

加速溶剂萃取—凝胶渗透色谱净化—气相色谱—串联质谱法测定海洋沉积物中9种咔唑和卤代咔唑^{*}

唐雷鸣¹ 蒋玲波¹ 陈翔¹ 高卓瑶² 邓招超³ 王萍亚^{1#} 倪鲁波¹ 陆玲子¹ 戴意飞¹
(1.舟山市食品药品检验检测研究院,浙江 舟山 316012;2.浙江海洋大学食品与药学院,浙江 舟山 316000;
3.浙江大学海洋学院,浙江 舟山 316000)

摘要 建立高效的海洋沉积物样品前处理方法及高灵敏度的气相色谱(GC)—串联质谱(MS/MS)条件精准测定海洋沉积物中9种咔唑(CZ)及卤代咔唑(PHCZs)。冷冻干燥后的海洋沉积物样品经加速溶剂萃取仪提取,使用凝胶渗透色谱法净化并氮吹至近干,用丙酮复溶后采用GC—MS/MS进行检测,外标法定量。结果表明:9种目标物在0.10~10.00 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 或0.20~10.00 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 内线性关系良好,相关系数大于0.996,该方法定量限为0.10~0.20 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。在1倍、3倍、10倍定量限的加标水平下,9种CZ及PHCZs的回收率为83.5%~115.0%,相对标准偏差为3.43%~9.77%。该方法具有操作步骤简单、自动化程度高、灵敏度高、定性定量准确的优点,满足海洋沉积物中9种CZ及PHCZs的检测需求。

关键词 咔唑及卤代咔唑 海洋沉积物 萃取 净化 气相色谱—串联质谱法

DOI:10.15985/j.cnki.1001-3865.2023.06.011

Determination of 9 kinds of carbazole and polyhalogenated carbazoles in marine sediments by accelerated solvent extraction-gel permeation chromatography purification-gas chromatography-tandem mass spectrometry TANG Leiming¹, JIANG Lingbo¹, CHEN Xiang¹, GAO Zhuoyao², DENG Zhaochao³, WANG Pingya¹, NI Lubo¹, LU Lingzi¹, DAI Yifei¹. (1. Zhoushan Institute for Food and Drug Control, Zhoushan Zhejiang 316012; 2. College of Food and Pharmacy, Zhejiang Ocean University, Zhoushan Zhejiang 316000; 3. College of Marine Science, Zhejiang University, Zhoushan Zhejiang 316000)

Abstract: This study aims to establish an efficient sample pre-treatment method and highly sensitive gas chromatography (GC)-tandem mass spectrometry (MS/MS) conditions for the accurate determination of 9 kinds of carbazole (CZ) and polyhalogenated carbazoles (PHCZs) in marine sediments. The freeze-dried sediment samples were extracted by accelerated solvent extraction, purified by gel permeation chromatography and then dried in mild nitrogen flow. After resolubilization with acetone, the samples were analyzed by GC-MS/MS and quantified by external standards. The results showed that the standard curves for CZ and different PHCZs were good in the concentration range of 0.10-10.00 $\mu\text{g}/\text{kg}$ or 0.20-10.00 $\mu\text{g}/\text{kg}$ with correlation coefficient was greater than 0.996. The limits of quantification of the method were 0.10-0.20 $\mu\text{g}/\text{kg}$. The recoveries of CZ and PHCZs were 83.5%-115.0% under different spiking levels of 1-fold limits of quantification (LOQ), 2-fold LOQ and 10-fold LOQ. The relative standard deviations (RSDs) were 3.43%-9.77%. This method had the advantages of simple operation steps, higher automation and sensitivity, accurate characterization and quantification, which could meet the detection requirements of these organic pollutants in marine sediments.

Keywords: carbazole and polyhalogenated carbazoles; marine sediments; extraction; purification; gas chromatography-tandem mass spectrometry

卤代咔唑(PHCZs)是咔唑(CZ)环上的氢原子被卤素原子(Cl、Br或I)所取代后的产物^[1],目前已发现135种PHCZs同系物。在2004年生效的《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》中,PHCZs

列为持久性有机污染物^[2-3]。此外,PHCZs被欧盟定义为类二噁英有毒物质,具有潜在持久性和生物积累性,能长时间存在于环境中很难被分解,还可通过生物富集和放大,危害人们身体健康^[4-8]。

第一作者:唐雷鸣,男,1988年生,硕士,工程师,主要从事环境和食品安全领域检验检测研究。# 通讯作者。

* 浙江省舟山市公益类科技项目(No.2022C31071)。

PHCZs 可能广泛存在于海洋环境中,包括海水、沉积物和海洋生物体^[9-13]。PHCZs 作为一类新型污染物,其环境污染检测、毒理试验等尚处于起步阶段,而且尚未建立系统的检测技术标准,继而影响相关的环境监测和污染物迁移富集的研究。因此,有必要建立海洋沉积物中 PHCZs 的痕量分析方法。

当前,针对海洋环境中 PHCZs 的提取方法主要有液固萃取法、索氏提取法、超声提取法、加速溶剂萃取法等^[14-18];检测方法主要有气相色谱(GC)法、串联质谱(MS/MS)法、高分辨率气相色谱(HRGC)法、高效液相色谱(HPLC)法等^[19-21],不同萃取、检测方法各有优劣。鉴于此,本研究通过多种方法比选,构建了加速溶剂萃取技术萃取、凝胶渗透色谱技术净化结合 GC—MS/MS 分析的海洋沉积物 CZ 及 PHCZs 的检测方法,该方法自动化程度高、选择性强、灵敏度高,能满足海洋沉积物中 CZ 及多种 PHCZs 的检测需求,将有助于海洋环境新兴有机污染物的赋存情况、污染迁移调查,以及海洋食品质量和污染来源研究,具有重要的科学和现实意义。

1 实验部分

1.1 仪器、试剂与材料

仪器:7890B 型 GC—串联 7000D 型三重四极杆 MS(安捷伦,美国);Dionex ASE 350 加速溶剂萃取仪(赛默飞,美国);Freestyle SPE EVA 凝胶渗透色谱仪(LCTech,德国);N-2110 氮吹浓缩仪(EYE-LA,日本);BSA224S-CW 电子天平(赛多利斯,德国);Milli-Q 超纯水仪(Milli-pore,美国)。

试剂:丙酮、二氯甲烷、乙酸乙酯和环己烷均为色谱纯(Merck,德国);CZ、3-氯呋唑(3-CCZ)、3-溴呋唑(3-BCZ)、3,6-二氯呋唑(3,6-CCZ)、1,3,6,8-四氯呋唑(CCZ-1368)、1-溴-3,6-二氯呋唑(1-B-3,6-CCZ)、3,6-二溴呋唑(3,6-BCZ)、2,7-二溴呋唑(2,7-BCZ)及 1,3,6,8-四溴呋唑(BCZ-1368)均为最高纯度标准品(纯度 $\geq 98\%$);铜粉(纯度 $\geq 99.99\%$);实验用水均为超纯水。

沉积物:本实验所用海洋沉积物样品均为采自舟山群岛近岸海域的表层沉积物。称取 5 g 未受污染的沉积物样品,加入适量 CZ 及 PHCZs 的混合标准溶液(加标水平为 1 $\mu\text{g}/\text{kg}$),得到污染沉积物样品。

1.2 标准溶液的配制

混合标准储备液:取 1.0 mL CZ 及 PHCZs 的混合标准溶液(9 种目标物质量浓度均为 1 000 mg/mL)于 100 mL 容量瓶中,加入丙酮并定容至刻

度线,配制成质量浓度为 10 mg/mL 的混合标准储备液,并于 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下避光保存。

混合标准中间液:取上述混合标准储备液 1.0 mL 于 10 mL 容量瓶中,加入丙酮并定容至刻度线,配制成质量浓度为 1 mg/mL 的混合标准中间液, $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 避光保存。

系列混合标准工作液:吸取适量混合标准中间溶液,用丙酮稀释成质量浓度为 1.0、2.5、5.0、10.0、25.0、50.0、100.0、250.0 ng/mL 的系列混合标准工作液, $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 避光保存。

1.3 样品前处理方法

1.3.1 加速溶剂萃取方法

将污染沉积物样品冷冻干燥并研磨过筛,准确称取 5.0 g 样品与 5.0 g 硅藻土混匀置于加速溶剂萃取仪的萃取池内,加入 25 mL 二氯甲烷,在 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下萃取 5 min,静态萃取 2 次,萃取完成后将萃取液氮吹浓缩至 15 mL,加入 200 mg 铜粉混匀后静置 12 h,吸取上清液得到提取液。

1.3.2 超声提取方法

将污染沉积物样品冷冻干燥并研磨过筛,准确称取 5.0 g,加入 25 mL 二氯甲烷,超声提取 10 min,取上清液,重复提取 1 次,萃取完成后将萃取液氮吹浓缩至 15 mL,加入 200 mg 铜粉混匀后静置 12 h,吸取上清液得到提取液。

1.3.3 索氏提取方法

将污染沉积物样品冷冻干燥并研磨过筛,准确称取 5.0 g,加入 50 mL 二氯甲烷,在 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下索氏提取 20 min,萃取完成后将萃取液氮吹浓缩至 15 mL,加入 200 mg 铜粉混匀后静置 12 h,吸取上清液得到提取液。

1.3.4 提取液净化方法

利用凝胶渗透色谱仪对提取液进行净化,收集 4~12 min 的流出液,于温和的氮气流中吹干,用丙酮定容到 200 μL ,过 0.22 μm 有机滤膜后得到净化液,待上机检测。

1.4 仪器条件

1.4.1 凝胶渗透色谱条件

色谱柱:Bio-Beads S-X3,规格为 470 mm $\times$ 40 mm,提取粒径 271~327 μm (200~400 目);流动相:乙酸乙酯-环己烷混合液(体积比 1:1);流速:5.0 mL/min;运行时间:35 min;收集时间:4~12 min。

1.4.2 GC 条件

色谱柱:HP-5MS,规格为 30 m $\times$ 250 μm $\times$ 0.25

μm ;升温程序:起始温度为 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$,保持 3 min ,再以 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度升温至 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$,保持 10 min ;载气:氮气,流速 $1.1\text{ mL}/\text{min}$;恒压: 58.39 kPa ;进样口温度: $280\text{ }^{\circ}\text{C}$,进样量: $1\text{ }\mu\text{L}$;进样模式:不分流进样。

1.4.3 MS 条件

电子轰击(EI)离子源,电子能量为 70 eV ;碰撞气体为氮气;数据采集模式为多反应监测模式(MRM);离子源温度: $280\text{ }^{\circ}\text{C}$;四极杆温度: $280\text{ }^{\circ}\text{C}$;溶剂延迟时间: 5 min 。

2 结果与讨论

2.1 提取方法的选择

海洋沉积物杂质较多,而其蕴含的 CZ 及 PHCZs 浓度较低,因此选择合适的提取方法是检测方法的关键。本研究以二氯甲烷为萃取溶剂,考察了超声提取法、索氏提取法和加速溶剂萃取法对污染沉积物中目标物的提取效果,结果见图 1。由图 1 可见,索氏提取法和加速溶剂萃取法的效果均优于超声提取法,但索氏提取法耗时长、溶剂消耗量大、自动化程度低,综合考虑选用加速溶剂萃取法提取污染沉积物中的 CZ 及 PHCZs。

2.2 加速溶剂萃取条件的优化

加速溶剂萃取法是在较高温度和压力下用有机溶剂萃取固体或半固体的自动化前处理方法。高温能减弱目标物和样品基质间的相互作用力,从而更易提取;液体的溶解能力远大于气体的溶解能力,高压能使溶剂保持液态。萃取温度、静态循环次数等条件都是萃取效果的影响因素。

2.2.1 萃取温度的选择

温度是加速溶剂萃取法的重要参数之一。升高萃取温度有助于破坏目标物和基质间的作用力,从而增加目标物转移到溶剂中的能力。以二氯甲烷为萃取溶剂,调节萃取温度分别为 80 、 90 、 100 、 $110\text{ }^{\circ}\text{C}$,其他萃取条件同 1.3.1 节,考察污染沉积物中 CZ 及 PHCZs 的回收率,结果见图 2。实验结果表明,当萃取温度为 100 、 $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,目标物的回收率较高。综合考虑萃取效果及经济性,设定加速溶剂萃取法的萃取温度为 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

2.2.2 静态循环次数的选择

适当增加静态循环次数能有效提升加速溶剂萃取法的萃取效果。分别设置静态循环次数为 1 、 2 、 3 、 4 次,其他萃取条件同 1.3.1 节,污染沉积物中 9 种 CZ 及 PHCZs 回收率见图 3。可以看出,当循环次数不少于 2 次时,CZ 及 PHCZs 的回收率均能达

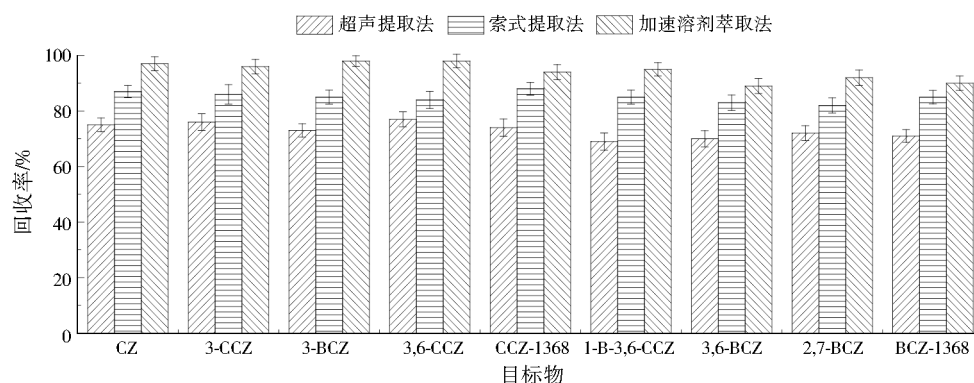


图 1 提取方法对 CZ 及 PHCZs 回收率的影响

Fig.1 Influence of extraction methods on the recoveries of CZ and PHCZs

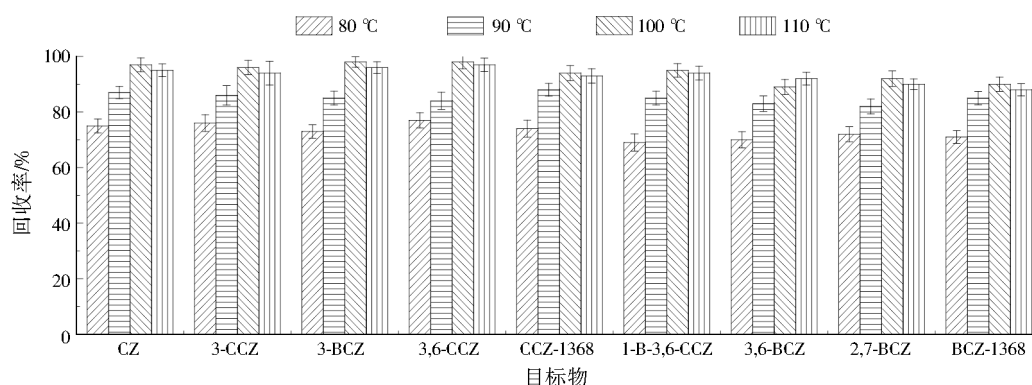


图 2 萃取温度对 CZ 及 PHCZs 回收率的影响

Fig.2 Influence of extraction temperature on the recoveries of CZ and PHCZs

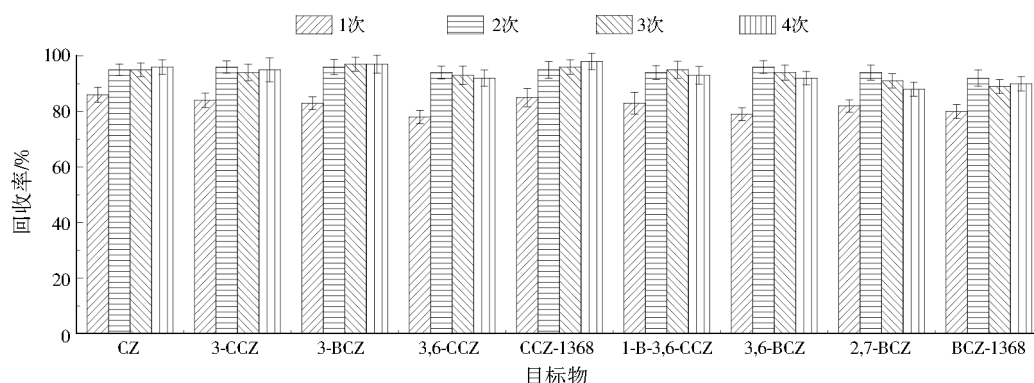


图 3 静态循环次数对 CZ 及 PHCZs 回收率的影响

Fig.3 Influence of the number of static cycles on the recoveries of CZ and PHCZs

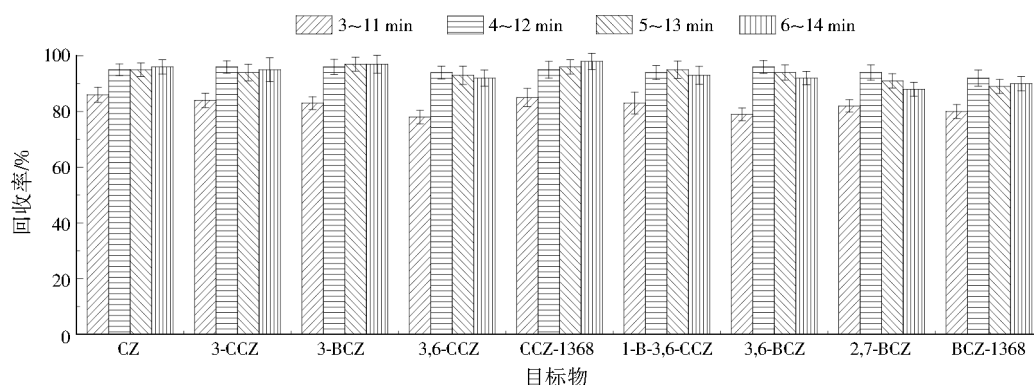


图 4 凝胶渗透色谱收集时间对 9 种卤代呋唑回收率的影响

Fig.4 Influence of collection time of gel permeation chromatography on the recoveries of CZ and PHCZs

到检测需求,但增加循环次数,萃取效果提升不明显,个别污染物回收率甚至有下降趋势,由此可见,加速溶剂萃取法的静态循环次数宜为 2 次。

2.3 凝胶渗透色谱净化条件的优化

凝胶渗透色谱技术是利用空间排阻原理,根据化合物分子量大小不同在色谱柱上保留时间也不同,从而达到分离净化的目的。凝胶渗透色谱的收集时间是否准确将直接影响检测结果的可靠性。以 CZ 及 PHCZs 的混合标准中间液进行实验,分别收集 3~11、4~12、5~13、6~14 min 4 个时间段的流出液,其他净化条件同 1.4.1 节,结果如图 4 所示。由图 4 可知,3~11 min 时间段收集的流出液回收率相对较差;在 5~13、6~14 min 时间段收集的流出液中 CZ 及 PHCZs 回收率相近,多数目标物回收率低于 4~12 min 时间段收集的流出液。因此,确定凝胶渗透色谱法流出液的收集时间为 4~12 min。

2.4 GC 条件的优化

分别选用 HP-5MS(30 m×250 μm×0.25 μm)、HP-5MS(15 m×250 μm×0.25 μm)和 DB-5MS(30 m×250 μm×0.25 μm)3 种色谱柱对混合标准溶液进行色谱分离,其余升温程序和载气流速等条件同 1.4.2 节,考察不同色谱柱对各目标物的

分离效果。结果发现,选用 HP-5MS(30 m×250 μm×0.25 μm)色谱柱时目标物分离效果最佳,且响应高、无杂峰干扰,后续分析检测均使用 HP-5MS(30 m×250 μm×0.25 μm)色谱柱。

2.5 MS 条件的优化

在 1.4.3 节所述 MS 条件下,对配制的混合标准溶液进行一级全扫描 MS 分析,确定各目标物的母离子和保留时间。对选定的母离子进行子离子扫描得到二级 MS 谱图,从中选择强度最大的碎片离子为定量离子,强度次之为定性离子,并进行碰撞能量优化。9 种污染物优化后的 MS 参数见表 1。

2.6 方法适用性验证

2.6.1 标准曲线和检出限

在 1.4 节的仪器条件下,对系列混合标准工作液进行分析检测。以目标物在 MRM 下的色谱峰面积为因变量(y),以相应的目标物质量浓度为自变量(x, ng/mL),使用外标法绘制标准曲线,计算线性方程和相关系数。通过稀释倍数折算,以 3 倍信噪比(S/N)对应的质量浓度作为方法检出限,以 10 倍 S/N 对应的质量浓度作为方法定量限,得到沉积物 CZ 及 PHCZs 的方法检测限。由表 2 可知,9 种目标物线性范围在 0.10~10.00 μg/kg 或 0.20~

表 1 CZ 及 PHCZs 的 MS 参数
Table 1 MS parameters of CZ and PHCZs

目标物	质荷比			保留时间/min	碰撞电压/eV
	母离子	定量离子	定性离子		
CZ	167.1	139.1	115.1	19.963	35 35
3-CCZ	201.0	166.1	140.1	22.631	25 35
3-BCZ	244.9	166.1	139.1	23.755	25 35
3,6-CCZ	234.9	200.1	164.1	25.108	25 35
CCZ-1368	304.8	270.0	232.0	25.522	25 25
1-B-3,6-CCZ	314.8	234.0	164.0	26.231	25 45
3,6-BCZ	324.9	165.1	246.0	27.074	35 25
2,7-BCZ	324.9	165.1	244.0	27.198	25 25
BCZ-1368	482.7	322.9	402.0	29.417	35 25

表 2 沉积物 CZ 及 PHCZs 的线性范围、检出限和定量限
Table 2 Linearity ranges, linear equations and correlation coefficients of CZ and PHCZs

目标物	线性范围/($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	回归方程	相关系数	检出限/($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	定量限/($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)
CZ	0.10~10.00	$y=3\ 271.97x-117.37$	0.996 1	0.03	0.10
3-CCZ	0.10~10.00	$y=2\ 878.44x-282.78$	0.997 3	0.03	0.10
3-BCZ	0.10~10.00	$y=973.46x-165.65$	0.996 6	0.03	0.10
3,6-CCZ	0.10~10.00	$y=945.51x-221.28$	0.998 6	0.03	0.10
CCZ-1368	0.20~10.00	$y=931.38x-189.81$	0.997 3	0.06	0.20
1-B-3,6-CCZ	0.20~10.00	$y=322.37x-57.44$	0.997 8	0.06	0.20
3,6-BCZ	0.20~10.00	$y=211.81x-103.42$	0.998 7	0.06	0.20
2,7-BCZ	0.20~10.00	$y=204.62x-142.57$	0.997 2	0.06	0.20
BCZ-1368	0.20~10.00	$y=72.73x-20.29$	0.997 8	0.06	0.20

10.00 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 相关系数均大于 0.996, 检出限为 0.03~0.06 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 定量限在 0.10~0.20 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。本研究建立的检测方法能满足定量要求, 且检出限、定量限均低于 WU 等^[22]建立的方法。

2.6.2 精密度和准确度

称取 5 g 未受污染的海洋沉积物样品共 18 份, 通过单加标形式向沉积物中加入适量标准储备溶液, 使目标物加标水平分别为 1 倍、3 倍、10 倍定量限, 每种加标水平各做 6 份平行样, 按 1.3.1 节进行萃取前处理, 按 1.3.4 节进行提取液净化, 在 1.4 节的仪器条件下分别进行测定, 测定结果见表 3。由

表 3 可知, 样品的加标回收率为 83.5%~115.0%, 相对标准偏差为 3.43%~9.77%。可见, 该方法稳定、可靠、具有良好的准确度和精密度, 能满足对环境样品中 CZ 及 PHCZs 的精准定量需求。

2.7 实际样品检测

采用本研究构建方法对舟山近岸海域 5 个采样点的实际沉积物样品进行 CZ 及 PHCZs 检测。结果显示, CZ 及 PHCZs 在舟山近岸海域 5 个沉积物样品中均有检出(见表 4), 其中 3,6-CCZ 含量普遍较高, 说明本方法适用于实际海洋沉积物中 CZ 及 PHCZs 的检测。

表 3 污染沉积物中 CZ 及 PHCZs 的加标回收率和相对标准偏差 ($n=6$)
Table 3 Recoveries and relative standard deviations of CZ and PHCZs in polluted sediments

目标物	加标水平/ $(\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1})$	回收率/%	相对标准偏差/%
CZ	0.10	89.0~110.5	9.55
	0.30	89.8~103.7	6.17
	1.00	95.9~106.7	4.17
3-CCZ	0.10	89.0~109.5	9.77
	0.30	88.4~113.6	9.31
	1.00	95.9~108.3	4.74
3-BCZ	0.10	90.5~115.0	9.31
	0.30	89.3~106.7	6.31
	1.00	95.9~105.0	3.43
3,6-CCZ	0.10	87.5~109.5	9.20
	0.30	89.3~103.5	5.82
	1.00	90.3~106.0	5.92
CCZ-1368	0.20	91.0~114.5	9.62
	0.60	93.5~110.2	6.08
	2.00	94.7~109.8	6.05
1-B-3,6-CCZ	0.20	84.5~101.0	7.01
	0.60	83.5~102.3	7.92
	2.00	89.3~102.2	5.28
3,6-BCZ	0.20	86.0~106.5	8.32
	0.60	85.6~101.6	6.87
	2.00	84.0~102.0	7.43
2,7-BCZ	0.20	84.5~106.0	8.83
	0.60	86.1~109.6	9.68
	2.00	89.7~105.5	6.19
BCZ-1368	0.20	86.0~105.5	7.20
	0.60	80.9~100.2	9.01
	2.00	90.0~102.7	4.64

表 4 舟山近岸海域表层沉积物中 CZ 及 PHCZs 检测结果¹⁾
Table 4 Mass concentration of CZ and PHCZs in inshore surface sediments of Zhoushan $\mu\text{g}/\text{kg}$

目标物	样品 1	样品 2	样品 3	样品 4	样品 5
CZ	0.23	0.68	1.79	0.61	1.21
3-CCZ	0.41	0.79	1.38	0.84	1.29
3-BCZ	ND	ND	0.61	0.24	0.27
3,6-CCZ	17.24	28.62	80.22	36.90	37.11
CCZ-1368	ND	0.23	0.69	0.24	0.30
1-B-3,6-CCZ	ND	0.65	3.16	0.96	0.86
3,6-BCZ	ND	ND	22.00	3.12	0.31
2,7-BCZ	1.17	1.88	19.58	2.67	3.10
BCZ-1368	0.56	0.68	0.36	0.78	0.95

注: ¹⁾均以单位干质量沉积物中的质量浓度计,“ND”表示未检出。

3 结 论

本研究建立了一种基于加速溶剂萃取—渗透凝胶色谱净化对海洋沉积物样品进行前处理,应用 GC—MS/MS 同时检测海洋沉积物中 CZ 及主要

PHCZs 的分析方法。该方法自动化程度高、灵敏度高、定性定量分析准确,满足对海洋沉积物中多种 PHCZs 的痕量检测要求。应用该方法对舟山近岸海域 5 个采样点表层沉积物进行实际检测,首次报道了舟山近岸海域沉积物中 PHCZs 检出情况,可

为海洋环境检测、海洋食品安全和 PHCZs 污染来源研究提供参考。

参考文献:

- [1] 林坤德,陈艳秋,袁东星.新型污染物卤代咔唑的环境行为及生态毒理效应[J].环境科学,2016,37(4):1576-1583.
- [2] 朱惠惠.胶州湾湿地及入海污水卤代咔唑的污染特征及环境风险评估[D].青岛:青岛大学,2020.
- [3] MUMBO J, HENKELMANN B, ABDELAZIZ A, et al. Persistence and dioxin-like toxicity of carbazole and chlorocarbazoles in soil[J]. Environmental Science & Pollution Research, 2015, 22:1344-1356.
- [4] ZHENG J S, RICHARDSON B J, SHOUMING O, et al. Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) in marine environment of China[J]. Chinese Journal of Oceanology and Limnology, 2004, 22(2):136-145.
- [5] JI C Y, SHEN C, ZHOU Y X, et al. AhR agonist activity confirmation of polyhalogenated carbazoles (PHCZs) using an integration of in vitro, in vivo, and in silico models[J]. Environmental Science & Technology, 2019, 53(24):14716-14723.
- [6] JI C Y, YAN L, CHEN Y C, et al. Evaluation of the developmental toxicity of 2,7-dibromocarbazole to zebrafish based on transcriptomics assay[J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 368:514-522.
- [7] 刘堃燕.多卤代咔唑和溴代阻燃剂在加利福尼亚地区港海豹 (*Phoca vitulina*) 中的污染特征[D].广州:暨南大学,2019.
- [8] WU Y, TAN H L, SUTTON R, et al. From sediment to top predators: broad exposure of polyhalogenated carbazoles in San Francisco Bay (U.S.A.)[J]. Environmental Science & Technology, 2017, 51(4):2038-2046.
- [9] FANG M L, GUO J H, CHEN D, et al. Halogenated carbazoles induce cardiotoxicity in developing zebrafish (*Danio rerio*) embryos[J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2016, 35(10):2523-2529.
- [10] 彭露.中国近海海域沉积物中卤代咔唑的时空分布[D].厦门:厦门大学,2020.
- [11] QIU Y, LIU K Y, ZHOU S S, et al. Polyhalogenated carbazoles in surface sediment from sanmen Bay, east China Sea: spatial distribution and congener profile[J]. Bulletin of Environment Contamination Toxicology, 2019, 103(1):41-47.
- [12] WU Y, TAN H L, ZHOU C L, et al. Bioaccumulation and spatiotemporal trends of polyhalogenated carbazoles in Great Lakes fish from 2004 to 2016[J]. Environmental Science & Technology, 2018, 52(8):4536-4545.
- [13] PENA ABAURREA M, JOBST K J, RUFFOLO R, et al. Identification of potential novel bioaccumulative and persistent chemicals in sediments from Ontario (Canada) using scripting approaches with GC/GC-TOF MS analysis[J]. Environmental Science & Technology, 2014, 48(16):9591-9599.
- [14] TAO W, ZHOU Z, SHEN L, et al. Determination of polyhalogenated carbazoles in soil using gas chromatography-triple quadrupole tandem mass spectrometry[J]. Science of the Total Environment, 2020, 710:135524.
- [15] CHEN W L, XIE Z Y, WOLSCHKE H, et al. Quantitative determination of ultra-trace carbazoles in sediments in the

coastal environment[J]. Chemosphere, 2016, 150:586-595.

- [16] ZHOU W, HUANG X, LIN K. Analysis of polyhalogenated carbazoles in sediment using liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Ecotoxicology Environmental Safety, 2019, 170:148-155.
- [17] 周珊珊,楼晓峰.环境中多卤代咔唑的赋存及分析方法研究进展[J].浙江工业大学学报,2022,50(4):449-456.
- [18] ZHU L Y, HITES R A. Identification of brominated carbazoles in sediment cores from Lake Michigan[J]. Environmental Science & Technology, 2005, 39(24):9446-9451.
- [19] ZHOU Y, ZHU G, LI M, et al. Method development for analyzing ultratrace polyhalogenated carbazoles in soil and sediment[J]. Ecotoxicology Environmental Safety, 2019, 182:109470.
- [20] GRIGORIADOU A, SCHWARZBAUER J. Non-target screening of organic contaminants in sediments from the industrial coastal area of Kavala City (NE Greece)[J]. Water, Air, & Soil Pollution, 2011, 214:623-643.
- [21] 徐鸿雁.海洋环境中新型卤代有机污染物的高通量分析方法研究及应用[D].青岛:青岛大学,2021.
- [22] WU Y, QIU Y, TAN H, et al. Polyhalogenated carbazoles in sediments from Lake Tai (China): distribution, congener composition, and toxic equivalent evaluation[J]. Environment Pollution, 2017, 220:142-149.

编辑:丁 怀 (收稿日期:2022-10-08)

(上接第 809 页)

- [19] 许卓,刘剑,朱光灿.国外典型水环境综合整治案例分析与启示[J].环境科技,2008,21(增刊2):71-74.
- [20] PLUM N, SCHULTE WÜLWER LEIDIG A. From a sewer into a living river: the river between Sandoz and Salmon[J]. Hydrobiologia, 2014, 729:95-106.
- [21] WIERIKS K, SCHULTE WÜLWER LEIDIG A. Integrated water management for the Rhine river basin, from pollution prevention to ecosystem improvement[J]. Natural Resources Forum, 1997, 21(2):147-156.
- [22] 张筑元,吴传庆,冉涛,等.湖泊富营养化遥感监测研究进展[J].中国环境监测,2008,24(4):24-27.
- [23] 张军毅,陆敏,叶凉,等.夏季梅梁湖蓝藻密度和叶绿素的时空分布特征[J].长江流域资源与环境,2010,19(增刊1):97-100.
- [24] 杨漪帆,朱永青,林卫青.淀山湖蓝藻水华及其控制因子的模型研究[J].环境污染与防治,2009,31(6):58-63.
- [25] 王芳.太湖主体湖区对梅梁湖湾藻类影响量化研究[J].长江流域资源与环境,2008,17(2):275-279.
- [26] 杨柳燕,杨欣妍,任丽曼,等.太湖蓝藻水华暴发机制与控制对策[J].湖泊科学,2019,31(1):18-27.
- [27] HOLMEDAL L E, UTNES T. Physical-biological interactions and their effect on phytoplankton blooms[J]. Journal of Marine Research, 2006, 64(1):97-122.
- [28] 王铭玮,徐启新,车越,等.淀山湖蓝藻水华暴发的气象水文因素探讨[J].华东师范大学学报(自然科学版),2011(1):21-31.
- [29] 施维荣.《欧盟水框架指令》简介及对中国水资源综合管理的借鉴[J].污染防治技术,2010,23(6):41-45.

编辑:陈锡超 (收稿日期:2022-02-18)