

沉积物中 PCBs 分析测定与迁移转化研究进展

张 伟^{1,2}, 刘丛强¹, 梁小兵¹, 魏中青¹

1. 中国科学院 地球化学研究所 环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550002; 2. 中国科学院 研究生院, 北京 100049

摘 要:多氯联苯(PCBs)是一种具有亲脂性、低水溶性、高稳定性和高生物富集性等特性的持久性有机污染物(POPs), 而沉积物作为疏水性有机污染物(HOCs)的重要地质宿体, PCBs 在 POPs 中发生的环境过程是研究的热点。本文综述国内外近几年来沉积物中 PCBs 分析测定以及迁移转化的研究动态, 并对今后 PCBs 污染的生物修复研究提出了自己的见解。

关 键 词:多氯联苯; 沉积物; 迁移; 转化; 综述

中图分类号:X171 **文献标识码:**A **文章编号:**1007-2802(2007)03-0300-07

Advance in Researches on Analysis, Migration and Transformation of Polychlorinated Biphenyls (PCBs) in Sediments

ZHANG Wei^{1,2}, LIU Cong-qiang¹, LIANG Xiao-bing¹, WEI Zhong-qing¹

1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institution of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; 2. Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract: Polychlorinated biphenyls(PCBs) are a group of persistent organic pollutants (POPs) with properties of lipophilicity, low water-solubility, high stability and bioaccumulation. The environmental process of PCBs occurred in the sediment, which is an important geological sink for the hydrophobic organic pollutants (HOCs), is the hot subject associated with the POPs research. This study has comprehensively reviewed the research progresses on the analysis, migration and transformation of PCBs in sediments, introduced some new achievements of the research on the migration and transformation of PCBs in sediments. Finally, this study has proposed some own points for the research on the Bioremediation of PCBs in future.

Key words: polychlorinated biphenyls(PCBs); sediments; migration; transformation; review

多氯联苯(PCBs)作为环境中的持久性有机污染物(POPs), 日益受到关注。按联苯分子中氢原子被取代的位置和数目, 理论上可得到 209 种 PCBs 同系物, 实际环境中亦可检测到 100 多种, 各同系物在理化性质、环境行为、诱变性和毒性等方面存在很大的差异。一般来说, PCBs 没有邻位取代。单邻位取代者毒性较大, 双邻位取代的毒性相对较小, 但在生物体内的积累量较大。共平面同系物如 3,4,5,3',4'-、3,4,3',4'-和 3,4,5,3',4',5'-CB 具有与二噁英相似的结构, 毒性最大^[1,2]。PCBs 物理化学性质高度稳定, 耐酸, 耐碱, 耐腐蚀和抗氧化, 对金属没有腐蚀, 耐热和绝缘性好, 1000℃ 以上才分解, 大多数同系物为不可燃物质(一氯代和二氯代者除外)。PCBs 的辛醇/水分配系数($K_{ow} > 10^4$)大, 显示出低的水溶性, 常温下 PCBs 的蒸汽压很小, 但与温度呈正相关, 与分子中的氯含量呈反相关^[3]。

不同厂家的 PCBs 商品名不同^[4]。据 WHO 报道, 截至 1980 年世界各国生产 PCBs 总计约 100 万 t; 我国 PCBs 的存有量为 2 万 t 左右, 90% 为三氯联苯^[5], 被用作电力电容器的浸渍剂。

PCBs 的污染主要是在使用和处理过程中, 挥发进入大气, 经干、湿沉降进入水体和土壤, 或经过垃圾填埋直接污染土壤。水体中的 PCBs 极易被颗粒物所吸附, 进入沉积物积累于沉积物中。虽然自上个世纪 80 年代以来世界各国就已经停止生产和使用 PCBs 商品, 但由于其化学惰性和高生物富集性, 沉积物中的 PCBs 仍是今后若干年内食物链污染的主要来源, 潜在危险不容忽视。

1 沉积物中 PCBs 样品的分析

国内外已有很多沉积物中 PCBs 分析的报道和相应的标准分析方法。虽然不同的环境样品前处理

过程有一些差异,但主要的分析程序都包括样品采集和处理、提取、纯化、仪器校准、数据处理、质量控制和保证等几个部分。

1.1 样品的采集和处理

沉积物的采集装置主要有抓斗式和柱式两种。前者采样量较大,适用于表层样品的采集;后者可进行柱芯垂直剖面的采集。采集的样品应在 24 h 内冷冻保存。目前,多采用冷冻干燥去除水分,但考虑到冷冻干燥和自然风干都会因气溶胶的污染引起低氯代组分含量的增高,最好直接用湿的沉积物样品进行取样分析^[6]。

1.2 样品的提取

一般用经典的索氏提取沉积物中的 PCBs。目前市场上有一种更精密的索氏浸提装置 Soxtec。它应用了全新的四步溶剂萃取专利技术,除煮沸、淋洗、溶剂回收,在第四步样品杯抬离加热板,利用余热进行预干燥,避免样品高温干燥的弊病。整个过程完全自动化,测试速度快,操作安全。有人^[7]用 FOSS Soxtec Avanti 2055 在溶剂沸腾条件下成功提取土壤中的 PCBs,全过程只需 60 min。近年还引入一些新的提取技术:超声波提取(UE)、超临界流体提取(SFE)、加速溶剂萃取(ASE)、微波辅助萃取(MAE)、亚临界水萃取(SWE)等,这些技术具有提取时间短、溶剂用量少和对环境污染较小的特点。

索氏提取、超声提取、固相流体热萃取和加速溶剂四种提取方法对比^[8]可知,它们都具有测定简便、方法灵敏的特点;后两种方法自动化程度高,回收率高,重现性较好,但仪器价格昂贵;索氏提取耗时且需要大量溶剂,受提取物干扰影响较大,不宜用于批量样品;超声提取尽管人为误差较大,但在较短时间内有较高的回收率,不失为一种经济型的方法。

1.3 样品的净化

沉积物样品基质成分复杂,PCBs 的含量多在纳克级,所以有效的净化排除基质干扰十分重要。样品中往往含有有机氯农药(OCPs)和多环芳烃(PAHs)类物质,有些 OCPs 与 PCBs 具有相同的色谱保留行为,如不除去,会影响 PCBs 样品的定量结果。目前,国内外广泛使用的净化方法是柱层析法,柱中填料多为具吸附性的极性或非极性材料。常用的填料包括硅胶^[9,10]、佛罗里土^[11]、凝胶^[12]和氧化铝^[12]等。还有人用 HPLC 进行 PCBs 与其他有机氯组分的分离^[13,14]。此外,还需对提取液进行净化。利用浓硫酸酸洗是净化方法中最简单有效的方法,可以有效去除脂类和 PAHs 类物质。

1.4 样品的定性和定量

PCBs 的分析方法和技术很多,以高分离效率

和高灵敏度为特点的气相色谱法(GC)最常用。电子捕获检测器(ECD)和质谱(MS)等高灵敏度和高选择性检测系统是广泛应用 GC 的重要保障。目前,沉积物样品 PCBs 的分析测定中常用的气相色谱技术是 GC-ECD 和 GC-MS^[15]。样品测试前的仪器校准,一般用标准参考物质(SRM)进行精密性检验。由于沉积物样品成分复杂,因此必须确证 PCBs 各同系物的色谱峰。国内外最常用的 PCBs 确证方法是固定相不足够相似的色谱柱通过 GC-ECD 和 GC-MS 两步确证。GC-ECD 利用 ECD 检测器对卤素高度的敏感性,通过对比标准物质的保留时间或相对响应值进行定性和定量分析。GC-MS 则是利用了 MS 检测器定性准确的特点,对比样品和标准物质的保留时间,在 GC 上进行积分定量。质量控制一般是增加平行样实验、回收率实验、基质加标和基质加标平行样实验,为验证实验过程中试剂或仪器的污染,最好添加全过程空白实验。

由于 PCBs 同系物种类复杂和分析手段的限制,最初的总量定量结果比较粗糙。后来以美国的 Aroclor 为标准,选择几个特征识别峰进行 GC 分析。1980 年以来,PCBs 同系物分析被认为是最好的定量方法。这种方法是选择几种特定的 PCBs 同系物,根据丰度、色谱分离、响应值和作为标准的可能性,将 PCB28、52、101、118、138、153 和 180 用于指示性 PCBs,测定这七种物质的量表征受 PCBs 污染的程度。但由于 PCBs 同系物氯含量和取代位置的不同,其毒性差异很大^[16]。有关研究要求 PCBs 的分析必须由测定总量的水平提高到测定同系物和异构体的水平,特别是高毒性共平面型 PCBs 的分析测定。

有人^[17]用毛细管柱 GC-uECD 分析了受 OCPs 和 PCBs 污染的湖泊鱼样品。有人^[18]用 HRGC-HRMS(高分辨率色谱、质谱)研究了孟加拉湾沉积物中 PCBs 的时空分布特征。Covaci 等^[19]指出微孔毛细管柱(0.10 mmID)GC-MS 定性定量分析 PCBs 的快速、准确、分离性好的特点。Moret 等^[20]用 GC-LRMS(低分辨率质谱)定量分析了威尼斯潟湖样品的 49 种 PCBs 同系物,得到了理想的结果。

近年来,先进分析方法(多维色谱 MDGC、HPLC/GC、GC/MS/MS 等)已能分离分析 209 种 PCBs 同系物,且精度不断提高。多维色谱仪是两种或两种以上色谱的组合,具有更高的分离效率,能分离分析复杂样品中的多种组分。目前多用二维色谱仪,同种流动相的有二维气相色谱仪(GC×GC),不同种流动相的有气相色谱-液相色谱连用仪(HPLC/GC)。气相色谱和串连质谱联用(GC/MS/MS)可鉴定出一些难以分离的组分,最大程度地减少基质干

扰,提高分析精度。这些新技术使 PCBs 在各种环境介质中的迁移和归趋研究成为可能^[21,22]。

2 沉积物中 PCBs 的迁移转化

PCBs 作为具有半挥发性和高度憎水的有机污染物,在沉积物中的迁移转化取决于内部的吸附/解吸过程^[23],PCBs 在水体中保留时间很短,大部分被底泥吸附或通过悬浮物迁移并依颗粒物粒径沉降到底泥中并浓缩。河口附近沉积物中 PCBs 的含量可达 2000~5000 $\mu\text{g}/\text{kg}$,是 PCBs 与固体物质相互作用的结果^[3]。PCBs 从水体表层到沉积层的迁移速率随纬度变化有明显的不同(低纬度高于高纬度)^[24]。吸附/解吸过程对 PCBs 生物降解的影响表现在自由溶解态比吸附态具有更高的生物可利用性。

2.1 PCBs 在沉积物中的迁移

沉积物/水界面体系中 PCBs 的迁移能力受控于污染物与不同颗粒物之间的相互作用(特别是吸附作用)。沉积物具高的固相比率以及与液态相互作用的复杂表面结构,这有利于污染物与固体基质的相互作用,即使作用力较弱,污染物也会被保留在固体基质表面并浓缩和沉积。悬浮颗粒物的 PCBs 含量是底泥的 4~10 倍,表明水体中悬浮颗粒物可能是 PCBs 迁移的主要媒介^[25]。粒径大的颗粒物质量大、沉积速率快,对 PCBs 向沉积物的迁移作用更大。吸附在沉积物上的 PCBs 会因环境条件的变化(升温、生物扰动等)发生解吸到水体中。水体中大量胶体物质能大大提高 PCBs 的水溶性,减弱与沉积物的亲和力,使之随水流迁移的距离更大。

吸附质、吸附剂的组成与结构以及能够影响它们之间相互作用的因素都可能影响吸附作用的动力学和类型^[26]。研究表明,沉积物颗粒大小对 PCBs 吸附有显著的影响,PCBs 首先聚集在小颗粒上;大颗粒($\Phi > 63 \mu\text{m}$)主要吸附低氯代的 PCBs,小颗粒($\Phi < 63 \mu\text{m}$)则吸附高氯代组分^[27,28]。胶体对 PCBs 的吸附也有明显的影响,沉积物孔隙水中 40%~80% 的 PCBs 被有机碳胶体吸附,从而降低 PCBs 的生物可利用性^[29]。沉积物颗粒的有机碳含量及微观结构会影响憎水性有机物的吸附行为。有机碳含量高时分配机制起主要作用,反之颗粒的微观结构有较大影响。有机质的类型也影响 PCBs 的富集行为。含煤屑和焦炭的粒径组分对含有较多氯原子(≥ 4)PCBs 同系物的富集能力较强,而含无定型有机质的粒径组分对含较少(2~3 个)氯原子 PCBs 同系物的富集能力较强。炭黑含量也是控制分配过程的主要因素之一^[26,27,30,31]。温度对 PCBs 在沉积物中的吸附/解吸也有显著影响,表现为夏季 PCBs

从沉积物到水体的迁移水平高于冬季^[32]。

由于 PCBs 的迁移能力不强,在环境中降解速度又很慢,所以在沉积层内部迁移不明显,或几乎不迁移。同位素方法测量 PCBs 在底泥中的迁移行为表明^[33],64 天后 PCBs 的迁移深度不超过 1 cm。我国学者研究也得出类似的结论^[34,35]。

2.2 PCBs 在沉积物中的转化

PCBs 在沉积物中的损失主要有两种:一种是通过环境扰动导致的沉积物表层的低氯取代 PCBs 解吸到水体,然后挥发到大气中。控制这一过程的因素包括温度、水流、生物扰动等^[36]。低氯取代的 PCBs 因为具有相对较高的蒸汽压,更易从水体中挥发损失^[11,37]。另一种是被沉积物中的微生物降解。由于疏水性 PCBs 迁移能力不强,沉积物和水体的界面温度一般较低,故由沉积物中直接挥发到大气中 PCBs 总量很少,且以低氯代同系物为主。沉积物中 PCBs 的转化主要是通过微生物降解。

PCBs 是一类稳定化合物,一般不易被生物降解转化,但在优势菌种和其他环境适宜条件中,可发生生物降解且速率也会大幅度提高。微生物降解主要是好氧化降解和厌氧还原降解,对应的两种结果即为直接矿化和形成共代谢基质被其它微生物选择利用。目前,已分离出一些能降解 PCBs 的微生物菌株,有研究证明好氧降解菌只对低氯取代的 PCBs(氯原子数 < 5)有作用^[2],高氯取代(氯原子 > 4)的 PCBs 在有氧条件下一般被认为是稳定的;但 *A. caligenes* Y42, *Pseudomonad* sp. LB400, *A. caligenes*eutrophus H850, *A. caligenes* sp. JB1, *Rhodococcus* sp. R04, *Pseudomonas* sp. 2 和 *Janibacter* sp. MS3-02 已证明能降解 4~6 氯取代物^[38~41]。Flanagan 等^[42]在受 PCBs 污染的底泥中检出代谢中间产物氯苯甲酸,充分证明了有氧降解的存在,是一些例外的实例。但好氧条件只存在于沉积物表层几厘米之内,作用范围有限,所以沉积物中的 PCBs 降解主要是厌氧还原降解^[43,44]。

目前发现能降解 PCBs 的微生物均来自 PCBs 的污染点,不同污染点有不同 PCBs 脱氯特性的微生物。在相同的污染点,也有不同种类的脱氯微生物,降解的产物也不同^[45]。PCBs 的厌氧生物降解过程最先和最重要的一步是还原脱氯,氯的三种取代形式对位、邻位和间位在一定条件下均可脱去。微生物控制的厌氧还原脱氯主要作用于间位和对位上的氯原子,生成邻位取代的一至三氯取代的同系物。而且微生物对不同取代的同系物有不同的脱氯路径^[43,46,47]。厌氧条件下的脱氯反应时间一般都比较长,且沉积物的性质、温度、可利用的碳源和电子

供体、电子受体等影响降解微生物群落的组成,因而对 PCBs 的脱氯速度、程度、路径都有影响^[43,48]。

2.2.1 沉积物性质的影响 PCBs 在沉积物中的吸附分为线性吸附和非线性吸附。随着有机碳含量的增加,非线性吸附趋于明显。一般认为,处于吸附态的 PCBs 不能为微生物所利用,可通过提高 PCBs 的解吸率而增加其生物可用性^[48]。系统研究沉积物含水量(15%~95%)对微生物脱氯过程的影响研究^[49]发现,每个含水量水平下都有脱氯。相同的实验周期内,随沉积物含水量的减少最大脱氯速率随之降低,因为含水量影响脱氯微生物的数量。

2.2.2 温度的影响 温度除影响 PCBs 的生物可利用性和迁移外,还对降解微生物的生长、生理行为有重要影响,尤其是对微生物的生长以及相应的酶控制的催化降解。研究表明, *Aroclor*1260 脱氯的最佳温度是 18~30℃。2,3,4,6-四氯联苯脱氯最佳温度为 20~27℃,且在不同的温度范围有不同的脱氯模式^[50]。从北极地区受 PCBs 污染的土壤中分离出的联苯降解菌可降解所有的单氯联苯、绝大多数二氯联苯和部分三氯联苯,且在正常温度下(30℃)比在低温下(7℃)的降解效率高;原因可能是适当的高温刺激了微生物的活性^[51]。此外,温度对污染物的吸附和解吸也有影响。

2.2.3 可利用的碳源和电子供体 沉积物中加入碳源既可加速脱氯也可抑制脱氯。因为碳源的加入增加了电子供体和微生物赖以生长的物质,促进了微生物的生长,因而加速了脱氯过程;另一方面,碳源加入增加了更多的电子受体,电子受体会与 PCBs 竞争,从而抑制 PCBs 的脱氯^[43]。实验证明^[52],加入(开始 500mg/L·30 d,以后 250 mg/L·30 d)脂肪酸,含碳量较低的沉积物加速了 PCBs 的脱氯,但碳源丰富的沉积物却不起作用。加入 0.06% 的丙酮酸盐和苹果酸盐在很大程度上加速了 *Aroclor*1248 的脱氯,而对 *Aroclor*1260 污染的另一处沉积物却未见效果^[53,54]。添加特定的有机酸(如丙酮酸和马来酸)可加速初始阶段的脱氯活动^[53]。

H₂ 作为电子供体的影响:还原脱氯是两个电子转移的反应,H₂ 被认为是直接或间接的电子供体,沉积物中包含许多产 H₂ 的反应,还有很多的 H₂ 可供利用。微生物对 H₂ 的利用不仅取决于分压和亲和度,还取决于有无可利用的碳源和电子受体^[43]。Sokol 等^[55]研究了在 H₂/CO₂ 和 N₂ 条件下赫德森河沉积物中微生物对 2,3,4-三氯联苯的脱氯情况,发现不同状态下产生了不同取代的二氯联苯。

2.2.4 电子受体的影响 PCBs 厌氧还原脱氯过程是在厌氧环境下由有机质或其代谢产物作为电子

供体,通过微生物将电子转移至最终的电子受体 PCBs 上,在此过程中产生能量,但其他电子受体如 SO₄²⁻ 和 NO₃⁻ 的存在对 PCBs 作为最终电子受体有一定的影响。研究表明,厌氧沉积物富集培养液中加入 300×10⁻⁶ *Aroclor*1248 后,导致的脱氯微生物数量增加 188 倍,相反,在不加入 *Aroclor*1248 时,脱氯微生物减少了 93%,结论是脱氯微生物的生长需要有 PCBs^[56]。加入易降解卤代基质作为电子受体,可刺激 PCBs 降解微生物,进而促进脱氯。低氯代 PCBs 同系物 2,3,4,5,6-五氯联苯、2,3,4,6-四氯联苯和 2,3,6-三氯联苯可以引导和激发土著菌对 *Aroclor*1260 污染的沉积物广泛而持久的同位脱氯^[57]。加入多溴联苯同系物也可诱导 PCBs 还原脱氯,原因为溴联苯作为增加的呼吸电子受体刺激了脱氯微生物^[43,58]。取代位置和数目不同的溴联苯诱导的 PCBs 脱氯模式不同,效率也有区别。Berdard 等^[58]在被 *Aroclor*1260 污染的厌氧沉积物中测定了 14 种一至三溴联苯的诱导 PCBs 还原脱氯活性,其中 13 种能引起脱氯。去除氯和减少六至九氯联苯的测量表明,有些由溴联苯引发的微生物脱氯比氯联苯诱导的有效将近两倍。加入硫酸盐(硫酸盐还原菌的电子受体)明显抑制脱氯,或者倾向于一种脱氯路径,加入 FeSO₄ 则促进脱氯。硝酸盐的加入对脱氯没有影响或有抑制作用。氢氧化铁降低了脱氯程度^[59~61]。有些阴离子盐,如钼酸盐等通过特定的微生物,如产甲烷菌、硫化菌等脱氯微生物的抑制,影响了 PCBs 的脱氯^[62]。这可能与微生物的共代谢有关。大量的 PCBs 降解试验表明,联苯作为共代谢基质是最重要的影响因素之一^[2]。

PCBs 污染浓度、pH 值也会影响 PCBs 的微生物降解。在厌氧脱氯过程中,定期补充灭过菌的 PCBs 同系物可明显提高脱氯速率^[63]。PCBs 污染浓度对微生物还原脱氯的影响。系统研究^[64]表明,低浓度 PCBs 污染时微生物降解速率很低,甚至不发生降解。厌氧还原过程会生成酸性发酵产物,引起局部 pH 值的变化,影响溶解性 PCBs 和吸附在有机质上的 PCBs 之间的动态平衡,进而影响到 PCBs 的生物可利用性。此外,表面活性剂、重金属和其他有机污染物(如多环芳烃,氯化脂肪烃等)对 PCBs 的微生物降解也有影响^[43,65]。

微生物控制的厌氧还原脱氯能脱除高氯取代的 PCBs,产生一至四氯取代的同系物,随后发生好氧脱氯并最终完全矿化。因此,对有效的、简易的生物修复过程来说,厌氧-好氧联合作用可达到 PCBs 的完全矿化。起始浓度为 59 mg/g 风化 *Aroclor*1260 污染的土壤,经 4 个月厌氧处理和 28 d 的好氧处

理,PCBs 浓度降为 20 $\mu\text{g/g}$,显示厌氧-好氧联合处理对高氯联苯污染土壤修复的巨大潜力^[66]。Tartakovsky 等^[67],通过控制供氧方式形成偶联的厌氧-好氧环境,并与特定厌氧还原和好氧降解微生物相结合,几乎能将 Aroclor1242 完全矿化。

3 结 语

环境中添加卤代基质化合物促进还原脱氯反应是不可取的。今后一方面应深入研究微生物脱氯机制(如 Kim 等^[68]用³H 标记的 PCBs 对脱氯过程实时监控),以及脱氯反应的生物、物理、化学的制约因素,并寻找无害的自然物质来促进厌氧脱氯反应,实现好氧/厌氧协同作用和 PCBs 的最终矿化。另一方面是以分子生物学手段构建降解 PCBs 基因工程菌,这是国际上研究 POPs 生物修复的热点^[69]

实际环境是复杂开放的,沉积物作为 PCBs 等疏水性有机化合物参与生物地球化学循环的重要贮存器,其内部迁移转化速度很缓慢,更为严重的是环境中沉积的 PCBs 会不断扩散到海洋,沿食物链迁移富集,导致生物种群减少,加剧生态环境恶化。开展 PCBs 在生态系统存在状态、迁移转化规律和机理的研究(如室内人工控制生态系统中研究 PCBs 在各个环境介质中的迁移转化、再分配以及沿食物链的富集等,长时间监控可实时追踪 PCBs 的环境动态^[70]),深入了解其环境行为和归宿,加强环境风险评估,可指导区域生态环境治理,降低生态环境风险。

参考文献 (References):

- [1] Garcia-Alonso S, Perez-Pastor R M, Quejido-Cabezas A J. Optimized chromatographic method for the measurement of selected polychlorinated biphenyls in ambient air[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2001, 440(2): 223-230.
- [2] Josephine B, Donna M T, Joseph A, Susan G. Polychlorinated biphenyls and their biodegradation[J]. *Process Biochemistry*, 2005, 40: 1999-2013.
- [3] 戴树桂,岳贵春,王晓蓉. 环境化学[M]. 北京:高等教育出版社, 1997: 311-316.
Dai Shugui, Yue Guichun, Wang Xiaorong. *Environmental Chemistry*[M]. Beijing: Higher Education Publishing House, 1997: 311-316. (in Chinese)
- [4] Focant J F, Sjödin A, Patterson D G. Improved separation of the 209 polychlorinated biphenyl congeners using comprehensive two-dimensional gas chromatography-time-of-flight mass spectrometry [J]. *J. Chrom. A*, 2004, 1040(2): 227-238.
- [5] 殷永泉,单文坡,纪霞,苏元成,由丽娜. 大气中 PCBs 分析方法及迁移转化研究进展[J]. *环境污染与防治*, 2005, 6: 1-4.
Yin Yongquan, Shan Wenpo, Ji Xia, Su Yuancheng, You Lina. Review of analysis technology, transfer and transform of atmospheric polychlorinated biphenyls(PCBs)[J]. *Environ. Poll. Control*, 2005, 6: 1-4. (in Chinese with English abstract)
- [6] Maria S, Kerstin N, Ulf J, Tomas A, Lillemor A. Airborne PCB as a contamination risk on freeze-drying of sediment[J]. *Chemosphere*, 2005, 58: 355-366.
- [7] Sune S, Søren B, Bo S, Erland B. Comprehensive comparison of classic Soxhlet extraction with Soxtec extraction, ultrasonication extraction, supercritical fluid extraction, microwave assisted extraction and accelerated solvent extraction for the determination of polychlorinated biphenyls in soil[J]. *J. Chrom. A*, 2005, 1090: 1-9.
- [8] 郎印海,蒋新, Martens D, 王代长,王芳. 不同预处理技术提取沉积物中多氯联苯有机物的比较[J]. *环境化学*, 2003, 22(5): 526-527.
Lang Yin Hai, Jiang Xin, Martens D, Wang Daichang, Wang Fang. Comparison of different pretreatment technology in extraction of polychlorinated biphenyls in sediments[J]. *Environ. Chem.*, 2003, 22(5): 526-527. (in Chinese with English abstract)
- [9] Zhang Z L, Hong H S, Zhou J L, Huang J, Yu G. Fate and assessment of persistent organic pollutants in water and sediment from Minjiang River Estuary, Southeast China [J]. *Chemosphere*, 2003, 52: 1423-1430.
- [10] Zhao X R, Zheng M H, Zhang B, Zhang Q H, Liu W B. Evidence for the transfer of polychlorinated biphenyls, polychlorinated dibenzo-p-dioxins, and polychlorinated dibenzofurans from soil into biota[J]. *Sci. Total Environ.*, 2006, 368: 744-752.
- [11] Haruhiko N, Yuko H, Masahiro K, Tetsuji N, Koji A, Shin-Ichi A, Takeshi K, Hideaki S, Izumi W, Li W H, Ding X C. Concentrations and compositions of organochlorine contaminants in sediments, soils, crustaceans, fishes and birds collected from Lake Tai, Hangzhou Bay and Shanghai city region, China [J]. *Environ. Poll.*, 2005, 133: 415-429.
- [12] 杨永亮,潘静,李悦,石磊,殷效彩,李凤业, Kevin Jones. 青岛近海沉积物 PCBs 的水平与垂直分布及贝类污染[J]. *中国环境科学*, 2003, 23(5): 515-520.
Yang Yongliang, Pan Jing, Li Yue, Shi Lei, Yin Xiaocai, Li Fengye, Kevin Jones. Horizontal and vertical distributions of PCBs in sediments and mussel pollution in Qingdao coastal sea [J]. *China Environ. Sci.*, 2003, 23(5): 515-520. (in Chinese with English abstract)
- [13] Jaouen-Madoulet A, Abarnou A, Le-Guellec A M. Validation of an analytical procedure for polychlorinated biphenyls, coplanar polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental samples[J]. *J. Chrom. A*, 2003, 886(1-2): 153-173.
- [14] Lundgren K, Bavel B, Tysklind M. Development of a high-performance liquid chromatography carbon column based method for the fractionation of dioxin-like polychlorinated biphenyls [J]. *J. Chrom. A*, 2002, 962(1-2): 79-93.
- [15] Takada M, Toda H, Uchida R. A new rapid method for quantification of PCBs in transformer oil[J]. *Chemosphere*, 2001, 43(4-7): 455-459.
- [16] 江桂斌. 环境样品前处理技术[M]. 北京:化学工业出版社, 2004: 360-361.
Jiang Guibin. Pretreatment of environmental samples [M]. Chemi-

- cal Industry Publishing House, 2004: 360—361. (in Chinese)
- [17] Manirakiza P, Covaci A, Nizigiyimana L, Ntakimazi G, Schepens P. Persistent chlorinated pesticides and polychlorinated biphenyls in selected fish species from Lake Tanganyika, Burundi, Africa [J]. Environ. Poll., 2002, 117: 447—455.
- [18] Babu Rajendran R, Imagawa T, Tao H, Ramesh R. Distribution of PCBs, HCHs and DDTs, and their ecotoxicological implications in Bay of Bengal, India [J]. Environ. Inter., 2005, 31: 503—512.
- [19] Covaci A, Schepens P. Mass spectrometric detection in narrow-bore (0.10 mm I. D.) capillary chromatography Fast, sensitive and selective analysis of polychlorinated biphenyls [J]. J. Chrom. A, 2001, 923(1—2): 287—293.
- [20] Moret I, Gambaro A, Piazza R, Ferrari S, Manodori L. Determination of polychlorobiphenyl congeners (PCBs) in the surface water of the Venice lagoon [J]. Mar. Poll. Bul., 2005, 50: 167—174.
- [21] Marriott P J, Haglund P, Ong R C Y. A review of environmental toxicant analysis by using multidimensional gas chromatography and comprehensive GC [J]. Clinica Chimica Acta, 2003, 328(1—2): 1—19.
- [22] Kristenson E M, Korytar P, Danielsson C, Kallio M, Brandt M, makela J, Vreuls RJ, Beens J, Brinkman UA. Evaluation of modulators and electron-capture detectors for comprehensive two-dimensional GC of halogenated organic compounds [J]. J. Chrom. A, 2003, 1019(1—2): 65—77.
- [23] Voice T C, Rice C P, Weber W J. Effect of solids concentration on the sorptive partitioning of hydrophobic pollutants in aquatic systems [J]. Environ. Sci. Technol., 1983, 17(9): 513—518.
- [24] WHO, Polychlorinated Biphenyls and Terphenyls (2nd ed). Geneva WHO, 1993: 92—98.
- [25] Wu W Z, Schramm K W, Henkelmann B, Xu Y, Yediler A, Kettrup A. PCDD/Fs, PCBs, HCHs and HCB in sediment sand soils of Ya-er lake area in China: Results on residual levels and correlation to the organic carbon and the particle size [J]. Chemosphere, 1997, 24(1): 191—202.
- [26] 孟庆昱, 储少岗, 徐晓白. 多氯联苯的环境吸附行为研究进展 [J]. 科学通报, 2000, 45(15): 1573—1581.
Meng Qingyu, Chu Shaogang, Xu Xiaobai. Sorption phenomena of PCBs in environment [J]. Chinese Science Bulletin, 2000, 45(15): 1573—1581. (in Chinese)
- [27] 贾可欣, 麦碧娴, 盛国英, 傅家谟, 彭平安. 珠江广州河段不同粒径沉积物中多氯联苯(PCBs)的分布特征 [J]. 地球化学, 2003, 32(6): 607—609.
Jia Kexin, Mai Bixian, Sheng Guoying, Fu Jiamo, Peng Ping'an. Grain-size distribution of polychlorobiphenyls in sediments of the Pearl River [J]. Geochimica, 2003, 32(6): 607—609. (in Chinese with English abstract)
- [28] Pierard C, Budzinski H, Garrigues P. Grain-size distribution of polychlorobiphenyls in coastal sediments [J]. Environ. Sci. Technol., 1996, 30(9): 2776—2783.
- [29] Burgess R M, McKinney R A, Brown W A. Enrichment of marine sediment colloids with polychlorinated biphenyls: Trends resulting from PCB solubility and chlorination [J]. Environ. Sci. Technol., 1996, 30(8): 2556—2566.
- [30] Johan Persson N, Gustafsson O, Thomas D B, et al. Distribution of PCNs, PCBs, and other POPs together with soot and other organic matter in the marine environment of the Grenlandsfjords, Norway [J]. Chemosphere, 2005, 60: 274—283.
- [31] Chin-Chang H, Gwo-Ching G, Kuo-Tung J, Kevin M Y, Peter H S, Terry L, Wade, Jose L S, Hwey-Lian H. Relationship between carbonaceous materials and polychlorinated biphenyls (PCBs) in the sediments of the Danshui River and adjacent coastal areas, Taiwan [J]. Chemosphere, 2006, 65(9): 1452—1461.
- [32] Bergen B J, Nelson W G, Pruell R J. Partitioning of polychlorinated biphenyls congeners in the seawater of new Bedford harbor, Massachusetts [J]. Environ. Sci. Technol., 1993, 27(5): 938—942.
- [33] Formica S J, Baron J A, Thibodeaux L J. The transfer of polychlorinated biphenyls in sediments [J]. Environ. Sci. Technol., 1998, 22: 1435—1440.
- [34] 储少纲, 杨春, 徐小白, 刘晓星. 典型污染地区底泥和土壤中残留多氯联苯(PCBs)的情况调查 [J]. 中国环境科学, 1995, 15(3): 202—203.
Chu Shaogang, Yang Chun, Xu Xiaobai, Liu Xiaoxing. Polychlorinated biphenyls congener residues in sediment and soil from pollution area [J]. China Environ. Sci., 1995, 15(3): 202—203. (in Chinese with English abstract)
- [35] 陈伟琪, 张珞平, 徐立, 王新红, 洪华生. 厦门港湾沉积物中有机氯农药和多氯联苯的垂直分布特征 [J]. 海洋科学, 1996, 2: 56—58.
Chen Weiqi, Zhang Geping, Xu Li, Wang Xinhong, Hong Huasheng. Vertical distribution characteristics of organochlorinated pesticides and polychlorinated biphenyls in sediments of Xiamen [J]. Ocean Science, 1996, 2: 56—58. (in Chinese with English abstract)
- [36] Stefan M I, Mack J, Bolton J R. Degradation pathways during the treatment of methyltert-butylether by the UV/H₂O₂ process [J]. Environ. Sci. Tech., 2000, 34(4): 650—658.
- [37] Moza P, Scheunert L, Klein W. Studies with 2,4',5-Trichlorobiphenyl-¹⁴C and 2,2',4,4',6-Pentachlorobiphenyl-¹⁴C in carrots, sugar beets, and soil [J]. Agric. Food Chem., 1979, 27(5): 1120—1124.
- [38] 毕新慧, 徐晓白. 多氯联苯的环境行为 [J]. 化学进展, 2000, 12(2): 154—157.
Bi Xinhui, Xu Xiaobai. Behaviors of PCBs in Environment [J]. Progress in Chemistry, 2000, 12(2): 154—157. (in Chinese with English abstract)
- [39] Yang X Q, Sun Y, Qian S J. Biodegradation of seven polychlorinated biphenyls by a newly isolated aerobic bacterium (*Rhodococcus* sp. R04) [J]. Microbiol. Biotechnol., 2004, 31: 415—420.
- [40] Triska J, Gabriela K, Martina M, Novakova H, Jaakko P, Miria L, Nadezda V. Isolation and identification of intermediates from biodegradation of low chlorinated biphenyls (Delor-103) [J]. Chemosphere, 2004, 54: 725—733.
- [41] Isabel S, Jose L V, Marina M L, Fernando L. Study of the biodegradation process of polychlorinated biphenyls in liquid medium and soil by a new isolated aerobic bacterium (*Janibacter* sp.) [J]. Chemosphere, 2003, 53: 609—618.
- [42] Bedard D L, Wagner R E, Brennan M J, Haberlm. L, Brown J F JR. Extensive degradation of aroclors and environmentally transformed polychlorinated biphenyls by *Alcaligenes eutrophus* H850 [J]. Appl. Environ. Microbiol., 1987, 53(5): 1094—1102.

- [43] Juergen W, Wu Q Z. Microbial reductive dehalogenation of polychlorinated biphenyls[J]. *FEMS Microb. Ecol.*, 2000, 32: 1—15.
- [44] Patureau D, Trably E. Impact of anaerobic and aerobic processes on Poly Chloro Biphenyl removal in contaminated sewage sludge [J]. *Biodegradation*, 2006, 17: 9—17.
- [45] Kastanek F, Demnerova K, Pazlarova J, Burkhard J, Maleá terová Y. Biodegradation of polychlorinated biphenyls and volatile chlorinated hydrocarbons in contaminated soils and ground water in field condition [J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 1999, 44: 39—47.
- [46] Michael S, Kenneth N T, Bernd H. Bacterial pathways for the degradation of polychlorinated biphenyls[J]. *Marine Chemistry*, 1997, 58: 327—333.
- [47] Fish KM, Principe J M. Biotransformations of arochlor 1242 in hudson river test tube microcosms[J]. *Appl. Environ. Microbiol.*, 1994, 60: 4289—4296.
- [48] 殷培杰, 李培军. 土壤和沉积物中多氯联苯污染的生物修复机理研究进展[J]. *环境污染治理技术与设备*, 2005, 6(1): 2—3.
Yin Peijie, Li Peijun. Recent advances on bioremediation mechanism of PCBs contamination in soil and sediment[J]. *Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control*, 2005, 6(1) 2—3. (in Chinese)
- [49] Cho Y C, Kwon O S, Sokol R C, Bethoney C M, Rhee G Y. Microbial PCB dechlorination in dredged sediments and the effect of moisture[J]. *Chemosphere*, 2001, 43(8): 1119—1126.
- [50] Wiegel J, Wu Q. Microbial reductive dehalogenation of polychlorinated biphenyls[J]. *FEMS Microbiol. Ecol.*, 2000, 32: 1—15.
- [51] Mohn W W, Westerberg K, Cullen W R, Reimer K J. Aerobic biodegradation of biphenyl and polychlorinated biphenyls by arctic soil microorganisms[J]. *Appl. Environ. Microbiol.*, 1997, 63 (9): 3378—3384.
- [52] Alfredo C A, Max M H, Stephanie R, Oppenheimer, Young L Y. Reductive dechlorination of polychlorinated biphenyls in anaerobic sediments[J]. *Environ. Sci. Technol.*, 1993, 27: 530—538.
- [53] Thomas K K, John W B, Betty S E, Mark E R. Reductive microbial dechlorination of indigenous polychlorinated biphenyls in soil using a sediment-free inoculum[J]. *Biotechnol. Prog.*, 1996, 12(3) 310—315.
- [54] Bedard D L, van Dort H M. Complete reductive dehalogenation of brominated biphenyls by anaerobic microorganisms in sediment [J]. *Appl. Environ. Microbiol.*, 1998, 64: 940—947.
- [55] Sokol R C, Bethoney C M, Rhee G Y. Effect of hydrogen on the pathway and products of PCB dechlorination [J]. *Chemosphere*, 1994, 29(8): 1735—1742.
- [56] Kim J, Rhee, G Y. Population dynamics of polychlorinated biphenyl-dechlorinating microorganisms in contaminated sediments [J]. *Appl. Environ. Microbiol.*, 1997, 63: 1771—1776.
- [57] Van Dort H, Smullen L A, May R J. Priming microbial meta-dechlorination of polychlorinated biphenyls that have persisted in hudson river sediments for decades [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 1997, 31(11): 3300—3307.
- [58] Donna L B, Heidi V D, Kim A D. Brominated biphenyls prime extensive microbial Reductive dehalogenation of Aroclor 1260 in Housatic River sediment [J]. *Appl. Environ. Microbiol.*, 1998, 64 (5): 1786—1795.
- [59] Morris P J, Mohn W W, Quensen J F, Tiedje J M, Boyd S A. Establishment of a polychlorinated biphenyl-degrading enrichment culture with predominantly meta dechlorination [J]. *Appl. Environ. Microbiol.*, 1992, 58: 3088—3094.
- [60] Zwiernik Matthew J, Quensen III John F, Boyd Stephen A. FeSO₄ amendments stimulate extensive anaerobic PCB dechlorination [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 1998, 32: 3360—3365.
- [61] Rhee G Y, Bush B, Bethoney C M, Denucci A, Oh H M, Sokol R C. Anaerobic dechlorination of Aroclor 1242 as effected by some environmental conditions [J]. *Environ. Toxicol. Chem.*, 1993, 12: 1033—1039.
- [62] Dingyi Ye, John F, Quensen III, James M, Tiedje, Stephen A, Boyd. 2-bromoethanesulfonate, sulfate, molybdate, and ethanesulfonate inhibit anaerobic dechlorination of polychlorobiphenyls by pasteurized microorganisms [J]. *Appl. Environ. Microbiol.*, 1999, 65(1): 327—329.
- [63] Alfred W B, Cheryl K B, W. Allen Price, II, Harold D. Effects of polychlorinated biphenyl congener concentration and sediment supplementation on rates of methanogenesis and 2, 3, 6-trichlorobiphenyl dechlorination in an anaerobic enrichment [J]. *Appl. Environ. Microbiol.*, 1993, 59 (9): 3027—3031.
- [64] Roger C Sokol, Charlotte M, Bethoney, G-Yull Rhee. Effect of PCB concentration on reductive dechlorination and dechlorination potential in natural sediments [J]. *Water Res.*, 1995, 29(1): 45—48.
- [65] Hendrik N, Iris Van de Putte, Lutgarde R. Carbon/electron source dependence of polychlorinated biphenyl dechlorination pathways for anaerobic granules [J]. *Chemosphere*, 2005, 58: 299—310.
- [66] Emma R M, Vivian W M L, Bianca K, William R C, William W M. Sequential anaerobic-aerobic treatment of soil contaminated with weathered aroclor 1260 [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2002, 36(1): 100—103.
- [67] Tartakovsky B, Michotte A, Cadieux J C A, Lau P C K, Hawari J, Guiot S R. Degradation of aroclor 1242 in a single-stage coupled anaerobic/aerobic bioreactor [J]. *Water Res.*, 2001, 35 (18): 4323—4330.
- [68] Kim A A, Djuraeva G T, Takhtobin K S, Kadirova M, Yadaarov H T, Zinovov P V, Abdukarimov A A. Investigation of PCBs biodegradation by soil bacteria using tritium-labeled PCBs [J]. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 2004, 259(2): 301—304.
- [69] Ee L A, Huimin Z, Jeffrey P O. Recent advances in the bioremediation of persistent organic pollutants via biomolecular engineering [J]. *Enzyme and Microbial Technology*, 2005, 37: 487—496.
- [70] Yaw-Jian L, Hsiang-Chao L, Zeng-Yei H, Wan-Jheng W. Study of transportation and distribution of PCBs using an ecologically simulated growth chamber [J]. *Chemosphere*, 2006, 64: 565—573.