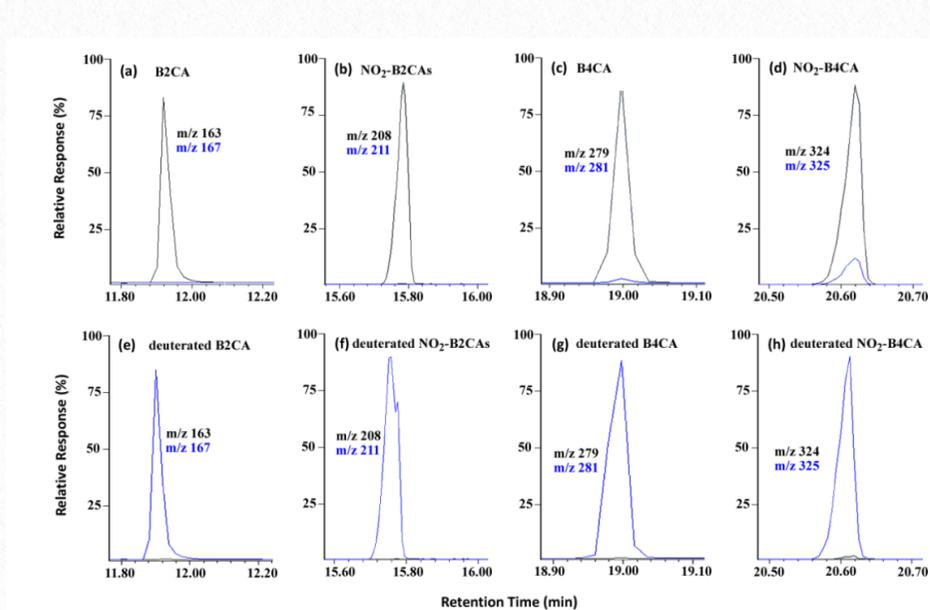


图 6. 菲 (a-d) 和菲-d₁₀ (e-h) 的 BPCAs 甲基化产物色谱图。对每个化合物，非氘代 (黑色) 和氘代 (蓝色) 的特征离子都被提取出来并且相应型号有所重叠。

指示剂，菲-d10的消解产物包括B2CA-d₄，NO₂-B2CAs-d₃，B4CA-d₂，NO₂-B4CA-d₁（名称后的d之后的数字代表分子中含氘原子的数目）。其中，NO₂-B2CAs对NO₂-B2CAs-d₃特征离子的贡献为0.23%（峰面积比）；NO₂-B2CAs-d₃对NO₂-B2CAs特征离子的贡献为0.14%；4-NO₂-B4CA对4-NO₂-B4CA-d₁特征离子的贡献为16.94%，4-NO₂-B4CA-d₁对4-NO₂-B4CA特征离子的贡献为1.02%。这个几个产物占菲或菲-d₁₀的BPCAs产物的95%以上。其他产物含量低，干扰离子接近仪器噪声，不作考虑。以上结果说明样品使用菲-d₁₀不会对PAs的BPCAs分析带来明显干扰；而菲-d₁₀添加的量足够大时，样品PAs的4-NO₂-B4CA对4-NO₂-B4CA-d₁定量干扰也不大，本工作二氯甲烷提取液PAs和菲-d₁₀的BPCAs产物互相干扰不明显（图6）。

最早Glaser et al.等人采用此方法分析活性炭和木炭，得出BPCA-C和PAs-C的转换系数为2.27。Brodowski et al. 等人采用相同的方法，不同黑碳样品得出不同的换算因子，最高达到了4.5。然而，不同条件下形成的活性炭的

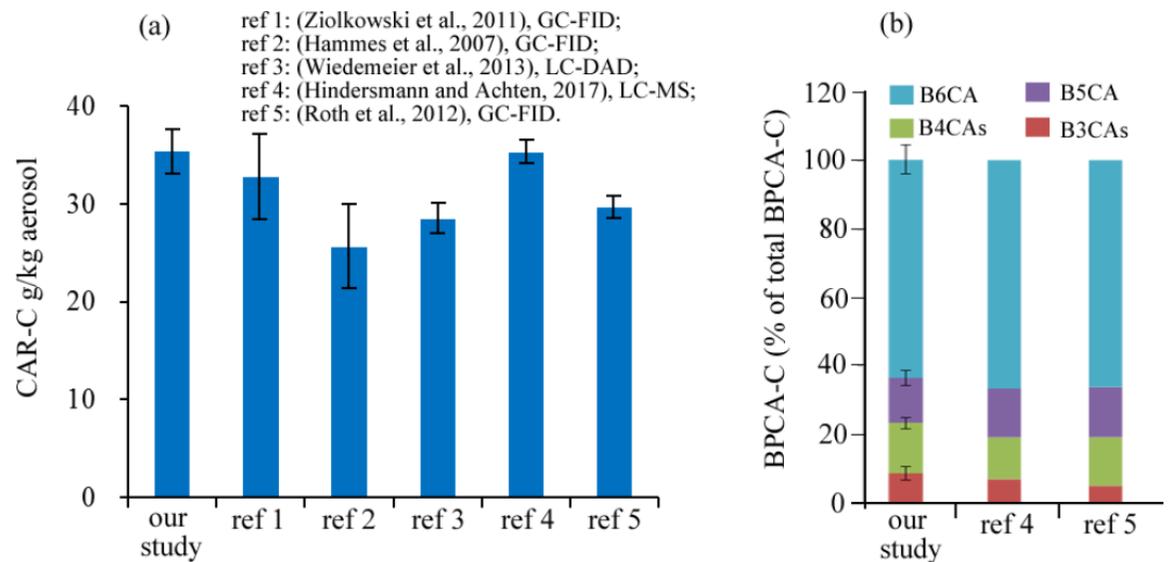


图 7. (a) 使用转换因子得到的 PAs-C 含量, (b) NIST 1649b 的 BPCA 组成。

化学组成和芳香稠合度会有差异，因此分析不同的活性炭并不能得到一样的转换系数。后来，Ziolkowski et al.等使用结构确定的化学物质9种PAHs和PAHs衍生物来确定BPCA-C和黑碳的转换系数。这9种化合物的BPCA-C产率为 $19.5 \pm 2.2\%$ 至 $37.0 \pm 7.2\%$ （均值为 $25.7 \pm 6.8\%$ ），即BPCA-C和PAs-C之间的转换系数约为4。这个系数在沉积物和土壤黑碳，以及水体溶解态黑碳的BPCAs分析法中广泛使用。在我们的研究中，PAs-C的含量是通过BPCA-C乘以菲-d10的PAs-C/BPCA-C的比值得到，我们得到用PAHs单标得到的PAs-C/BPCA-C的比值的平均值为 5.7 ± 0.7 。如果用这个转化系数来计算PAs-C，我们的计算结果是大于Ziolkowski et al.等的计算结果。这个结果的不同有可能是两者使用的浓硝酸氧化反应装置的不同。已有文献报道用BPCA方法计算气溶胶的 (NIST 1649b) PAs-C含量，用BPCA-C含量乘以4得到PAs-C含量（~25-35 g/kg 气溶胶）。这些研究不考虑B2CAs，因为B2CAs有可能来自于腐殖质。如果用转化系数5.7，我们计算得到的结果（ 35.4 ± 3.9 g/kg 气溶胶）与之前的研究结果相符（图7a）。为了与之前的研究结果比较，我们的计算结果中也没有考虑B2CAs。

反观GC-FID的结果，我们的结果最接近于Ziolkowski等人的研究，Ziolkowski等定量了硝基和非硝基的BPCAs。而且，我们的气溶胶的BPCA组成也根其他的研究接近。这个结果更加说明了菲-d10对PAs的定量没有明显干扰。值得注意的是当我们用菲-d10得到的PAs-C/BPCA-C转换系数时，计算气溶胶样品得到的结果（ 74.3 ± 2.2 g/kg 气溶胶）约是前人研究

的2倍。这个结果表明PAs的BPCA产率在纯化学样品和复杂基质的环境样品是不同的。

3) 溶剂提取的PAs分析

SRM1649b二氯甲烷（或水）提取液使用和不使用固相萃取的PAs的BPCAs组成有显著差异。颗粒态的PAs的BPCAs组成应跟气溶胶黑碳的相似，即B6CA占比显著。前人报道水体溶解态黑碳相比沉积物黑碳有更小的分子结构，普遍是7个稠合芳环的含氧PAs。最近有研究报道了海洋气溶胶的溶解态PAs，分子量普遍在150-200Da。因此，相比气溶胶黑碳，气溶胶水溶性PAs的BPCAs组成B6CA占比应该较低。本研究中SRM1649b水提取液不使用固相萃取

的PAs的B6CA占比 ($8.7\pm 0.6\%$) 相比使用固相萃取 ($1.4\pm 0.3\%$) 显著增加 (图8)。这可能意味着SRM1649b水提取液有较显著PAs残留。在水体溶解态黑碳的研究中，为了从数百毫升以上的水样中富集溶解态黑碳而使用固相萃取。尽管气溶胶水提取液仅有数十毫升，我们仍推荐使用固相萃取溶解PAs以避免颗粒态PAs的影响。为此，固相萃取在本研究中同样用于气溶胶二氯甲烷提取液的PAs分离。

4) 气溶胶中的PAs

本研究得出气溶胶标准参考物质SRM1649b的EPA-PAHs仅占二氯甲烷提取的PAs-C的0.43%；二氯甲烷提取的PAs-C和水提取的PAs-C分别占总碳的3.5%和10.1%。二氯甲烷提取组分的BPCAs组成跟水提取组分的相似，跟总PAs的BPCA组成差异明显。这个结果反映二氯甲烷提取组分的PAs也是比较小的分子。目前以碳循环为研究目的的黑碳分析都不检测

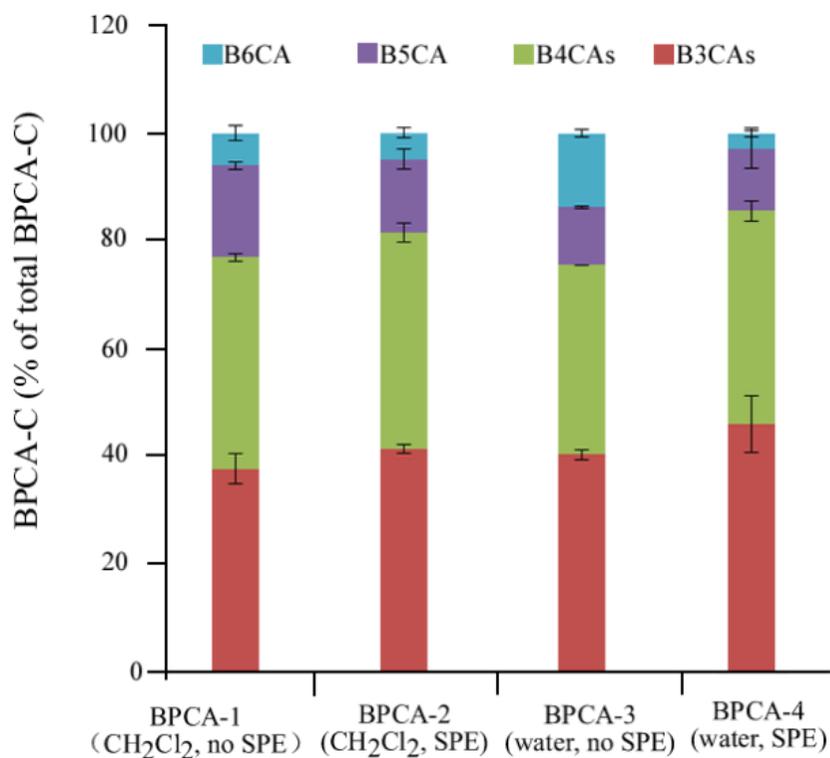


图 8. PAs 提取液的 BPCA 组成

B2CAs。本研究所有PAs组分的B2CAs占比都很显著。从环境污染研究角度来看，B2CA对应的PAs既可能对人体健康有负面影响，也对大气能见度和辐射收支有影响而值得检测。

5) 生物质燃烧 (Biomass burning, BB) 样品的BPCAs组成

我们用HPLC测定了BB样品水提取相、甲醇提取相、残留相的BPCAs含量，包括硝基和非硝基的BPCAs。很多硝基BPCAs是没有标样的，对于这些没有标样的化合物，我们假设：1) 异构体的相应是相同的；2) 我们用硝基B2CA 和B2CA的比值以及硝基B3CAs和B3CAs的比值的平均值作为其他硝基B3CAs和B3CAs以及硝基B4CA和B4CA的比例。所以，我们可以从已知的存在的BPCAs的标曲得到没有标样的BPCAs的标曲。

在我们的研究中，我们检测了BB样品中的所有B2CAs -B6CA（包括硝基和非硝基BPCA）。我们检测到水相中（图9a）各

BPCAs的占比分别为：B2CAs (9%), B3CAs (42%), B4CAs (31%), B5CAs (13%), B6CA (5%); 甲醇相 (图9b) 各BPCAs的占比分别为：B2CAs (5%), B3CAs (30%), B4CAs (35%), B5CAs (16%), B6CA (14%)。很明显，水相和甲醇相BPCA中主要是B3CAs和B4CAs。同时，我们也可以通过平均羧基数看到，通过计算，我们得到甲醇相和水相的平均羧基数分别为 3.3 ± 0.02 、 3.9 ± 0.01 ，这和我们之前研究的气溶胶标准品的结果一致。

我们发现27种BB样品的BPCA组成没有明显差异，这表明通过BPCA组成来判断生物质的种类是不可靠的。我们同时还研究了BB样品水相、甲醇相以及残留相的芳香性和芳香度（图10）。其中，芳香度被定义为每一相的BPCA-C含量与其OC（或者EC含量）的比值。例

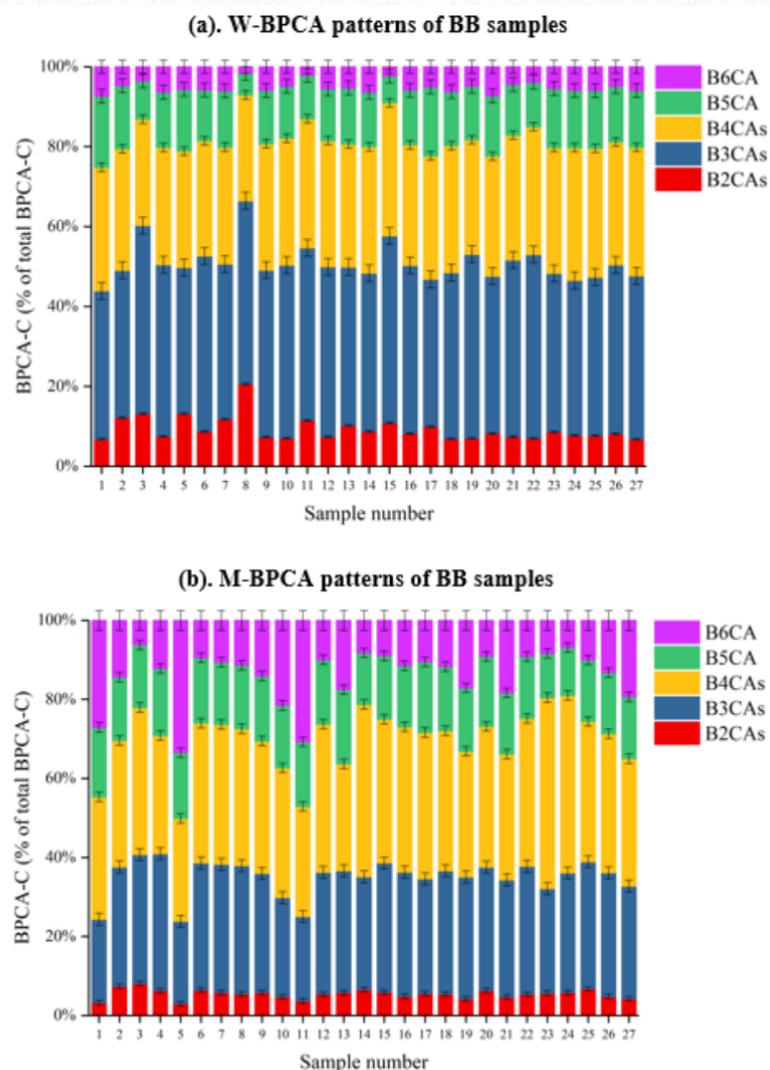


图 9. (a) 水相 BPCA 组成, (b) 甲醇相 BPCA 组成

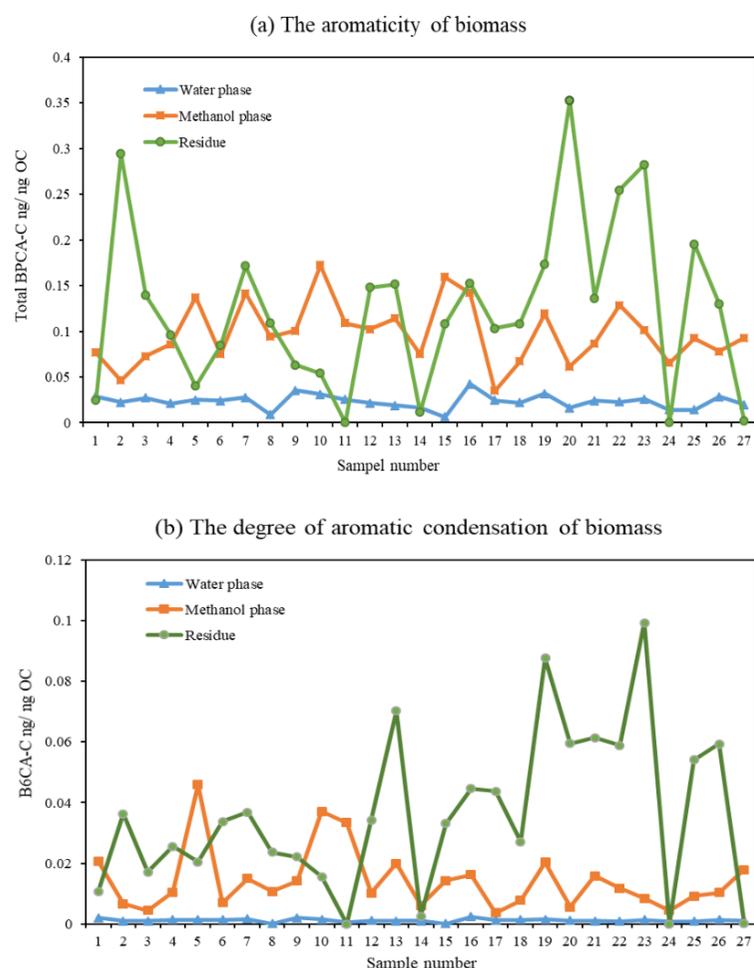


图 10. 水提取相和甲醇提相的(a) 芳香性和(b) 芳香度。

如，水相的芳香度定义为水相BPCA-C含量与WSOC的比值；甲醇相的芳香度定义为甲醇相BPCA-C含量与MSOC的比值；残留相芳香度定义为残留相BPCA-C与EC的比值。芳香度被定义为每一相的B6CA-C含量与其BPCA-C含量的比值，例如，水相芳香性定义为水相B6CA-C含量与水相BPCA-C含量比值；甲醇相芳香性定义为甲醇相B6CA-C含量与甲醇相BPCA-C含量比值；残留相芳香性定义为残留相相B6CA-C含量与残留相相BPCA-C含量比值。对BB样品而言，水相、甲醇相、残留相的芳香性分别为0.05 ng/ng WSOC、0.226 ng/ng MSOC、0.283 ng/ng

EC，其中甲醇相和残留相的芳香性远远大于水相的芳香性，表明甲醇相和残留相中的芳香性物质占比较高。同时，我们我们计算得出水相、甲醇相和残留相的芳香度分别为0.001ng/ng WSOC，0.014ng/ng MSOC、0.036ng/ng EC。甲醇相的芳香度比水相和残留相都要高，这些结果表明甲醇的芳环稠合度更高。

图11展示了BB样品的W-BPCA (W-BPCA-C)，M-BPCA (M-BPCA-C)，R-BPCA (R-BPCA-C)的含碳量。之前的研究中，当我们计算总的BPCA-C时，不会包括B2CAs，因为B2CAs有可能来其他不同于BC的源。然而，对于BB样品，由于我们知道来源，所以B2CAs应该被包括在内。在我们的研究中，我们计算的BPCA-C包括B2CAs~B6CAs。我们发现，W-PAs含碳量占WSOC含碳量的9.52%，两者相关性很好 ($R^2 = 0.75$)，M-PAs含碳量占MSOC含碳量的34.48%，两者相关性也很好。但是，残留相的R-PAs与EC之间没有任何相关性，这可能是由于BPCA法不适用于稠合度很高的分子。

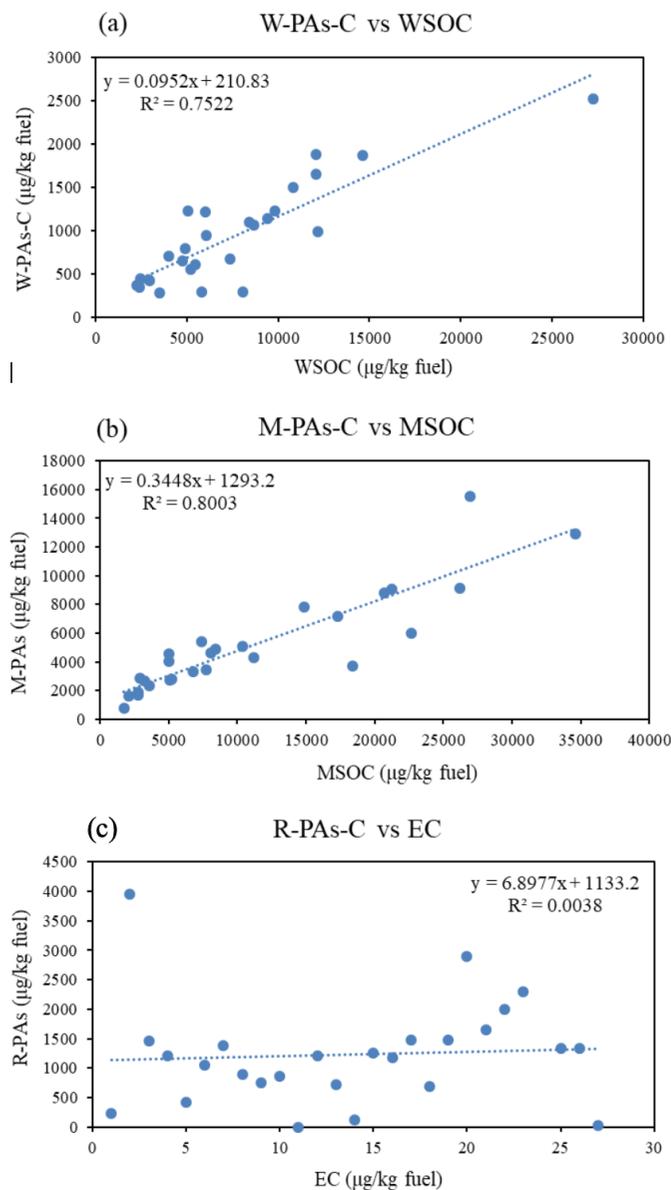


图 11 各相中 PAH-C 有机碳的相关性。(a). W-PAH-C 与 WSOC, (b). M-PAH-C 与 MSOC, (c). R-PAH-C 与 EC 的关系

从图12可以看出，对BB样品而言，水相和残留相PAHs碳含量低于甲醇相碳含量。其中水相和甲醇相PAHs由于它们对全球溶解态黑碳的贡献所以有可能会影响全球碳循环，在这里我们把水相和甲醇相PAHs统称为溶解态黑碳。一般认为DBC可能来源于陆地土壤中黑碳52-55或者沉积物中黑碳的降解56，57、大气中黑碳的氧化降解58或者海洋中的有机质在热液高温环境下发生类似缺氧燃烧的化学过程59，大气中极细颗粒物的黑碳直接沉降到水体也被认为是溶解态黑碳的一个来源60-63。从BB样品释放出来的溶解态黑碳可以进入大气或者土壤。大气中BC通过干沉降和湿沉降进入河流和海洋，同样土壤中的溶解态黑碳

通过地面径流通过河流汇入海洋，这样大气和土壤中的BC会成为海洋溶解态黑碳的一部分。在我们结果中，水相的BC含量为931.78 $\mu\text{g}/\text{kg}$ BB，甲醇相的BC含量为5153.54 $\mu\text{g}/\text{kg}$ BB，即溶解态黑碳的含量为6085.32 $\mu\text{g}/\text{kg}$ BB。亚洲BB的排放量为730Tg，这样我们可以估算出亚洲

BB燃烧产生的溶解态黑碳含量为4442吨，当生物质燃烧产生的DBC进入海洋，会降低海洋DBC的年龄，对海洋DBC测年造成影响，使得测到的年龄偏小。

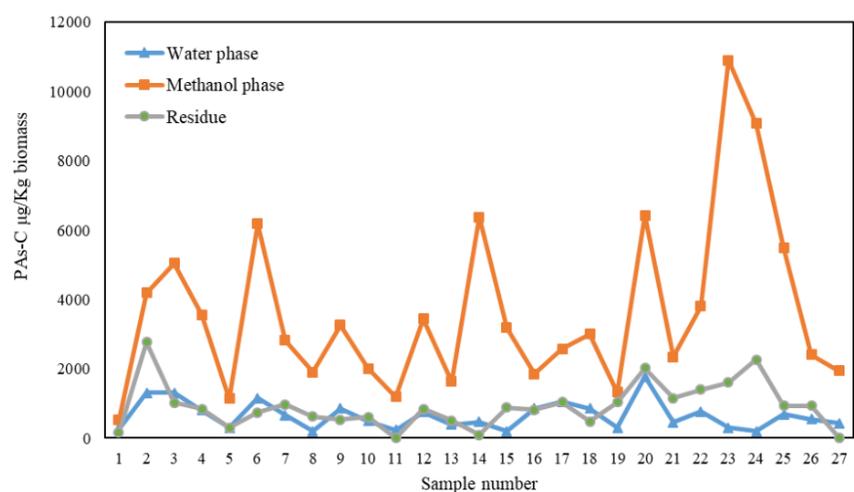


图 12. 各相中 PAH-C 含量

6) BB样品的氧化潜势

图13展示了BB样品WSOC和MSOC的DTT消耗速率（产生ROS的能力）。此处，将DTT的消耗速率进行质量标准化，即DTT消耗量除以消耗的BB样品质量，以DTT表示，单位为nmol/min/ μg ，表征单位质量生物质燃

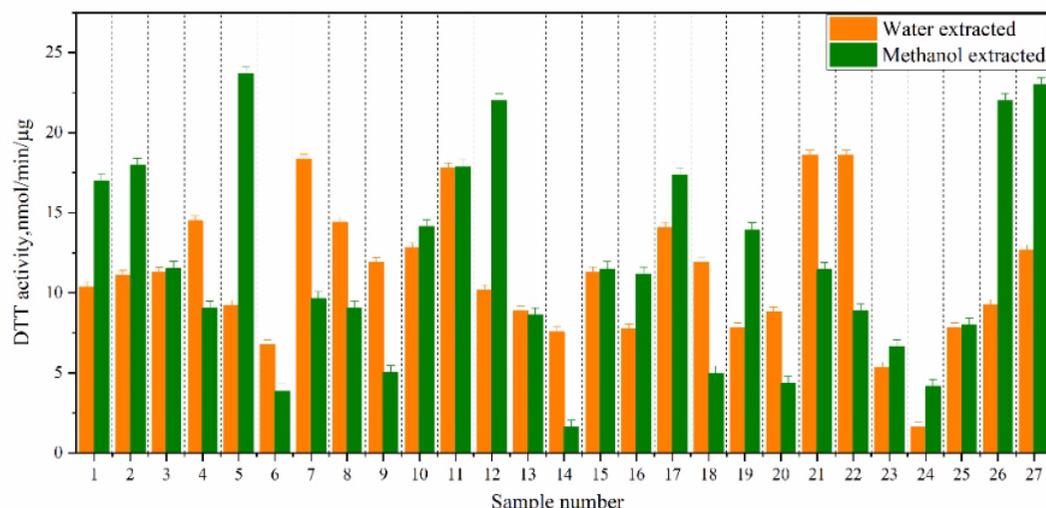


图 13. 水提取相（黄色）和甲醇提取相（绿色）的氧化潜势

相关性	DTT(HULIS)
W-PAs/HULIS	R1 = 0.384* P = 0.048 N = 27
(B5CA+B6CA)/HULIS	R2 = 0.121 P = 0.548 N = 27
(B2CAs+B3CAs+B4CAs)/HULIS	R3 = 0.439* P = 0.022 N = 27

表 1. 水相中稠合苯环物质对氧化潜势的影响

相关性	DTT(MSOC)
M-PAs/MSOC	R = 0.520** P = 0.005 N = 27
(B5CA+B6CA)/MSOC	R = 0.782** P < 0.001 N = 27
(B2CAs+B3CAs+B4CAs)/MSOC	R = 0.259 P = 0.193 N = 27

表 2. 甲醇相中稠合苯环物质对氧化潜势的影响

烧的氧化潜势。我们发现，WSOC的DTT的消耗速率为1.64 nmol/min/ μg -18.59nmol/min/ μg ，比文献中报告的消耗速率(0.005-0.170nmol/min/ μg) 高很多，这个结果表明BB样品燃烧产生的WSOC的氧化潜势对大气WSOC的氧化潜势有着明显的贡献。同时，我们发现MSOC的DTT消耗速率为1.61nmol/min/ μg 到22.98nmol/min/ μg ，这比Vishal Verma et al.等人的研究结果要高，这意味着很有可能大气中产生ROS的成分很大一部分来自于BB。平均而言，MSOC的DTT消耗速率大于WSOC的消耗速率，这与之前的研究相符。这些结果都说明BB样品燃烧对人体的健康危害不可忽略。

表1展示了W-PAs、(B6CA+B5CA)以及(B2CAs+B3CAs+B4CAs)在HULIS中的占比与

HULIS的氧化潜势之间的相关性 (R1、R2、R3)，我们发现R3 > R1 > R2，说明HULIS中稠合度较小的芳环对氧化潜势的贡献较大，并且W-PAs在HULIS中的占比与HULIS的氧化潜势之间相关性不显著，说明HULIS的氧化潜势与其他因素更为相关。而在甲醇相中，M-PAs

在MSOC中的占比与MSOC的氧化潜势显著相关（表2）并且（B5CA+B6CA）在MSOC中的占比与MSOC的相关性大于（B2CAs+B3CAs+B4CAs），说明MSOC中稠合度高的母体对人体危害更大。这与水相的结果恰好是相反的，说明水相和甲醇相中造成氧化潜势的因素不同。

7) 水相中亲水组分和疏水组分的氧化潜势

图14展示了WSOC中亲水和疏水组分的氧化潜势。亲水组分我们可认为是HULIS，疏水组分可以认为是Non-HULIS WSOC。HULIS的氧化潜势可以用两种方法测量，一种是我们用WSOC的DTT活性减去Non-HULIS WSOC的DTT活性，即差减法（HULIS = WSOC - Non-HULIS, 图14）。第二种方法是我们收集了HULIS并直接测量了

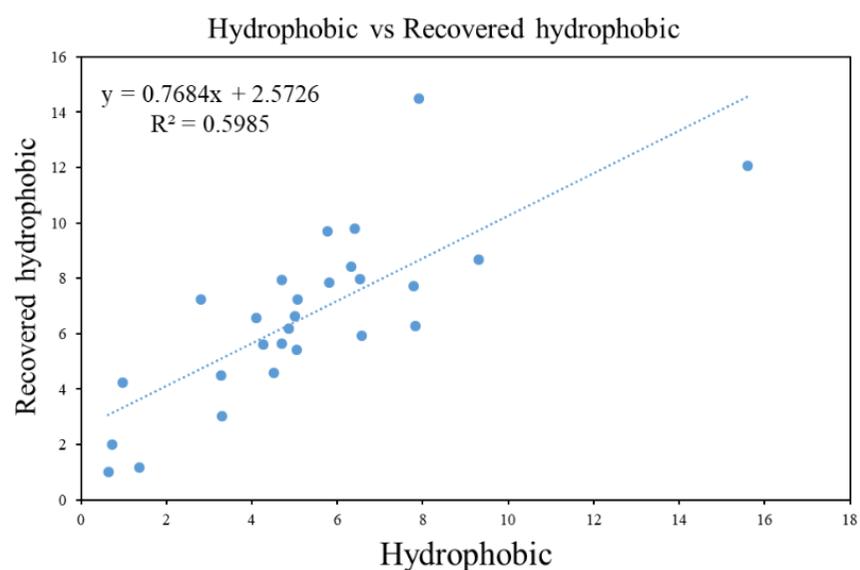


图 14. 差减法得到的 DTT 效应与实测的 DTT 效应对比

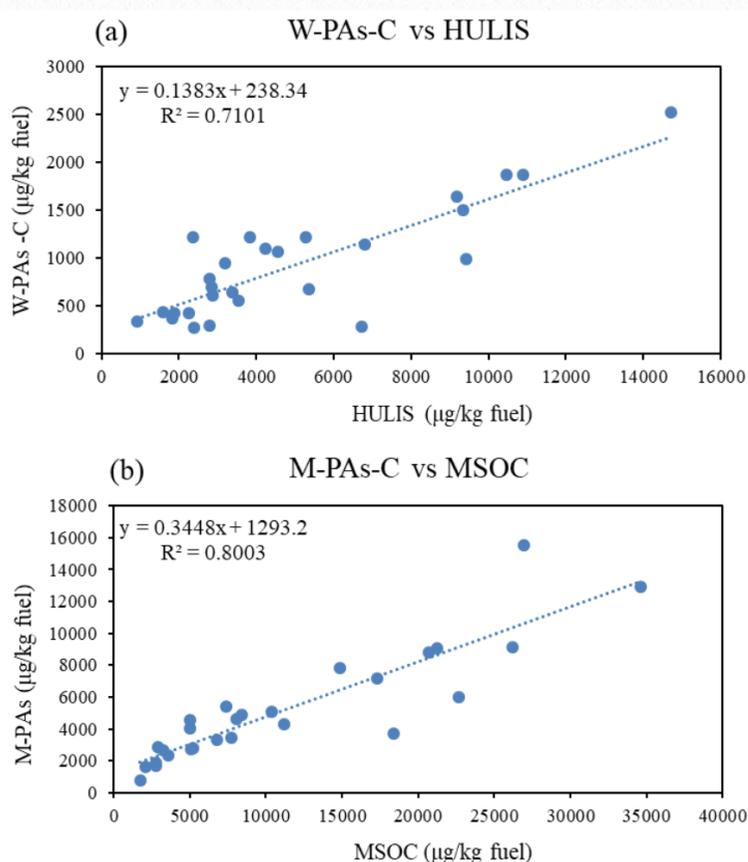


图 15 (a) 水相 W-PAs-C 含量与 HULIS 之间的关系。(b) 甲醇相 M-PAs-C 含量与 MSOC 之间的关系。

其氧化潜势。结果显示HULIS的氧化潜势高于Non-HULIS WSOC的氧化潜势，说明HULIS氧化潜势占了WSOC的很大的一部分。同时，我们发现，差减法得到的 (hydrophobic) DTT效应总体上是小于实测DTT效应(Recovered hydrophobic)的。在我们的实验中，差减法计算DTT效应偏小，大致是实测的0.7684倍。

8) BB 样品水相、甲醇相的 PAs-C 含量与光学性质

W-PAs-C含量占HULIS的14%（图15a），

相关性	MAE365(HULIS)
W-PAs/HULIS	R1 = 0.608** P = 0.001 N = 26
(B5CA+B6CA)/HULIS	R2 = 0.551** P = 0.005 N = 24
(B2CA+B3CA+B4CA)/HULIS	R3 = 0.508** P = 0.007 N = 27

表 3. 水相中稠合苯环物质对吸光性的影响

相关性	MAE365(MSOC)
M-PAs/MSOC	R1 = 0.718** P < 0.001 N = 27
(B5CA+B6CA)/MSOC	R2 = 0.649** P < 0.001 N = 27
(B2CA+B3CA+B4CA)/MSOC	R3 = 0.632** P < 0.001 N = 27

表 4. 甲醇相中稠合苯环物质对吸光性的影响

M-PAs-C含量占MSOC的34% (图15b)。其中水相和甲醇相中MAE与PAs以及MAE与(B5CA+B6CA)以及MAE与(B2CAs+B3CAs+B4CAs)显著相关(表3、表4);水相中R2>R3,说明水相中稠合度高的PAs对吸光性的贡献大于低稠合度分子。甲醇相中R2略大于R3,同理也说明甲醇相中稠合度高的PAs对吸光性的贡献与低稠合度分子对吸光度的贡献相当。

参考文献:

1. Albinet, A.; Leoz-Garziandia, E.; Budzinski, H.; Environment, E. V. J. S. o. t. T., Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), nitrated PAHs and oxygenated PAHs in ambient air of the Marseilles area (South of France): Concentrations and sources. 384, (1-3), 280-292.
2. Bandowe, B. A. M.; Meusel, H.; Huang, R.-j.; Ho, K.; Cao, J.; Hoffmann, T.; Wilcke, W. J. S. o. T. T. E., PM2.5-bound oxygenated PAHs, nitro-PAHs and parent-PAHs from the atmosphere of a Chinese megacity: Seasonal variation, sources and cancer risk assessment. 473-474, 77-87.
3. Jin, R.; Liu, G.; Jiang, X.; Liang, Y.; Fiedler, H.; Yang, L.; Zhu, Q.; Xu, Y.; Gao, L.; Su, G. J. S. o. T. T. E., Profiles, sources and potential exposures of parent, chlorinated and brominated polycyclic aromatic hydrocarbons in haze associated atmosphere. 593-594, 390-398.
4. Ravindra, K.; Sokhi, R.; Environment, R. V. G. J. A., Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Source attribution, emission factors and regulation. 42, (13), 2895-2921.
5. Xu, S.; Liu, W.; Tao, S. J. E. S.; Technology, Emission of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in China. 40, (3), 702-708.

- 6.Boström, C.-E.; Gerde, P.; Hanberg, A.; Jernström, B.; Johansson, C.; Kyrklund, T.; Rannug, A.; Törnqvist, M.; Victorin, K.; Westerholm, R. J. E. H. P., Cancer risk assessment, indicators, and guidelines for polycyclic aromatic hydrocarbons in the ambient air. 110, (suppl 3), 451-488.
- 7.Durant, J. L.; Busby, W. F.; Lafleur, A. L.; Penman, B. W.; Crespi, C. L. J. M. R., Human cell mutagenicity of oxygenated, nitrated and unsubstituted polycyclic aromatic hydrocarbons associated with urban aerosols. 1997, 371, (3-4), 123-157.
- 8.Haywood, J. M.; Ramaswamy, V. J. J. o. G. R. A., Global sensitivity studies of the direct radiative forcing due to anthropogenic sulfate and black carbon aerosols. 103, (D6), 6043.
- 9.Dittmar, T.; Koch, B.; Hertkorn, N.; Kattner, G. J. L.; Methods, O., A simple and efficient method for the solid-phase extraction of dissolved organic matter (SPE-DOM) from seawater. 2008, 6, (6).
- 10.Glaser, B.; Haumaier, L.; Guggenberger, G.; Zech, W., Black carbon in soils: the use of benzenecarboxylic acids as specific markers. 1998.
- 11.Ziolkowski, L. A.; Chamberlin, A. R.; Greaves, J.; Druffel, E. R. M. J. L.; Methods, O., Quantification of black carbon in marine systems using the benzene polycarboxylic acid method: a mechanistic and yield study. 2011, 9.
- 12.Brodowski, S.; Rodionov, A.; Haumaier, L.; Glaser, B.; Amelung, W., Revised black carbon assessment using benzene polycarboxylic acids. 2005, 36, (9), 1299-1310.
- 13.Bao, H.; Niggemann, J.; Luo, L.; Dittmar, T.; Kao, S.-J. J. N. C., Aerosols as a source of dissolved black carbon to the ocean. 8, (1), 510.
- 14.Coppola, A. I.; Ziolkowski, L. A.; Masiello, C. A.; Letters, E. R. M. D. J. G. R., Aged Black Carbon in Marine Sediments and Sinking Particles. 2014, 41, (7), 2427–2433.
- 15.Paeng, J.; Dittmar, T., A heat-induced molecular signature in marine dissolved organic matter. 2, (3), 175-179.
- 16.Jaffe, R.; Ding, Y.; Niggemann, J.; Vahatalo, A. V.; Stubbins, A.; Spencer, R. G. M.; Campbell, J.; Dittmar, T. J. S., Global Charcoal Mobilization from Soils via Dissolution and Riverine Transport to the Oceans. 340, (6130), 345-347.
- 17.Kuzyakov, Y.; Bogomolova, I.; Glaser, B. J. S. B.; Biochemistry, Biochar stability in soil: Decomposition during eight years and transformation as assessed by compound-specific ¹⁴C analysis. 70, 229-236.
- 18.Ziolkowski, L. A.; Chamberlin, A. R.; Greaves, J.; Limnology, E. R. M. D. J.; Methods, O., Quantification of black carbon in marine systems using the benzene polycarboxylic acid method: a mechanistic and yield study. 2011, 9.
- 19.Avagyan, R.; Westerholm, R. J. T., Target and suspect screening of OH-PAHs in air particulates using liquid chromatography-orbitrap high resolution mass spectrometry. 165, 702-708.
- 20.Atmospheric pressure solid analysis probe coupled to quadrupole-time of flight mass spectrometry as a tool for screening and semi-quantitative approach of polycyclic aromatic hydrocarbons, nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons and oxo-polycyclic aromatic %J Talanta. 131, 175-184.
- 21.Jiang, B.; Liang, Y.; Xu, C.; Zhang, J.; Hu, M.; Shi, Q. J. E. S.; Technology, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Ambient Aerosols from Beijing: Characterization of Low Volatile PAHs by Positive-Ion Atmospheric Pressure Photoionization (APPI) Coupled with Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance. 48, (9), 4716-4723.
- 22.Mannino, A.; Rodger Harvey, H. J. L.; Oceanography, Black carbon in estuarine and coastal ocean dissolved organic matter. 49, (3), 735-740.
- 23.Ascough, P. L.; Bird, M. I.; Brock, F.; Higham, T. F. G.; Meredith, W.; Snape, C. E.; Geochronology, C. H. V. J. Q., Hydropyrolysis as a new tool for radiocarbon pre-treatment and the quantification of black carbon. 4, (2), 140-147.

24. Ascough, P. L.; Bird, M. I.; Meredith, W.; Wood, R. E.; Radiocarbon, D. C. A. J., *Hydropyrolysis: Implications for Radiocarbon Pretreatment and Characterization of Black Carbon*. 2010, 52, (3), 1336-1350.
25. Meredith, W.; Ascough, P. L.; Bird, M. I.; Large, D. J.; Snape, C. E.; Sun, Y.; Acta, E. L. T. J. G. E. C., *Assessment of hydropyrolysis as a method for the quantification of black carbon using standard reference materials*. 97, (none), 131---147.
26. Ziolkowski, L. A.; Druffel, E. R. M. J. G. R. L., *Aged black carbon identified in marine dissolved organic carbon*. 2010.
27. Hindersmann, B.; Achten, C. J. J. o. C. A., *Accelerated benzene polycarboxylic acid analysis by liquid chromatography–time-of-flight–mass spectrometry for the determination of petrogenic and pyrogenic carbon*. 1510, 57-65.
28. Guopei, H.; Yingjun, C.; Chongguo, T.; *Chromatography, L. Y. J. C. J. o.*, *Analysis of benzene polycarboxylic acids and nitrobenzene polycarboxylic acids as molecular tracers of black carbon by using liquid chromatography-mass spectrometry*. 2016.
29. Wiedemeier, D. B.; Hilf, M. D.; Smittenberg, R. H.; Haberle, S. G.; Schmidt, M. W. I. J. J. o. C. A., *Improved assessment of pyrogenic carbon quantity and quality in environmental samples by high-performance liquid chromatography*. 1304, 246-250.
30. 曹国良; 张小曳; 王丹; *中国环境科学*, 郑. J., *中国大陆生物质燃烧排放的污染物清单*. (4), 7-11.
31. Samburova, V.; Connolly, J.; Gyawali, M.; Yatavelli, R. L. N.; Watts, A. C.; Chakrabarty, R. K.; Zielinska, B.; Moosmüller, H.; Khlystov, A. J. S. o. t. T. E., *Polycyclic aromatic hydrocarbons in biomass-burning emissions and their contribution to light absorption and aerosol toxicity*. 568, 391-401.
32. Prof. ChangYu Wu, C. D., *Light Absorption by Organic Carbon from Wood Combustion Determined by Analytical Techniques*.
33. Gustafsson, O.; Krusa, M.; Zencak, Z.; Sheesley, R. J.; Granat, L.; Engstrom, E.; Praveen, P. S.; Rao, P. S. P.; Leck, C.; Rodhe, H. J. S., *Brown Clouds over South Asia: Biomass or Fossil Fuel Combustion?* 323, (5913), 495-498.
34. Zhang, X.; Lin, Y.-H.; Surratt, J. D.; Weber, R. J. J. E. S.; *Technology, Sources, Composition and Absorption ?ngstr?m Exponent of Light-absorbing Organic Components in Aerosol Extracts from the Los Angeles Basin*. 47, (8), 3685-3693.
35. Saleh, R.; Robinson, E. S.; Tkacik, D. S.; Ahern, A. T.; Robinson, A. L. J. N. G., *Brownness of organics in aerosols from biomass burning linked to their black carbon content*. 2014, 7, (9), 647-650.
36. Forrister, H.; Liu, J.; Scheuer, E.; Dibb, J.; Ziemba, L.; Thornhill, K. L.; Anderson, B.; Diskin, G.; Perring, A. E.; Schwarz, J. P. J. G. R. L., *Evolution of brown carbon in wildfire plumes*. 42, (11), 4623-4630.
37. Lin, P.; Bluvshstein, N.; Rudich, Y.; Nizkorodov, S. A.; Laskin, J.; Laskin, A. J. E. S.; *Technology, Molecular Chemistry of Atmospheric Brown Carbon Inferred from a Nationwide Biomass Burning Event*. 2017, 51, (20), 11561-11570.
38. Fan, X.; Wei, S.; Zhu, M.; Song, J.; Peng, P. J. A. E., *Molecular characterization of primary humic-like substances in fine smoke particles by thermochemolysis–gas chromatography–mass spectrometry*. 2018, 180, 1-10.
39. Lelieveld, J.; Evans, J. S.; Fnais, M.; Giannadaki, D.; Pozzer, A. J. N., *The contribution of outdoor air pollution sources to premature mortality on a global scale*. 2015, 525, (7569), 367-371.
40. Pope, R. C. A.; Bates, D. V.; Raizenne, M. E. J. E. H. P., *Health effects of particulate air pollution: time for reassessment?* 1995, 103, (5), 472-480.
41. Pope, C. A.; Bhatnagar, A.; Mccracken, J.; Abplanalp, W.; Conklin, D. J.; Otoole, T. E. J. C. R., *Exposure to Fine Particulate Air Pollution Is Associated With Endothelial Injury and Systemic Inflammation*. 2016, 119, (11), 1204-1214.
42. Ill, P.; *JAMA, C. A. J.*, *Lung Cancer, Cardiopulmonary Mortality, and Long-term Exposure to Fine Particulate Air Pollution*. 287, (9), 1132.

43. Yu, K.; Qiu, G.; Chan, K.-H.; Lam, K.-B. H.; Kurmi, O. P.; Bennett, D. A.; Yu, C.; Pan, A.; Lv, J.; Guo, Y. J. J., Association of Solid Fuel Use With Risk of Cardiovascular and All-Cause Mortality in Rural China. 319, (13), 1351.
44. Lozano, R.; Naghavi, M.; Foreman, K. J.; Lim, S. S.; Shibuya, K.; Aboyans, V.; Abraham, J. P.; Adair, T.; Aggarwal, R.; Ahn, S. Y. J. T. L., Global and regional mortality from 235 causes of death for 20 age groups in 1990 and 2010: A systematic analysis for the Global Burden of Disease Study 2010. 2012, 380, (9859), 2095-2128.
45. Cheung, K.; Shafer, M. M.; Schauer, J. J.; Sioutas, C. J. E. S.; Technology, Diurnal Trends in Oxidative Potential of Coarse Particulate Matter in the Los Angeles Basin and Their Relation to Sources and Chemical Composition. 46, (7), 3779-3787.
46. 基于DTT法测量广州市区PM2.5的氧化潜势 %J 中国环境科学. 2019, (6), 2258-2266.
47. Hicks, J. J. J. F. i. B., Urban PM2.5 induces ROS generation and RBC damage in COPD patients. E3, (3), 808-817.
48. Feng, S.; Gao, D.; Liao, F.; Zhou, F.; Wang, X. J. E.; Safety, E., The health effects of ambient PM2.5 and potential mechanisms. 128, 67-74.
49. Hedayat, F.; Stevanovic, S.; Miljevic, B.; Bottle, S. E.; Ristovski, Z. J. C. I.; Quarterly, C. E., Review-evaluating the molecular assays for measuring the oxidative potential of particulate matter. 2015, 21, 201-210.
50. Bates, J. T.; Fang, T.; Verma, V.; Zeng, L.; Weber, R. J.; Tolbert, P. E.; Abrams, J.; Sarnat, S. E.; Klein, M.; Mulholland, J. A. J. E. S.; Technology, Review of acellular assays of ambient particulate matter oxidative potential: methods and relationships with composition, sources, and health effects.
51. Xiong, Q.; Yu, H.; Wang, R.; Wei, J.; Verma, V. J. E. S.; Technology, Rethinking Dithiothreitol-Based Particulate Matter Oxidative Potential: Measuring Dithiothreitol Consumption versus Reactive Oxygen Species Generation. *acs.est.7b01272*.
52. Hockaday, W. C.; Grannas, A. M.; Kim, S.; Hatcher, P. G. J. O. G., Direct molecular evidence for the degradation and mobility of black carbon in soils from ultrahigh-resolution mass spectral analysis of dissolved organic matter from a fire-impacted forest soil. 2006, 37, (4), 501-510.
53. Hockaday, W. C.; Grannas, A. M.; Kim, S.; Hatcher, P. G. J. G. e. C. A., The transformation and mobility of charcoal in a fire-impacted watershed. 2007, 71, (14), 3432-3445.
54. Jaffe, R.; Ding, Y.; Niggemann, J.; Vahatalo, A. V.; Stubbins, A.; Spencer, R. G. M.; Campbell, J. L.; Dittmar, T. J. S., Global Charcoal Mobilization from Soils via Dissolution and Riverine Transport to the Oceans. 2013, 340, (6130), 345-347.
55. Wagner, S.; Cawley, K. M.; Rosarioortiz, F. L.; Jaffe, R. J. B., In-stream sources and links between particulate and dissolved black carbon following a wildfire. 2015, 124, 145-161.
56. Schneider, M. P. W.; Hilf, M. D.; Vogt, U.; Schmidt, M. W. I. J. O. G., The benzene polycarboxylic acid (BPCA) pattern of wood pyrolyzed between 200°C and 1000°C. 2010, 41, (10), 1082-1088.
57. Santin, C.; Doerr, S. H.; Kane, E. S.; Masiello, C. A.; Ohlson, M.; La Rosa, J. M. D.; Preston, C. M.; Dittmar, T. J. G. C. B., Towards a global assessment of pyrogenic carbon from vegetation fires. 2016, 22, (1), 76-91.
58. Cooke, W. F.; Wilson, J. J. J. o. G. R., A global black carbon aerosol model. 1996, 101, 19395-19409.
59. Dittmar, T.; Paeng, J. J. N. G., A heat-induced molecular signature in marine dissolved organic matter. 2009, 2, (3), 175-179.
60. Masiello, C. A.; Druffel, E. R. M. J. S., Black Carbon in Deep-Sea Sediments. 1998, 280, (5371), 1911-1913.
61. Ning, Z.; Chan, K. L.; Wong, K.; Westerdahl, D.; Mocnik, G.; Zhou, J.; Cheung, C. S. J. A. E., Black carbon mass size distributions of diesel exhaust and urban aerosols measured using differential mobility analyzer in tandem with Aethalometer. 2013, 80, 31-40.

- 62.Reddington, C. L.; Mcmeeking, G.; Mann, G. W.; Coe, H.; Frontoso, M. G.; Liu, D.; Flynn, M.; Spracklen, D. V.; Carslaw, K. S. J. A. C.; Physics, The mass and number size distributions of black carbon aerosol over Europe. 2013, 13, (9), 4917-4939.
- 63.Wang, Q.; Huang, R.; Cao, J.; Tie, X. X.; Ni, H.; Zhou, Y.; Han, Y.; Hu, T.; Zhu, C.; Feng, T. J. A. C.; Physics, Black carbon aerosol in winter northeastern Qinghai-Tibetan Plateau, China: the source, mixing state and optical property. 2015, 15, (22), 13059-13069.
- 64.Verma, V.; Ricomartinez, R.; Kotra, N.; King, L. E.; Liu, J.; Snell, T. W.; Weber, R. J. J. E. S.; Technology, Contribution of Water-Soluble and Insoluble Components and Their Hydrophobic/Hydrophilic Subfractions to the Reactive Oxygen Species-Generating Potential of Fine Ambient Aerosols. 2012, 46, (20), 11384-11392.
- 65.Liu, W.; Xu, Y.; Liu, W.; Liu, Q.; Yu, S.; Liu, Y.; Wang, X.; Tao, S. J. E. P., Oxidative potential of ambient PM_{2.5} in the coastal cities of the Bohai Sea, northern China: Seasonal variation and source apportionment. 2018, 236, 514-528.
- 66.Fang, T.; Guo, H.; Zeng, L.; Verma, V.; Nenes, A.; Weber, R. J. J. E. S.; Technology, Highly Acidic Ambient Particles, Soluble Metals, and Oxidative Potential: A Link between Sulfate and Aerosol Toxicity. 2017, 51, (5), 2611-2620.

LETTER

中国典型城市大气中二噁英的污染特征及其健康风险评估

田乐乐



前言

氯代二苯并一对一二噁英 (PCDDs) 和多氯代二苯并呋喃 (PCDFs) 被统称为二噁英 (PCDD/Fs)，是一类非常稳定的亲脂性固体化合物，其熔点较高，分解温度大于 700°C，极难溶于水，可溶于大部分有机溶剂，所以二噁英容易在生物体内积累。自然

界的微生物降解、水解和光解作用对二噁英的分子结构影响较小，难以自然降解，尤其是高氯代二噁英，导致其在环境中半衰期长。1997年国际肿瘤研发机构发表公告，确认二噁英为人类致癌物。二噁英作为持久性有机污染物的典型代表之一，其难降解性、高毒性、生物富集性和长距离迁移性等特点，对人体健康和环境的危害远远高于其他

人类流行病学也证实，机体内二噁英的负荷量与癌症发病率呈正相关。

的持久性有机污染物。因此，2001年斯德哥尔摩公约将二噁英列为首批优先控制污染物之一。人类流行病学也证实，机体内二噁英的负荷量与癌症发病率呈正相关：当人体内脂肪二噁英负荷量达百万分之五时，每一百万人会出现0-40位癌症患者。此外，它还可以损害生殖和内分泌系统[2]。

二噁英属于三环芳香族有机化合物，具有相似的物理化学性质。其化学结构示意图如图1[1]。根据取代元素的不同，二噁英分为氯代二噁英（PCDD/Fs）、溴代二噁英（PBDD/Fs）和氯

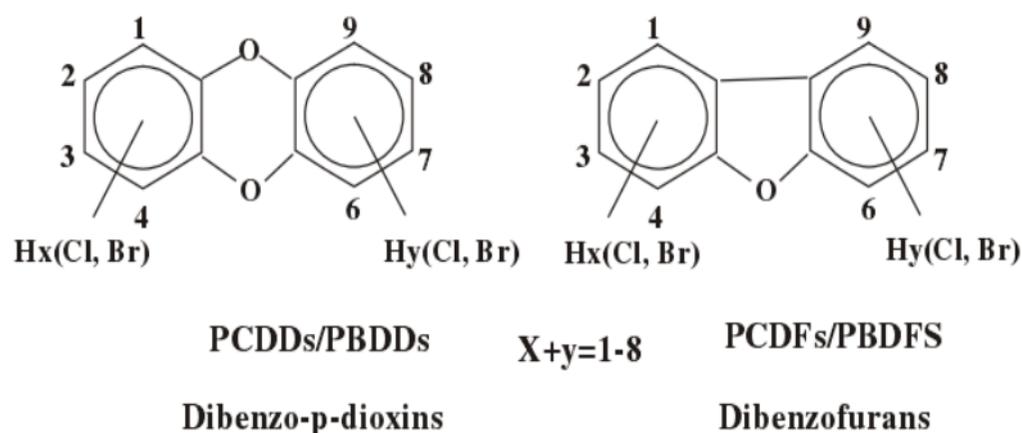


图 1 二噁英分子结构图

溴代二噁英(PXDD/Fs)。现阶段，研究最为充分的是苯环上2,3,7,8位置上被氯取代产生17种具有高毒性的同系物，其中2,3,7,8-四氯二苯并-对-二噁英（2,3,7,8-TCDD）是6分泌干扰作用等多种毒性作用[3]。与氯代二噁英类似，在210种溴代二噁英中，苯环上的2,3,7,8位置上被溴取代产生17种具有高毒性的同系物，其中2,3,7,8-PBDDs有7种，2,3,7,8-PBDFS有10种[4]，现有研究中，发现最毒的二噁英单体为2,3,7,8-TCDD，其毒性相当于氰化钾的1000倍[5]，被称为“世纪之毒”[1]。目前，关于氯溴代二噁英的研究较少，但这些化合物中的一部分对试验动物产生了与2,3,7,8-TCDD类似的健康影响。根据美国和欧

洲的毒理学家的独立报告[6-9]称,这些化合物的毒性可能达到甚至超过2,3,7,8-TCDD。

《斯德哥尔摩公约》附件 C 列出了17类有可能产生二噁英类的工业来源,我国几乎存在所有潜在来源[16]。二噁英基本上不会天然生成,也没有人为的工业生产活动。除了科学工作者以科研为目的而进行少量合成之外,环境中的二噁英主要来源于焚烧过程、金属生产和回收冶炼过程[17]、水泥生产、汽车尾气[2]、含氯化学品及农药的生产过程[18]、造纸厂漂白过程[19]等过程。Liu G, Zheng M等人总结了2004年中国二噁英的来源及其贡献[20],见图2。

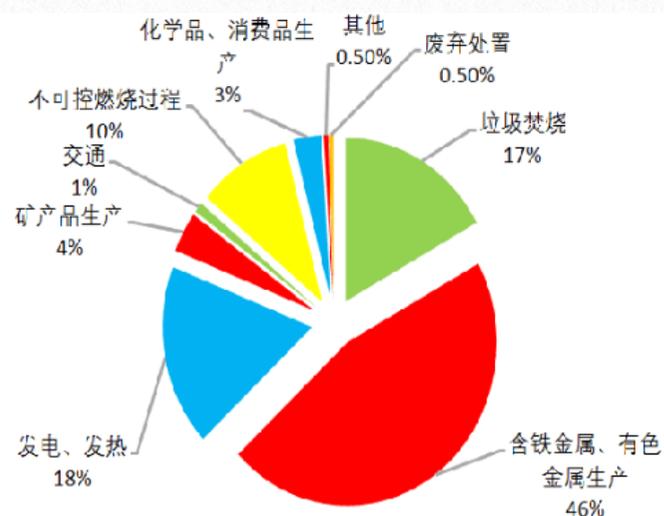


图2 2004年中国二噁英的主要来源及贡献

Liu G, Zheng M等人总结了2004年中国二噁英的来源及其贡献[20],见图2。

Gao L等人[21]研究了2007-2014年中国大气中二噁英类的变化趋势(见图3),指出,在清源、长岛、大兴安岭和武隆2007-2008年二噁英的浓度高于2008-2009和2010-2011年;六安2007-2008年二噁英的浓度远低于2008-2009和2010-2011年;整体来看,大多数点区域,2010-2011二噁英的浓度低于2007-2008和2008-2009[22]。

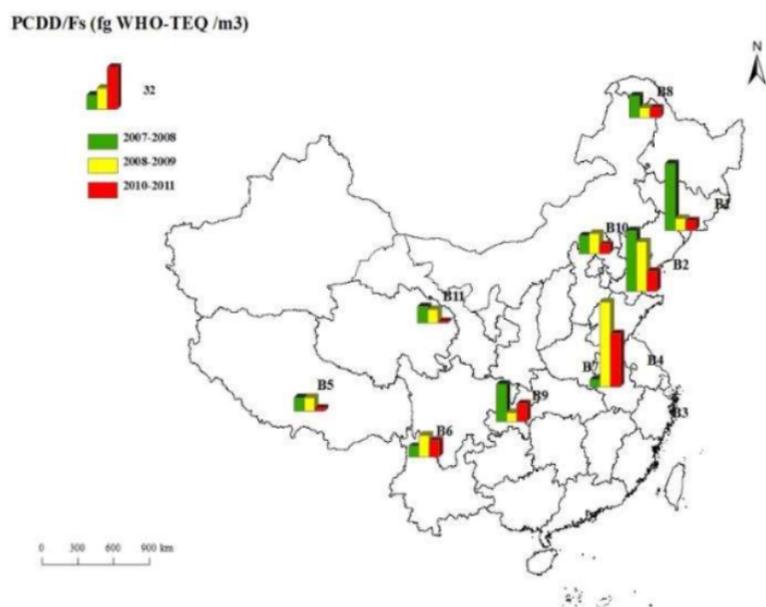


图3 2007-2014年我国大气中二噁英类的变化趋势

前人在对二噁英的研究过程中,发现二噁英的分布有以下几个明显的特点:①二噁英浓度存在明显的季节差异:在1996年的德国农村,冬季二噁英的浓度比夏季高4-8倍[23];在2013年的上海的部分工业用地采样,2,3,7,8-PCDD/Fs冬季的平均浓度是和平均毒性当量均高于夏季[24]。②从农村到工业中心有普遍的浓度梯度[23]。③环境中超过80%的二噁英分布在大

气颗粒物中[25]，且其气/粒分配受季节（温度）的影响。④余莉萍等指出，在二噁英的来源解析中，二噁英的来源与OC/EC有良好的线性关系[26]。

目前，已有一些文献对于二噁英的职业暴露、产生来源[20]、时空特征[21]、浓度分布[21]等有所报道，但无论国内外，一方面对二噁英的报道主要集中在颗粒态污染物上，对气态污染物研究较少。另一方面，目前报道几乎仅限于某个区域，没有过对全国范围内二噁英的污染特征有过报道。

试验方法

测本次实验采用同位素稀释气相色谱 /三重四极质谱法对二噁英进行测定。同位素稀释法 (Isotope dilution methods) 是利用放射性同位素 (或稳定同位素) 进行化学分析的一种定量方法。其将一定量已知放射性比度 (稳定同位素则用比丰度) 的同位素或标记化合物与被测物质均匀混和后，根据放射性比度的变化量，计算出待测物质的含量。此法不需定量地分离出被测元素或化合物，因此被广泛的应用于二噁英的定中。



研究结果

毒性当量的计算

在对二噁英数据进行分析前，使用2,3,7,8-氯取代的毒性当量因子计算出每个单体的毒性当量值再进行分析，故本次讨论与分析均与毒性当量为标准进行。

目前常用的存在两种毒性当量因子 (TEF)，一种是2005年世界卫生组织所制定的WHO-TEF体系，另一种是北约组织所制定的I-TEF毒性当量体系[27]。17中PCDD/Fs的毒性当量因

子见表1-1，本次研究采用I-TEF毒性当量体系进行计算。毒性当量因子与毒性当量（TEQ）的关系如下所示[28]：

$$TEQ = \sum_{i=1}^n Concentration_i \times TEF_i$$

表 1-1 17 种 PCDD/Fs 同系物的毒性当量因子

PCDD/Fs	I-TEF	WHO2005-TEF
2378-TCDF	0.1	0.1
12378-PeCDF	0.05	0.03
23478-PeCDF	0.5	0.3
123478-HxCDF	0.1	0.1
123678-HxCDF	0.1	0.1
234678-HxCDF	0.1	0.1
123789-HxCDF	0.1	0.1
1234678-HpCDF	0.01	0.01
1234789-HpCDF	0.01	0.01
OCDF	0.001	0.003
2378-TCDD	1	1
12378-PeCDD	0.5	1
123478-HxCDD	0.1	0.1
123678-HxCDD	0.1	0.1
123789-HxCDD	0.1	0.1
1234678-HpCDD	0.01	0.01
OCDD	0.001	0.0003

全国大气中二噁英的分布

本次全国典型城市中二噁英的毒性当量浓度见图1-2和图1-3。夏季的毒性当量浓度范围为8.27-68.91fg I-TEQ/m³,平均浓度为30.95±19.52fg I-TEQ/m³；冬季毒性当量浓度范围为

35.63-578.12fg I-TEQ/m³,平均浓度为170.12±129.28fg I-TEQ/m³。从季节分布上来看,冬季毒性当量浓度远高于夏季毒性当量浓度,与前人研究结果一致。整体上看,石家庄、郑州、武汉、济南和广州的毒性当量浓度较高,在上海、贵阳、兰州、成都毒性当量浓度较低,其中毒性当量浓度最高的是石家庄背景,毒性当量浓度最低的是上海背景。

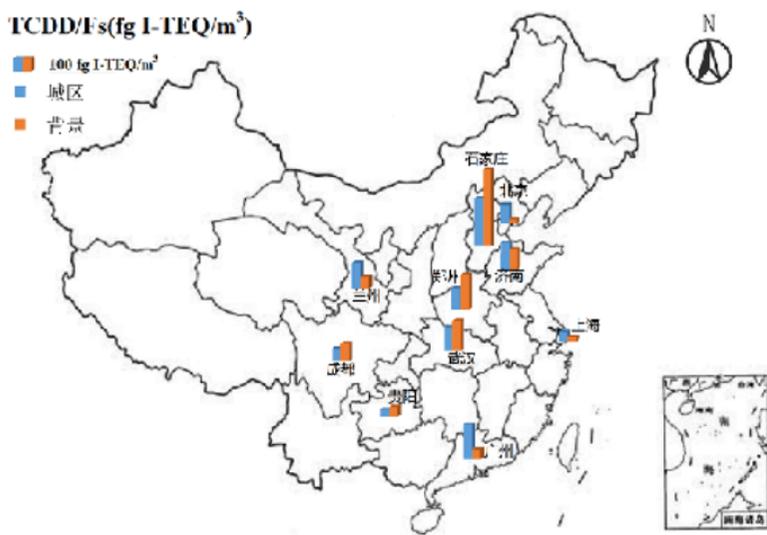


图 1-2 我国大气中冬季二噁英的毒性当量浓度

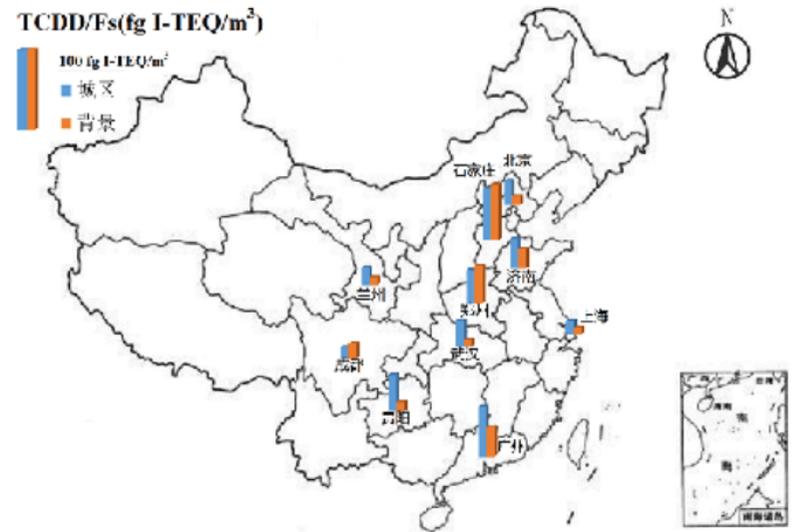


图 1-3 我国大气中夏季二噁英的毒性当量浓度

全国不同地区二噁英同系物的相对丰度见图1-4, 由图可以看出城区和背景的二噁英同系物

相对丰度基本相同, 在二噁英的所有同系物中, 2,3,4,7,8-PeCDF相对丰度最大, 其范围为29%-52%; 1,2,3,4,7,8-HxCDF、1,2,3,6,7,8-HxCDF和2,3,4,6,7,8-HxCDF的相对丰度较大, 其平均丰度为8%。计算发现2,3,7,8-取代二苯并呋喃同源物的平均相对丰度为79%, 说明此类同源物为二噁英毒性当量的主要贡献者, 应当引起注意。

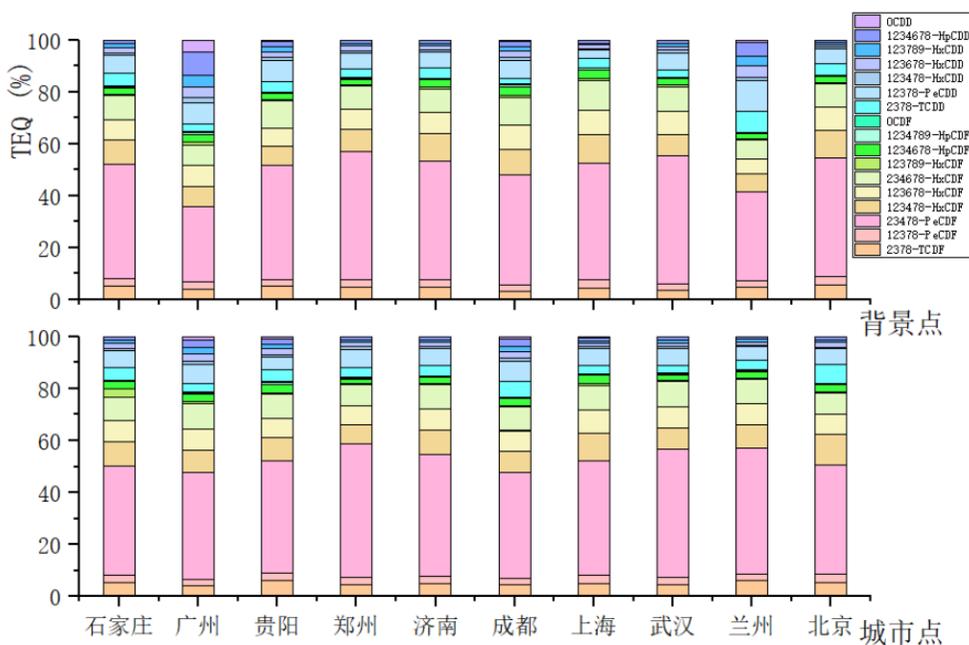


图 1-4 全国不同地区二噁英同系物的相对丰度

气粒分配

从总体来看，二噁英在颗粒态中的分布远高于其在气相中的分布（见图1-5），与前人大气中超过80%二噁英分布在颗粒态中的结论基本一致，但是南方城市（广州、贵阳、成都、上海和武汉）的气固比明显高于北方城市（兰州、北京、石家庄、郑州和济南）。

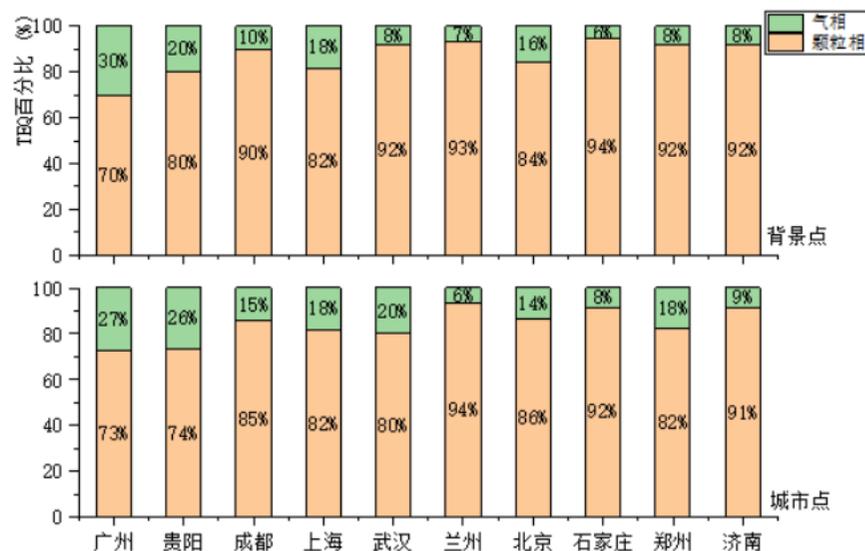


图 1-5 全国二噁英毒性当量分布

故本次在中国南方和北方各选择一个典型城市从不同区域的相同季节和同地区的不同季节两个角度进行分析，见图1-6。首先，整体来看，低氯的二噁英多分布在气相中而高氯的

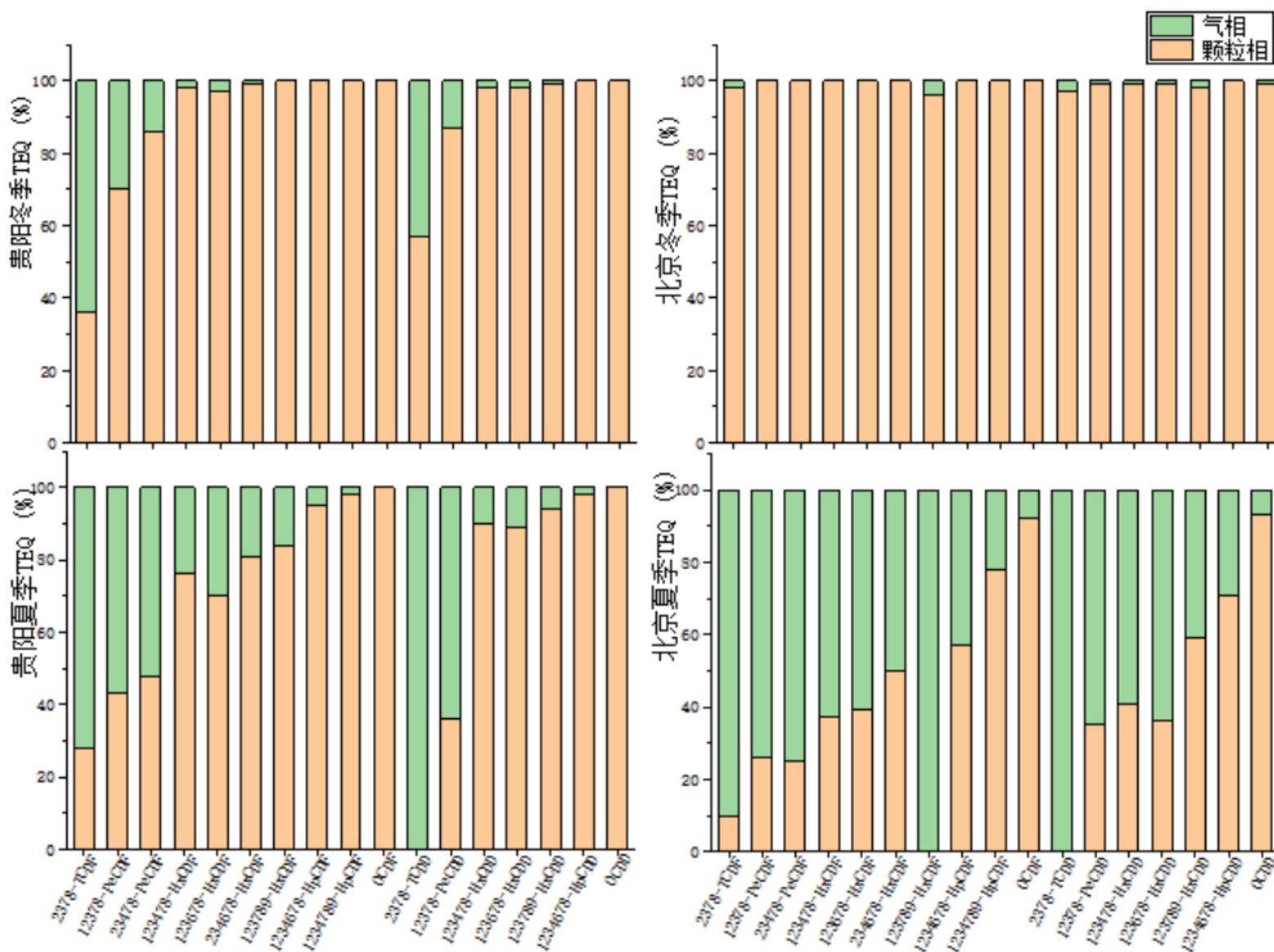


图 1-6 南北方典型城市气固分配

二噁英多分布在颗粒态中，即二噁英在气相中的占比随氯原子数的升高而降低，与前人的研究一致[29-31]；从不同区域的相同季节来看，北方在冬季几乎所有的二噁英全部分配在颗粒态中，在夏季的时候北方的气固比很明显的高于南方地区的气固比；从相同区域的不同季节来看，不论南方还是北方，夏季的气固比都远高于北方的气固比，只是在北方，这种差距更大。

风险评价

按下式进行非致癌风险的评价[26]：

$$Inh = V_r C_{air} f_r t_f / BW$$

Inh：呼吸暴露量，ng I-TEQ kg⁻¹day⁻¹；

V_r：呼吸率(成人为20m³/day，儿童为7.6m³/day)；

f_r：肺泡保留系数(成人和儿童均为0.75)；

t_f：暴露时间系数（按全天暴露取值，1）；

BW：体重(成人为70kg，儿童为15kg)；

RfD：暴露途径参考剂量浓度，0.7pg I-TEQ/kg/day（USEPA, 2017）。

美国EPA规定的暴露途径参考剂量浓度为7.00E-04 ng I-TEQ/kg/day[32]，低于这个浓度时被认为处于一个可以接受的浓度水平。中国典型城市非致癌风险的计算结果见表1-2，由表可以看出所有区域均处于一个可接受的浓度水平,但石家庄背景点儿童的非致癌风险接近参考剂量浓度，应该引起注意。

表 1-2 中国典型城市非致癌风险评估

	C(ng I-TEQ m ³)	Inh(ng I-TEQ kg ⁻¹ day ⁻¹)		
		成人	儿童	
城市点	石家庄	2.12E-01	4.53E-05	8.04E-05
	广州	1.65E-01	3.53E-05	6.25E-05
	贵阳	5.13E-02	1.10E-05	1.95E-05
	郑州	1.05E-01	2.25E-05	3.99E-05
	济南	1.20E-01	2.58E-05	4.57E-05
	成都	5.57E-02	1.19E-05	2.12E-05
	上海	4.56E-02	9.77E-06	1.73E-05
	武汉	1.06E-01	2.26E-05	4.01E-05
	兰州	1.08E-01	2.32E-05	4.11E-05
	北京	8.49E-02	1.82E-05	3.23E-05
背景点	石家庄	3.24E-01	6.93E-05	1.23E-04
	广州	5.59E-02	1.20E-05	2.12E-05
	贵阳	4.29E-02	9.18E-06	1.63E-05
	郑州	1.57E-01	3.36E-05	5.96E-05
	济南	8.93E-02	1.91E-05	3.39E-05
	成都	7.79E-02	1.67E-05	2.96E-05
	上海	2.19E-02	4.70E-06	8.34E-06
	武汉	1.18E-01	2.54E-05	4.50E-05
	兰州	5.02E-02	1.07E-05	1.91E-05
	北京	2.12E-02	4.55E-06	8.07E-06

参考文献:

- [1] 余莉萍. 广州大气中二噁英的浓度分布和几种典型二噁英排放源的初步研究[D]. 中国科学院广州地球化学研究所, 2007.
- [2] 邓芸芸. 广州市机动车来源多环芳烃与二噁英的污染特征研究[J]. 中科院广州地化所(-2008), 2007,
- [3] 任曼. 环境与生物样品中PCDD/Fs和DL-PCBs的分析方法与环境行为初步研究[J]. 2006,
- [4] 马静. 废弃电子电器拆解地环境中持久性有毒卤代烃的分布特征及对人体暴露的评估[D]. 上海交通大学, 2009.
- [5] 苏原. 广州市大气环境中二噁英季节特征研究[D]. 西南石油大学, 2014.
- [6] Behnisch P. A., Hosoe K., Sakai S. Brominated dioxin-like compounds: in vitro assessment in comparison to classical dioxin-like compounds and other polyaromatic compounds[J]. *Environment International*, 2003, 29(6): 861-877.
- [7] Wall Richard J., Fernandes Alwyn, Rose Martin, Bell David R., Mellor Ian R. Characterisation of chlorinated, brominated and mixed halogenated dioxins, furans and biphenyls as potent and as partial agonists of the Aryl hydrocarbon receptor[J]. *Environment International*, 2015, 76: 49-56.
- [8] Birnbaum L. S., Staskal D. F., Diliberto J. J. Health effects of polybrominated dibenzo-p-dioxins (PBDDs) and dibenzofurans (PBDFs)[J]. *Environment International*, 2003, 29(6): 855-860.
- [9] Hornung M. W., Zabel E. W., Peterson R. E. Toxic equivalency factors of polybrominated dibenzo-p-dioxin, dibenzofuran, biphenyl, and polyhalogenated diphenyl ether congeners based on rainbow trout early life stage mortality[J]. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 1996, 140(2): 227-234.
- [10] Kakuta Y., Matsuto T., Tojo Y., Tomikawa H. Characterization of residual carbon influencing on de novo synthesis of PCDD/Fs in MSWI fly ash[J]. *Chemosphere*, 2007, 68(5): 880-886.
- [11] Stieglitz L., Eichberger M., Schleihauf J., Beck J., Zwick G., Will R. THE OXIDATIVE-DEGRADATION OF CARBON AND ITS ROLE IN THE DE-NOVO-SYNTHESIS OF ORGANOHALOGEN COMPOUNDS IN FLY-ASH[J]. *Chemosphere*, 1993, 27(1-3): 343-350.
- [12] Luijk R., Akkerman D. M., Slot P., Olie K., Kapteijn F. MECHANISM OF FORMATION OF POLYCHLORINATED DIBENZO-P-DIOXINS AND DIBENZOFURANS IN THE CATALYZED COMBUSTION OF CARBON[J]. *Environmental Science & Technology*, 1994, 28(2): 312-321.
- [13] Dickson L. C., Lenoir D., Hutzinger O. QUANTITATIVE COMPARISON OF DENOVO AND PRECURSOR FORMATION OF POLYCHLORINATED DIBENZO-P-DIOXINS UNDER SIMULATED MUNICIPAL SOLID-WASTE INCINERATOR POSTCOMBUSTION CONDITIONS[J]. *Environmental Science & Technology*, 1992, 26(9): 1822-1828.
- [14] Born J. G. P., Mulder P., Louw R. FLY-ASH MEDIATED REACTIONS OF PHENOL AND MONOCHLOROPHENOLS - OXY-CHLORINATION, DEEP OXIDATION, AND CONDENSATION[J]. *Environmental Science & Technology*, 1993, 27(9): 1849-1863.
- [15] Addink R., Altwicker E. R. Role of copper compounds in the de novo synthesis of polychlorinated dibenzo-p-dioxins/dibenzofurans[J]. *Environmental Engineering Science*, 1998, 15(1): 19-27.
- [16] 郑明辉, 孙阳昭, 刘文彬. 中国二噁英类持久性有机污染物排放清单研究[M]. 中国环境科学出版社, 2008:
- [17] Chang Moo Been, Chi Kai Hsien, Chang Shu Hao, Yeh Jhy Wei. Destruction of PCDD/Fs by SCR from flue gases of municipal waste incinerator and metal smelting plant[J]. *Chemosphere*, 2007, 66(6): 1114-1122.

- [18] Holt E, Weber R, Stevenson G, Gaus C. Polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs) impurities in pesticides: a neglected source of contemporary relevance[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(14): 5409.
- [19] Technologies for Reducing Dioxin in the Manufacture of Bleached Wood Pulp[J]. 1989,
- [20] Liu Guorui, Zheng Minghui, Jiang Guibin, Cai Zongwei, Wu Yongning. Dioxin analysis in China[J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2013, 46: 178-188.
- [21] Gao L. R., Zheng M. H., Lv Y. B., Fu Q., Tan L., Zhu Q. Q. Continuous Monitoring of Persistent Organic Pollutants in China for the Effectiveness Evaluation of the Stockholm Convention: 2007-2014[J]. *Persistent Organic Chemicals in the Environment: Status and Trends in the Pacific Basin Countries II: Temporal Trends*, 2016, 1244: 73-102.
- [22] Gao Lirong. Continuous Monitoring of Persistent Organic Pollutants in China for the Effectiveness Evaluation of the Stockholm Convention: 2007-2014[M]. 2016:
- [23] Lohmann Rainer, Jones Kevin C. Dioxins and furans in air and deposition: A review of levels, behaviour and processes[J]. *Science of The Total Environment*, 1998, 219(1): 53-81.
- [24] Die Q. Q., Nie Z. Q., Liu F., Tian Y. J., Fang Y. Y., Gao H. F., Tian S. L., He J., Huang Q. F. Seasonal variations in atmospheric concentrations and gas-particle partitioning of PCDD/Fs and dioxin-like PCBs around industrial sites in Shanghai, China[J]. *Atmospheric Environment*, 2015, 119: 220-227.
- [25] Chang Moo Been, Chi Kai Hsien, Chang Shu Hao, Chen Yuan Wu. Measurement of PCDD/F congener distributions in MWI stack gas and ambient air in northern Taiwan[J]. *Atmospheric Environment*, 2004, 38(16): 2535-2544.
- [26] Yu L. P., Mai B. X., Meng X. Z., Bi X. H., Sheng G. Y., Fu J. M., Peng P. Particle-bound polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in the atmosphere of Guangzhou, China[J]. *Atmospheric Environment*, 2006, 40(1): 96-108.
- [27] Cheruiyot Nicholas Kiprotich, Lee Wen-Jhy, Yan Ping, Mwangi John Kennedy, Wang Lin-Chi, Gao Xiang, Lin Neng-Huei, Chang-Chien Guo-Ping. An Overview of PCDD/F Inventories and Emission Factors from Stationary and Mobile Sources: What We Know and What is Missing[J]. *Aerosol and Air Quality Research*, 2016, 16(12): 2965-2988.
- [28] Epa/600/P-03/002f. An Inventory of Sources and Environmental Releases of Dioxin-Like Compounds in the United States for the Years 1987, 1995, and 2000[J].
- [29] Lohmann R., Lee R. G. M., Green N. J. L., Jones K. C. Gas-particle partitioning of PCDD/Fs in daily air samples[J]. *Atmospheric Environment*, 2000, 34(16): 2529-2537.
- [30] Kouimtzis T., Samara C., Voutsas D., Balafoutis C., Muller L. PCDD/Fs and PCBs in airborne particulate matter of the greater Thessaloniki area, N. Greece[J]. *Chemosphere*, 2002, 47(2): 193-205.
- [31] Chao M. R., Hu C. W., Chen Y. L., Chang-Chien G. P., Lee W. J., Chang L. W., Lee W. S., Wu K. Y. Approaching gas-particle partitioning equilibrium of atmospheric PCDD/Fs with increasing distance from an incinerator: measurements and observations on modeling[J]. *Atmospheric Environment*, 2004, 38(10): 1501-1510.
- [32] National Center for Environmental Assessment U.S. Environmental Protection Agency. Integrated Risk Information System (IRIS) Chemical Assessment Summary [DB/OL]. <https://www.epa.gov/iris>, 2019-03-28/2019-10-04.