

季铵盐类化合物环境研究进展*

向 垒 孙腾飞 莫测辉** 李彦文 蔡全英 李 慧

(暨南大学环境学院 广东省环境污染控制与修复材料工程中心 广州 510632)

摘 要 季铵盐类化合物(quaternary ammonium compounds, QACs) 是一类广泛使用的阳离子表面活性剂, 在环境介质(水、沉积物、污泥等)中普遍存在, 尤其在污泥/沉积物中其浓度可达数百甚至上千 mg/kg 水平。QACs 具有高表面活性和中/高毒性, 低浓度下即对鱼类、藻类、细菌和无脊椎动物等产生毒害作用, 并显著影响与其共存污染物的迁移性和生物有效性, 其环境问题已经引起发达国家广泛关注, 但在我国研究尚未成熟。因此, 本文综述了 QACs 在环境介质中的来源、分析方法、污染现状、环境行为及毒性效应, 并讨论了目前研究存在的问题, 以期为我国开展 QACs 环境问题的研究提供参考。

关键词 季铵盐类化合物 环境问题 分析方法 毒性效应

中图分类号: TQ423 文献标识码: A 文章编号: 1005-281X(2016)05-0727-10

Related Environmental Problems and Research Progresses of Quaternary Ammonium Compounds (QACs)*

Xiang Lei Sun Teng-Fei Mo Ce-Hui** Li Yan-Wen Cai Quan-Ying Li Hui

(Guangdong Provincial Engineering Research Center for Environment Pollution Control and Remediation Materials, School of Environment, Jinan University, Guangzhou 510632, China)

Abstract Quaternary ammonium compounds (QACs) used as cationic surfactants have been ubiquitously detected in water, sediment, sludge, etc. QACs residue can be examined highly at several hundreds or even thousands of mg/kg (dry weight, dw) in sludge particularly. Because of their high surface activity and moderate-high toxicity, QACs can cause toxic effects on fish, algae, bacteria, daphnids, etc. at relatively low concentrations. Furthermore, QACs significantly influence the bioavailability and mobility of the other coexisting pollutants in environment. The environmental problems of QACs have attracted a great attention in developed countries, however, little literature is available in China. Therefore, this paper reviews the pollution source, analytical methods, pollution status, fates and toxic effects of QACs in environment. The currently existing problems and trends are also discussed. We hope that this review will provide valuable reference for the environmental researches on QACs in China.

Key words quaternary ammonium compounds (QACs); environmental problems; analytical methods; toxic effects

Contents

1 Introduction

2 Sources of QACs in environment

3 Analytical methods

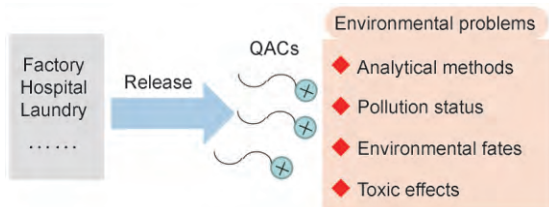
收稿: 2015 年 11 月, 收修改稿: 2015 年 12 月, 网络出版: 2016 年 5 月 15 日

* 国家自然科学基金项目(No. U1501233 #1301337)资助

The work was supported by the National Natural Science Foundation of China (No. U1501233 #1301337).

** Corresponding author e-mail: tchmo@jnu.edu.cn

- 3.1 Sample extraction and purification
- 3.2 Sample analysis
- 4 Pollution status and fates of QACs in environment
 - 4.1 QACs in water
 - 4.2 QACs in sewage sludge and sediment
 - 4.3 QACs in soil and agricultural crops
 - 4.4 Fates of QACs in environment
- 5 Toxicity of QACs
- 6 Conclusion and outlook



1 引言

季铵盐类化合物 (quaternary ammonium compounds, QACs) 是一类被广泛使用的阳离子表面活性剂 (通常为白色粉末), 由铵根基团的氢原子被烷烃或芳烃基取代而形成, 通式为 $(R_4N^+) X^-$, 其中 R 为烷基或苯基, X^- 为卤素离子如 Cl^- 、 Br^- 等^[1,2]。QACs 的性质由其取代 R 基的结构和性质决定, 主要可分为 4 类, 即烷基三甲基铵盐 (alkyltrimethylammonium compounds, ATMACs)、二烷基二甲基铵盐 (dialkyldimethylammonium compounds, DADMACs)、苯基烷基二甲基铵盐 (benzylalkyldimethylammonium compounds, BACs) 和杂环铵盐化合物 (heterocyclic ammonium compounds, HACs)^[3-5], 见图 1。一般而言, QACs 取代 R 基所含碳链越长, 则其水溶性和极性越弱, 非极性越强; 含相同长度烷基链时, 不含苯基 QACs 的极性比含苯基 QACs 更强^[3,5]。

由于具有良好的表面活性和杀菌效果, QACs 作为洗涤剂、纺织物软化剂、界面转化活性剂、矿物浮选剂、杀菌剂以及个人护理品中的防护和抗静电成分等被广泛应用于工业、农业、食品业以及医护行业^[6-10], 其中 ATMACs (主要产品为十六烷基、十八烷基三甲基卤素胺)、DADMACs (主要产品为双十二烷基、双十六烷基、双十八烷基二甲基卤素胺) 以及 BACs (主要产品为苯基十二烷基卤素胺) 使用最为广泛^[3,4], 使用历史超过 60 年, 目前年消费量超过 50 万吨, 且仍逐年递增^[11]。大规模的生产使用, 导致 QACs 不可避免地进入环境。QACs 在工业废水^[2,12,13]、污水厂出水^[12,14,15]、市政污泥^[4,12,16]、

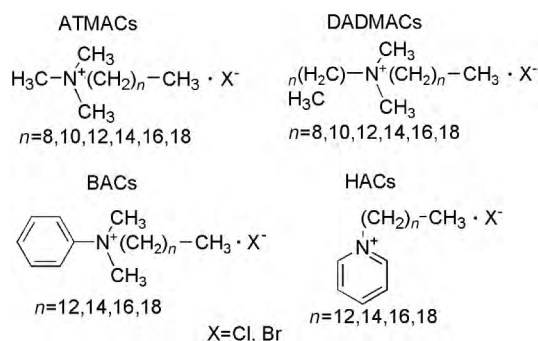


图 1 季铵盐类化合物分子结构图

Fig. 1 Molecular structure of quaternary ammonium compounds (QACs)

地表水^[14,15,17]、河口沉积物^[10,18,19]以及土壤^[1,20]中被大量检出,尤其在污泥和沉积物介质中, QACs 含量可达数百甚至上千 $mg/kg(dw)$ 水平, 远高于与其共存的有机污染物如多环芳烃 (PAHs)、多氯联苯 (PCBs) 等的含量^[10]。

QACs 在环境中不易降解^[21,22], 尤其在厌氧条件 (如污泥、沉积物等) 下可稳定存在^[3,23], 并显著影响共存有机污染物的迁移性和生物有效性^[24-26]。同时, QACs 为中/高毒化合物, 在低浓度甚至环境浓度下即可对细菌、原生动物、虾类等造成严重毒害^[11,27,28]。更令人担忧的是, 由于部分微生物的抗生素抗性基因与 QACs 抗性基因位于同一整合子 (一种运动性 DNA 分子, 可捕获和整合外源基因, 并能将多重抗性基因在细菌中水平传播), 大量使用 QACs 会促进耐药菌增长, 加剧病菌抗药性问题, 严重威胁人类健康^[29,30]。鉴于 QACs 在环境中被大量检出且会造成严重的负面效应, 其环境问题已引起发达国家的广泛关注, 近年来 *Environ. Sci. Technol.* 和 *Anal. Chem.* 等国际著名杂志发表了不少文章探讨 QACs 在环境中的分析方法、污染特征及环境行为等^[4,9,10,13,30], 而我国关于这些方面的研究还比较薄弱。为此, 本文综述了 QACs 环境问题的研究进展, 包括其环境来源、分析方法、污染现状、环境行为和毒性效应, 并讨论了目前研究中存在的问题, 以期为我国 QACs 环境问题的研究提供参考。

2 环境中 QACs 的来源

QACs 为人工合成化合物, 天然环境中不存在这种物质^[5]。因此, 环境中的 QACs 均来源于人为排放, 各行业使用含 QACs 成分的产品如纺织物软化剂、消毒剂、洗涤剂等是其环境污染的主要来

源^[9,19,31]。其中,医院废水和洗衣店废水中 QACs 含量较高,可达到 mg/L 水平^[12,18,32],比地表水浓度高 2~3 个数量级。进入市政管网系统的 QACs 被输送至污水处理厂。在好氧条件下,ATMACs 和 BACs 能被活性污泥有效去除(去除率 >90%)^[22],但在厌氧条件下,二者去除效率不高^[3,31,33,34],这与其在污泥表面的强吸附作用及在该条件下生物可利用性较差有关^[3]。与之相比,DADMACs 和 HACs 的生化降解效率更差,即使在好氧条件,也仅有 20% 左右能被降解去除,而在厌氧条件下几乎不发生降解,大部分(70% 左右)赋存于剩余污泥中^[3,22],浓度高达数百甚至数千 mg/kg^[4,35]。因此,污水厂也是环境中 QACs 的重要来源。一方面,未被有效去除的 QACs 随污水厂出水进入地表水环境^[12,32],造成地表水以及河口、海洋沉积物 QACs 污染^[10,19];另一方面,剩余污泥农用化过程导致大量 QACs 进入土壤-作物系统,并造成污染^[3,20]。对于土壤而言,施用含 QACs 的灌溉水也是造成其污染的重要原因。笔者研究表明,我国南方某矿区周边土壤 QACs 污染主要来源于灌溉水^[1]。QACs 为阳离子化合物,进入土壤后,可被农作物吸收积累^[36],进而影响农产品质量安全。然而,目前关于 QACs 的研究主要集中于水环境,涉及污染特征、环境行为及生态毒性等,关于 QACs 在土壤环境中的研究工作相对滞后,尤其缺乏其在土壤-作物系统环境行为、富集效应、健康风险等方面的研究。

3 分析方法

3.1 样品萃取和净化

环境样品的基质成分较为复杂,且 QACs 同系物较多,在环境中主要为痕量或微量水平。因此,为准确、高效测定环境样品中 QACs 的含量,上机检测前应采取必要的萃取和净化措施。

水样中 QACs 的萃取方法主要为液液萃取(LLE)和固相萃取(SPE)。LLE 法稳定性好、准确度高,是测定水中 QACs 的经典方法^[2,12,39]。由于 QACs 带正电,可溶于水,且能与阴离子表面活性剂形成疏水离子对化合物^[4],因此采用 LLE 法萃取时,需用极性较大且不溶水的有机溶剂(以 CHCl₃ 最为常用)作为萃取剂,并添加盐酸以增强其极性,添加阴离子表面活性剂(如直链烷基苯磺酸 LAS)与 QACs 形成疏水离子对化合物,添加盐(如 NaCl 等)以产生盐析效应,从而有效提高 QACs 的萃取回收率^[2,12]。前人采用 LLE 法萃取环境水样(地表

水、污水厂进/出水及生产/生活废水)中 ATMACs(碳链长度为 C12~16)、DADMACs(C10~18)、BACs(C12~18)的回收率为 80%~99%^[12]。然而 LLE 法存在有机溶剂使用量大、人工操作复杂、耗时间等缺陷^[6,38]。SPE 法基于液固-萃取和柱-液相萃取理论,采用合适的固相吸附剂(如十八烷基-二氧化硅、SDS 半胶团-氧化铝、改性聚苯乙烯-二乙烯基苯、C18 小柱等)^[6]对 QACs(主要为 BACs(C12~18)化合物)进行选择性的吸附,之后采用混合溶剂(如去离子水/乙腈混合剂等)去除干扰物质,再采用强极性溶剂(如酸化甲醇、甲酸铵缓冲溶液等)将目标化合物洗脱、富集。SPE 法萃取效率较高(71%~105%),耗时短,溶剂使用量少,且可同时完成萃取和净化过程,是一种高效可靠的萃取方法^[6,38,39]。

沉积物/污泥中 QACs 的萃取剂以强极性有机溶剂为主(如酸性甲醇、乙腈/水混合溶剂等),萃取方法主要包括索氏萃取(SE)^[16]、超声萃取(UAE)^[4,9,35]和加速溶剂萃取(ASE)^[19]。SE 法是环境中微量有机污染物固-液萃取的经典方法,其准确度高、精密度好。前人采用 SE 法萃取沉积物/污泥中 ATMACs(C12~16)、DADMACs(C10~18)、BACs(C12~18)的回收率为 67%~95%,标准偏差(RSD)低于 16%^[16]。然而,SE 法耗时长(16~24 h),溶剂使用量大(需数百毫升),已逐步为其他方法所替代^[35]。UAE 法提取效率高,用时短(1 h 内),溶剂使用量少(数十毫升),已被美国环保局等国际权威机构认可推荐^[35]。采用 UAE 法萃取沉积物/污泥中 ATMACs(C10~22)、DADMACs(C8~20)、BACs(C8~18)的回收率和精密度分别为 78%~105%和 4%~19%^[4]。但 UAE 法也存在一些不足,包括操作步骤较多、自动化程度不高等^[19]。ASE 法是在高温(50~200℃)、高压(10 000~20 000 kPa)条件下萃取固体和半固体的方法,该方法具有耗时短(5~10 min)、自动化程度高、有机溶剂使用少(数十毫升)、目标污染物损失少等优点^[19]。目前 ASE 法主要用于萃取 BACs(C12~16)化合物,其回收率可达 95%~103%,标准偏差(RSD)低于 12%^[19]。另外,有研究报道了浊点萃取(ACPE)污泥中 BACs 的方法,其回收率可达 91%~100%^[40],但由于萃取浊点不易掌握,该方法难以推广应用。

与水样不同,为除去复杂基质影响,沉积物/污泥(QACs)萃取后,还需净化处理。净化方式包括氯

仿再萃取^[19,35]、氯仿再萃取 + 阴离子交换树脂净化^[4]等。氯仿再萃取可有效去除无机盐及水溶性有机质的干扰^[4]。Li 等使用 UAE 法萃取沉积物 QACs 后,采用氯仿再萃取方式净化,QACs 的回收率达 87% ,RSD < 10%^[18]。阳离子化合物 QACs 可与阴离子表面活性剂形成疏水离子对化合物以提高萃取效率^[12]。Ruan 等萃取沉积物/污泥中 QACs 后,加入阴离子表面活性剂(十八烷基苯磺酸),使之与 QACs 形成疏水离子对,再采用氯仿萃取,之后通过阴离子交换树脂(AG1-X2)净化,获得了较好萃取净化效果(回收率 78% ~ 105% ,RSD < 20%)^[4]。

相对于沉积物/污泥,有关土壤、植物样品中 QACs 分析方法的研究鲜见报道^[1,36,41]。笔者以酸化甲醇为萃取剂,以 UAE 法萃取,以氧化铝柱净化,分别建立了测定土壤和蔬菜中 3 种典型季铵盐类化合物(ATMAC(C12)、ATMAC(C16)和 DADMAC(C12))的分析方法,3 种目标化合物在土壤及蔬菜中的回收率和精密度分别为 74% ~ 113%、RSD < 12.9(土壤)及 70.5% ~ 108%、RSD < 18.0(蔬菜)^[1,36]。另外,有学者以水-甲醇混合溶液作为萃取剂,以弱阳离子交换柱进行固相萃取,建立了苹果、菠菜和水稻中 5 种 QACs(ATMAC(C12)、BAC(C12)、BAC(C14)、BAC(C16)、DADMAC(C12))的分析方法,其回收率为 76.8% ~ 102.5% ,RSD 为 1.09% ~ 8.33%^[41]。

3.2 样品测定

QACs 的测定方法可分为光度计法、色谱法和色谱-质谱联用法。由于大部分 QACs(除 BACs 外)不含显色基团,采用光度计法进行测定时,需要加入阴离子染料或显色剂与之形成复合物,才能达到测试要求^[14,42,43]。光度计法上机操作简单、快速,但灵敏度低,QACs 的检测限(LOD)通常在 0.2 mg/L 以上,且选择性也较差,只能测定 QACs 总量^[2,13,14],因此该方法仅适用于大批量、高浓度 QACs 样品的初步测定。色谱法主要指液相色谱法,可有效分离 QACs 各单体化合物,但除 BACs 外,其他 QACs 化合物几乎没有紫外或荧光响应,难以采用紫外或荧光检测器进行定量分析^[2,14,44];同时色谱法难以进行定性分析,QACs 测定时易受环境基质影响^[1,3]。色谱-质谱联用法(气相色谱-质谱联用法 GC-MS、液相色谱-质谱联用法(HPLC-MS))灵敏度高,对 QACs 检出限(LOD)可达 ng/L ~ μg/L(水样)^[6,12,13]或 μg/kg(沉积物/污泥、土壤)^[1,10,19],且选择性好,可有效分离测定各 QACs

单体化合物,已成为近年来环境中痕量 QACs 分析的主流方法^[3,12-14]。由于耗费有机溶剂少,且分析成本相对较低,气相色谱-质谱联用法(GC-MS)测定 QACs 受到一些学者青睐^[1,2,13,14]。Ding 等以 GC-MS 法测定水(市政污水、河水等)中 BACs(C12 ~ 18)和 ATMAs(C12 ~ 18),LOD 为 0.01 ~ 0.1 μg/L^[13,14]。笔者分别建立了 GC-MS 法测定土壤和蔬菜中 3 种典型 QACs 的分析方法,其 LOD 为 1.2 ~ 4.5 μg/kg(土壤,dw)和 0.7 ~ 6.0 μg/kg(蔬菜,dw)^[1,36]。尽管 GC-MS 法具有较高的分离度和灵敏度,但测定时需将 QACs 转化为对应的叔铵化合物,且该方法不能分析难以气化的长碳链 ATMAs 和长碳链 DADMACs^[3,13]。因此 GC-MS 法主要适用于较短碳链 ATMAs(C12 ~ 18)、DADMACs(C12 ~ 18)及 BACs 化合物的测定。与 GC-MS 法相比,液相色谱-质谱联用法(HPLC-MS)尽管分析成本相对较高,但可测定各种 QACs,且无需转化,选择性和灵敏度较高,是目前分析环境介质中(水、沉积物/污泥等)痕量 QACs 最为成熟、可靠的方法^[12,16]。Martínez-Carballo 等分别建立了 HPLC-MS 测定水样及污泥/沉积物中 QACs 的分析方法,其定量限(LOQ)为 4 ~ 19 ng/L(水)及 0.6 ~ 3 μg/kg(污泥/沉积物)^[12,16]。最近,有研究报道了高效液相色谱-时间飞行质谱法(HPLC-TOF-MS)测定环境样品(沉积物/污泥)中 QACs 的分析方法,该方法既可高效测定样品中的目标 QACs 化合物,还可鉴别、测定样品中的非目标化合物^[4,9]。Lara-Martín 等采用 HPLC-TOF-MS 技术首次发现了沉积物中的 ATMAs(C22)化合物^[9]。Ruan 等则采用 HPLC-TOF-MS 技术首次测定了市政污泥中的长碳链对称 DADMAC(双碳链长度均为 20,C20:20)化合物及非对称 DADMACs(C14:18 或 C18:20)化合物^[4]。需要说明的是 DADMAC(C14:18)和 DADMAC(C18:20)并不是化工生产的目标产物,其可能是对称 DADMACs 生产过程的副产物^[4,45]。

4 QACs 环境污染现状与环境行为

4.1 水中 QACs 污染现状

工/商业废水、污水厂进/出水以及地表水中普遍能检出 QACs^[2,12,38,46]。工/商业废水中 QACs 含量通常较高,可达数百甚至上千 μg/L^[38,46]。不同地区、行业和来源废水中,QACs 污染物的组分和浓度水平差异明显。我国南方某矿区选矿废水中 QACs 含量高达 5020 μg/L,以 DADMAC(C12)为

主,这与其作为起泡剂广泛应用于选矿过程有关^[2]。台湾典型工业园废水中 QACs 含量为 30.1 ~ 112.8 $\mu\text{g/L}$ 以 BAC(C18) 含量最高(22 ~ 100 $\mu\text{g/L}$)^[13,14]。澳大利亚奶制品厂和造纸厂废水中 QACs 含量为 2.1 ~ 25.0 $\mu\text{g/L}$ 其中 BAC(C12) 检出量最高(2.9 ~ 20 $\mu\text{g/L}$)^[12]。商业废水中,洗衣店废水 QACs 含量最高,可达数千 $\mu\text{g/L}$ 。澳大利亚洗衣店废水中 QACs 含量在 319.9 ~ 2928.1 $\mu\text{g/L}$ 之间,以 BAC(C12)、BAC(C10) 和 DADMAC(C10) 为主,其含量分别为 160 ~ 2100、63 ~ 620 和 44 ~ 87 $\mu\text{g/L}$ 。其他商业废水中 QACs 含量相对较低,如澳大利亚健身中心和游泳馆废水中 QACs 的含量为 0.2 ~ 79.3 $\mu\text{g/L}$ 但也以 BAC(C12) 和 DDAC(C10) 为主,这与二者广泛作为洗涤和消毒产品的活性成分有关^[12,32]。由于含 QACs 消毒剂和杀菌剂的广泛使用,医院废水中 QACs 含量也较高。奥地利、比利时、荷兰等欧洲国家医院废水中, QACs 含量可高达 6000 $\mu\text{g/L}$ ^[47]。澳大利亚医院废水中 QACs 含量也较高,高达 1659.8 ~ 4139.2 $\mu\text{g/L}$,以 BAC(C12) 和 DDAC(C10) 为主^[12,32]。但也有例外情况,如我国武汉地区医院废水中 QACs 含量仅为 1.3 ~ 3.7 $\mu\text{g/L}$ 这可能与当地医院主要使用非 QACs 洗涤和消毒产品有关^[46]。生活废水中也能检出 QACs 化合物,但远低于工/商业及医院废水中的含量,仅能达到数十 $\mu\text{g/L}$ 水平^[12~14]。

工/商业、医院及生活废水大多排入污水处理厂^[3,12]。污水厂进水 QACs 含量通常为数十至数百 $\mu\text{g/L}$,低于工/商业废水^[12]。美国污水厂进水中 QACs 含量可达 700 ~ 2400 $\mu\text{g/L}$ ^[12,48]。澳大利亚污水处理厂进水中 QACs 含量为 59.9 ~ 290.6 $\mu\text{g/L}$,以 BAC(C12)、BAC(C14) 和 DADMAC(C10) 为主。值得注意的是,经过滤后,污水厂进水 QACs 含量显著减少,减少率达 30% ~ 50%,说明颗粒吸附态是 QACs 进入污水厂的重要形式^[11,12,32]。进入污水厂后,ATMACs 和 BACs 可被活性污泥法(好氧降解)有效去除(去除率达 90% 以上),而 DADMACs、HACs 生化降解效率较差,主要吸附于剩余污泥中(70% 左右)^[3,22]。因此,与污水厂进水相比,污水厂出水中 QACs 浓度大幅下降,降幅达 90% 左右,主要在几 ~ 数十 $\mu\text{g/L}$ 水平^[11,49]。美国污水厂出水中 QACs 为 30 ~ 270 $\mu\text{g/L}$ ^[38,47],澳大利亚污水厂出水中 QACs 为 0.7 ~ 3.3 $\mu\text{g/L}$ ^[12,33],我国武汉污水厂出水中 QACs 为 4.9 $\mu\text{g/L}$ ^[46]。

由于含正离子铵根头($-\text{N}^+$)且带有长碳

链 QACs 极易吸附于沉积物中^[31,50],因此其随污水厂出水进入地表水后,浓度进一步降低,在几个 $\mu\text{g/L}$ 污染水平^[12,14,16]。在澳大利亚地表水中普遍检出 QACs 化合物,但浓度低于 1.9 $\mu\text{g/L}$,以 DADMAC(C10)、BAC(C12) 和 BAC(C14) 为主^[12]。美国蓝河、印第安小溪中 QACs 浓度低于 2.4 $\mu\text{g/L}$,以 BAC(C14) 为主^[38]。与上述地表水相比,台湾地表水中 QACs 浓度较高,在 5.6 ~ 66.5 $\mu\text{g/L}$ 之间,以 BAC(C18) 检出量最高^[13,14]。与以污水厂出水为主要 QACs 来源的地表水相比,直接接纳生产废水或生活污水的地表水中 QACs 含量通常较高。我国南方某矿区周边地表水及长期接纳生活废水的人工湖水中, QACs 浓度分别为 630 ~ 1030 及 60 ~ 90 $\mu\text{g/L}$ ^[2],分别以 DADMAC(C12) 和 ATMAC(C16) 为主。波兰北部工业中心城市格但斯克周边地表水中 QACs 含量为 72.5 ~ 342.0 $\mu\text{g/L}$,以 BAC(C16) 检出量最高^[6]。尽管目前发达国家关于水中 QACs 污染的研究已有不少报道,但主要针对局部地区的生产/生活废水及污染厂进/出水,针对区域性或流域性地表水的系统报道尚不多见,且多数研究只涉及 QACs 中少数化合物。因此,亟待开展区域性、流域性地表水中 QACs 化合物污染特征与风险的研究。

4.2 污泥/沉积物中 QACs 污染现状

QACs 作为长碳链阳离子化合物,在厌氧条件下难以降解,易于吸附于带负电荷的颗粒物(如污泥、沉积物等)表面^[10,19,24]。因此,污水厂污泥及水体沉积物(河口/海洋)成为 QACs 重要的汇或储库,二者其浓度范围在数个 mg/kg(dw) ~ 上千 mg/kg(dw) 之间,不同地区、不同年代差异较大^[4,11,19]。上世纪 80、90 年代发达国家污泥中 QACs 含量高达 2000 ~ 9200 mg/kg(dw) ,以 DADMACs 为主^[10,18,51]。自从 1991 年自发淘汰以 DADMACs 为活性成分的织物软化剂产品,发达国家中污泥 QACs 含量大幅降低^[18,52]。例如,瑞士污泥中 DADMACs 含量由 3670 mg/kg (1991 年)逐步降低至 210 mg/kg (1994 年)^[53]。澳大利亚污泥中 QACs 含量也显著降低,2007 年时仅为 22 ~ 103 mg/kg ,以 BACs 为主要化合物^[18]。目前,我国仍大量使用含 DADMACs 的产品,DADMACs 成为城市污泥中 QACs 主要化合物。广州污泥 QACs 为 167 mg/kg(dw) ,其中 DADMACs、ATMACs、BACs 分别为 156.0、8.3 和 3.6 mg/kg(dw) ^[19]。与此相似,北京、天津、上海等城市污泥中 QACs 也以 DADMACs 为主(0.64 ~ 343 mg/kg ,平均 23.5 mg/kg(dw)),其次

为 ATMACs (0.38 ~ 294 mg/kg, 平均 16.0 mg/kg, dw), BACs 含量相对较低 (0.94 ~ 191 mg/kg, 平均 1.5 mg/kg, dw)^[4]。最近, 有研究者发现了污泥中存在不对称二烷基 DADMACs, 如 DADMAC (C14:18)、DADMAC (16:18)、DADMAC (C18:20) 等, 占总 DADMACs 的 40% 左右, 说明以往的研究可能低估了 DADMACs 的含量^[4]。值得注意的是, 目前尚未发现任何生产和使用不对称二烷基 DADMACs 的记录, 这可能与对称二烷基 DADMACs 生产过程中使用了不同碳链长度的动物源(如牛脂)或植物源(如椰子脂)脂肪酸有关^[4]。

沉积物中 QACs 主要来源于市政污水输入, 其 QACs 化合物组成及分布与市政污泥相当^[3, 19], 但含量显著低于后者。珠江河口沉积物中 DADMACs、ATMACs、BACs 含量分别为 0.16 ~ 7.7、0.017 ~ 2.0 和 0.05 ~ 1.5 mg/kg(dw), 低于其周边污水厂污泥的含量, 但其 QACs 化合物组成及分布与污水厂污泥相似^[19]。与我国相比, 发达国家河口沉积物中 QACs 较高, 但也以 DADMACs 为主要化合物, 这与其在厌氧条件下稳定存在有关。例如日本和比利时河口沉积物中主要检出 DADMACs, 含量分别为 6 ~ 69 和 11 ~ 67 mg/kg(dw)^[53]。美国哈德逊河口沉积物中 QACs 为 0.98 ~ 114 mg/kg(dw), 其中 DADMACs 达 0.6 ~ 110 mg/kg(dw)^[10, 35]。不同于上述地区, 澳大利亚河口沉积物中 QACs 以 BACs 为主 (0.008 ~ 7.7 mg/kg, dw), DADMACs (0.005 ~ 1.1 mg/kg, dw) 和 ATMACs (nd ~ 1.1 mg/kg, dw) 浓度较低^[18]。近年来, 由于二十二烷基三甲基胺盐 ATMAC (C22) 被广泛用作个人护理产品特别是护发产品的活性成分, 致使其在河口沉积物中被大量检出^[9, 54]。美国长岛海峡沉积物中 ATMAC (C22) 含量占总 ATMACs (0.4 ~ 6.8 mg/kg) 的 80% 左右, 且其含量以每 3.9 年翻倍的速度递增^[9]。

4.3 土壤-作物系统 QACs 污染现状

QACs 可通过污泥农用、污水灌溉以及施用以 QACs 为活性成分的农药、植物保护剂等方式进入土壤^[11, 24, 55], 但目前有关土壤中 QACs 浓度水平、污染特征及风险效应的研究却鲜见报道。我们的研究显示, 我国南方某矿区周边长期浇灌含 QACs 河水的农田土壤中, QACs 含量达 820 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 以 ATMAC (C12) 检出量最高^[1]。QACs 降解性差, 水剪性强, 易被农作物吸收积累, 并通过食物链威胁人类健康。Friedle 等在西班牙水果(橘子、芒果、葡

萄、柠檬等)和蔬菜(辣椒、芹菜)中均检出 QACs, 含量最高达 837 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (鲜重)^[56]。Arrebola-Liébanas 等在法国农场的橘子和黄瓜中普遍检出 QACs, 含量为 15 ~ 210 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (鲜重), 以 BACs 为主^[57]。我们在广州超市的蔬菜、菜心、空心菜、生菜、南瓜、黄瓜、茄子、土豆、白萝卜(除胡萝卜外)中普遍检出 QACs 化合物, 其含量为 1.6 ~ 13 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (鲜重), 以 ATMAC (C16) 为主^[36]。目前, 有关土壤-作物系统中 QACs 污染问题的研究还十分薄弱, 尤其缺乏在土壤-作物系统中 QACs 主要种类、含量水平、空间分布、污染来源、生物富集、品种差异、健康风险等问题的研究, 这些问题的探讨对于保障农产品质量安全有重要意义。

4.4 QACs 环境行为

QACs 的环境行为主要包括吸附/解吸、淋滤、降解等。作为长碳链(碳链数通常大于 10)阳离子化合物, QACs 易吸附于污泥/沉积物、黏土矿物(蒙脱石、高岭土等)以及土壤等带负电荷的疏水固相颗粒表面^[31, 50, 55, 58]。研究表明, 污水处理过程中大部分 QACs 吸附于污泥表面, 且在数小时内可达到吸附平衡^[31, 50]。QACs 在疏水固相颗粒表面的吸附机理涉及静电作用、疏水作用及分配作用等, 吸附过程通常可分为两阶段即快速吸附阶段(静电作用)和慢速吸附阶段(疏水作用等), 吸附等温线满足 Langmuir 模型(短碳链 QACs)或 Freundlich 模型(长碳链 QACs), 吸附作用强度与 QACs 的结构及固相颗粒的理化性质有关^[22, 50, 58, 59, 60]。就 QACs 结构而言, 不同类 QACs 吸附作用则呈现 DADMACs > BACs > ATMACs 的特征, 同类 QACs 吸附作用强度与其碳链长度成正比, 与临界胶束浓度(CMC)成反比^[3, 50]; 就固相颗粒理化性质而言, 其有机质含量、阳离子交换量及黏土矿物含量越高, 粒径越小, 对 QACs 的吸附作用越强, 反之亦然^[61-64]。目前, 关于 QACs 吸附/解吸行为的研究主要集中于污泥和沉积物, 涉及 QACs 土壤吸附/解吸行为的研究只有零星报道^[66]。我们通过批处理实验研究发现, ATMAC (C12) 为土壤中等吸附型污染物, ATMAC (C16) 和 DADMAC (C12) 为土壤易吸附型污染物, 但三者均为土壤难淋溶型化合物^[65]。

QACs 在好氧条件下可有效降解, 但在厌氧条件下其降解效率很低^[33, 34, 66-68]。目前已在好氧条件下中分离出一些可有效降解 QACs (ATMACs、DADMACs、BACs) 或以其为唯一碳源的微生物, 如

Pseudomonas fluorescens TN4^[67], *Pseudomonas putida* AATCC 12633^[69], *Aeromonas hydrophila* K^[70] 等。与吸附作用相似, QACs 的降解性能与其结构也密切相关, 总体呈现随碳链增加降解性能降低, 以及环状结构降解性能弱于非环状结构的特征^[5, 21, 69, 71]。每减少 1 条碳链, QACs 的降解速率可提高 5 倍^[72]。根据氧化作用及位点的不同, QACs 的降解主要包括 3 类途径(图 2)。途径 I, QACs 通过 α -氧化, 脱去与铵根相连的碳链即 $R-N^+$ 断键, 形成二甲基胺及醛, 二甲基胺逐步脱甲基氧化后形成铵根离子 (NH_4^+), 醛则最终氧化形成二氧化碳 (CO_2) 和水 (H_2O); 途径 II, QACs 通过 ω -氧化, 脱去与铵相连的碳链末端的乙基, 形成羧基-QACs 及乙酸, 羧基-QACs 脱去羧基后通过途径 I 逐步降解为 NH_4^+ 、 H_2O 和 CO_2 , 羧基和乙酸则通过 β -氧化降解为 CO_2 和 H_2O ; 途径 III, QACs 先通过去甲基作用即 N^+-CH_3 断键, 脱去与铵根相连的甲基, 再通过途径 I 完成降解^[49, 68, 70, 73](图 2)。QACs 脱去与铵根相连的碳链后, 其毒性大幅降低且降解性能大幅提高, 因此途径 I 通常为 QACs 降解的主要途径^[49, 69]。QACs 化合物中, BACs(含苯基 QACs) 的降解途径与其他化合物略有不同(图 2), 其通过 α -氧化或 ω -氧化脱去与铵根相连的碳链后, 并非先去除甲基, 而是先通过去苯基作用去除苯基, 再通过途径 I 降解, 这与苯基甲基季铵盐降解速率较低有关^[73]。

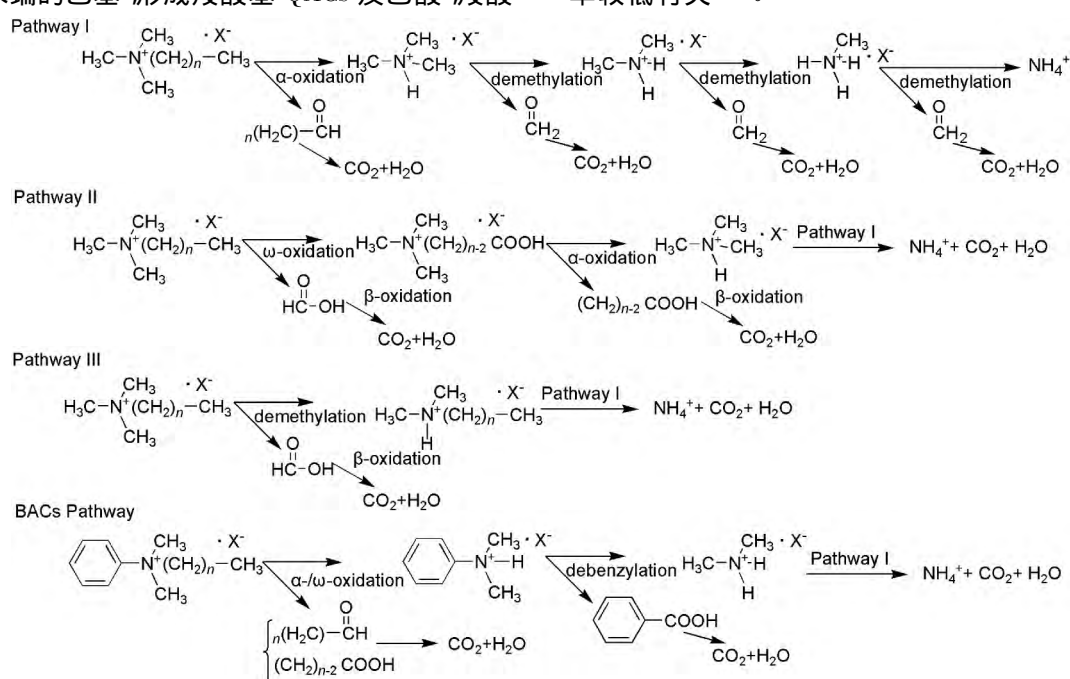


图 2 QACs 降解途径

Fig. 2 Degradation pathways of QACs

QACs 的吸附、降解行为显著影响其生物有效性和环境归宿^[73-75]。污水厌氧处理过程中, 吸附于厌氧菌的 QACs 可显著抑制硝化、反硝化过程及甲烷的生成, 并造成挥发性脂肪酸的积累和水中有机质去除效率的降低^[31]。污水好氧处理过程中, QACs 可吸附于活性污泥表面, 抑制其呼吸酶, 并降低其对氧的摄取和利用, 从而显著降低污水处理效率^[76]。湿地水处理系统中, QACs 可吸附于藻类表面, 并对其造成毒害作用, 从而显著抑制藻类对氮 (N)、磷 (P) 的去除^[77]。类似地, 吸附于土壤表面的 QACs 会显著抑制土壤中微生物脱氢酶及硝化作用^[55], 并在土壤生物(蚯蚓)中形成积累^[78]。QACs

降解中间产物对其生物有效性及环境归宿也有重要影响。ATMACs 降解产生的三甲基胺可在降解菌细胞内积累, 并抑制其进一步降解^[69]。BACs 的降解产物苯基甲基胺和苯胺也会导致其降解效率下降^[73]。需要指出的是, 目前关于 QACs 的研究主要集中在于水环境特别是污水处理过程, 关于土壤-作物系统中 QACs 的吸附动力学和热力学、降解特征、主要降解产物及影响因素的研究尚鲜见报道, 还需深入研究。

降解中间产物对其生物有效性及环境归宿也有重要影响。ATMACs 降解产生的三甲基胺可在降解菌细胞内积累, 并抑制其进一步降解^[69]。BACs 的降解产物苯基甲基胺和苯胺也会导致其降解效率下降^[73]。需要指出的是, 目前关于 QACs 的研究主要集中在于水环境特别是污水处理过程, 关于土壤-作物系统中 QACs 的吸附动力学和热力学、降解特征、主要降解产物及影响因素的研究尚鲜见报道, 还需深入研究。

5 QACs 毒性效应

关于 QACs 毒性效应的研究开始于上世纪七八

十年代,研究对象主要为哺乳动物如小鼠、大鼠、猪、狗、兔子等,暴露途径包括经口摄入、皮肤摄入和呼吸摄入,暴露时间通常在24 h内(即急性毒性实验),毒性终点有过敏反应、生长抑制、致死等^[5]。研究结果显示,QACs对哺乳动物相关毒性终点的 EC_{50} 值为250~1000 mg/kg(小鼠)、150~1000 mg/kg(大鼠)、150~300 mg/kg(猪)和500 mg/kg(狗、兔子)^[5],其毒性大于阴离子及非离子表面活性剂,主要来源于所携带的正离子($-N-^+$),并与其碳链长度呈反比,水溶性成正比^[5,79]。同时,这些研究还认为致敏反应是QACs的主要毒性效应,不会造成基因或突变毒性^[5]。然而,由于当时技术手段相对薄弱,实验设计规范性较差,所得数据并不能全面、客观反映QACs的毒性效应,如近年研究表明QACs可产生基因毒害^[3]。

随着相关理论技术的不断积累,学者们拓展了QACs毒性效应的研究对象,尤其对水生生物如藻类、水生细菌、鱼类、无脊椎动物等进行了深入研究,并探讨了QACs的长期毒性效应及构效效应等^[5,11,28,30]。QACs可吸附于藻类、细菌等微生物细胞表面,并通过其携带长碳链溶解细胞膜成分(磷脂双分子层及固醇类),导致细胞膜变性、解体,细胞内含物泄漏,并吸附于细胞蛋白质组分,从而对藻类、细菌等微生物产生毒害甚至致死效应^[5,80]。QACs的毒性具有明显的构效效应,碳链长度、碳链连接度、极化势、熵和最正氢原子净电荷是决定其毒性大小的关键因素^[11,28]。同时卤素离子和苯环也对QACs毒性有一定影响,总体上氯化(Cl^-)QACs毒性略强于溴化(Br^-)QACs^[28],苯基QACs(即BACs)毒性略强于非苯基QACs^[3,21]。水生生物对QACs均较为敏感,但存在物种间差异,总体上藻类(EC_{50} 为0.11~0.20 mg/L)^[11,32,81]和无脊椎动物(0.023~0.38 mg/L)^[21,32,82]对QACs的敏感性强于水生细菌(EC_{50} 为0.15~0.63 mg/L)^[21,32]及鱼类(EC_{50} 为0.60~40.53 mg/L)^[82]。值得注意的是,长期低浓度暴露QACs可造成动、植物基因毒性和生殖毒性^[84,85]。苯扎氯胺(BAC)和双十二烷基二甲基氯化铵(DDAC)在环境浓度即可造成哺乳动物和植物细胞的基因或突变毒性^[85]。Melin等发现大鼠长期低浓度暴露QACs会产生严重的生殖毒性^[84]。由于部分微生物的抗生素抗性基因与QACs抗性基因位于同一整合子^[29],环境微生物长期低浓度(亚致毒性剂量)暴露QACs会导致抗生素耐药菌选择性增长,加剧病菌抗药性问题,从而严重威胁人

类健康^[30]。Tandukar及Mc Cay等均发现长期亚致毒剂量暴露BACs会导致微生物群落多样性显著降低,抗生素抗性菌大量增长^[30,86]。

另外,QACs还可与其共存污染物(如多环芳烃和阴离子表面活性剂等)形成复合物,并显著改变二者的毒性效应^[25,81]。低浓度多环芳烃与QACs可对藻类产生协同毒性效应,而高浓度多环芳烃则与QACs产生拮抗毒性效应,这与高浓度下,藻类对二者的吸收积累存在竞争性抑制有关^[81,87]。阴离子表面活性剂与QACs共存时,二者的毒性效应也发生显著变化,且该变化与二者的浓度组成及结构特征相关^[88]。需要指出的是,目前有关QACs毒性效应的研究主要还集中于水生生物,关于陆生生物特别是植物的研究鲜见报道,关于其生态风险及健康风险评价的研究也鲜见报道,这些问题有待进一步研究探讨。

6 结论与展望

QACs作为广泛使用的人工合成的阳离子表面活性剂,在环境介质(水、污泥/沉积物、土壤)中被普遍检出,且浓度水平通常高于传统有机污染物如PCBs、PAHs等。QACs具有高表面活性,可强吸附于土壤、污泥/沉积物等表面,在厌氧条件下稳定存在,并显著影响其共存污染物的迁移性和生物有效性。QACs毒性较高,具有基因和生殖毒性,且在低浓度即可对水生生物(鱼类、藻类、细菌等)造成严重毒害作用。长期低浓度(亚致毒性剂量)暴露QACs后,可导致抗生素耐药菌选择性增长,加剧病菌抗药性问题,从而严重威胁人类健康。QACs的环境问题已引起发达国家广泛关注,在QACs的污染来源、分析方法、污染现状、环境行为和毒性效应等方面开展了系统研究,但以往研究主要集中于水环境或水生生物方面,关于土壤-作物系统的研究鲜见报道。QACs可通过污泥农用化及污水灌溉(含QACs)等方式大量进入农田土壤系统,并通过食物链威胁人类健康。因此,农田-作物系统中QACs污染问题,其主要种类、含量水平、空间分布、污染来源、生物富集、代谢降解、毒性效应、品种差异、健康风险及其影响因素等方面亟待开展深入系统研究。

参考文献

- [1] 向垒(Xiang L), 郑美洁(Zheng M J), 王雄科(Wang X K), 李彦文(Li Y W), 莫测辉(Mo C H), 蔡全英(Cai Q Y), 黄献培(Huang X P), 吴小莲(Wu X L), 赵海明(Zhao H M). 分析

- 化学 (Chinese Journal of Analytical Chemistry), 2014, 10: 1459.
- [2] 郑美洁 (Zheng M J), 向垒 (Xiang L), 李彦文 (Li Y W), 莫测辉 (Mo C H), 蔡全英 (Cai Q Y), 黄献培 (Huang X P), 吴小莲 (Wu X L), 赵海明 (Zhao H M). 分析化学 (Chinese Journal of Analytical Chemistry), 2014, 42(5): 735.
- [3] Zhang C, Cui F, Zeng G M, Jiang M, Yang Z Z, Yu Z G, Zhu M Y, Shen L Q. Sci. Total. Environ., 2015, 518/519 C: 352.
- [4] Ruan T, Song S J, Wang T, Liu R Z, Lin Y F, Jiang G B. Environ. Sci. Technol., 2014, 48(8): 4289.
- [5] Berthelsen P, Beltoft V, Thorup I, Søborg I, Nielsen E. Toxicological Evaluation and Limit Values for 2-Ethylhexyl Acrylate, Propylene Carbonate, Quaternary Ammonium Compounds, Triglycidyl Isocyanurate and Tripropylene glycol Diacrylate. Danish: Environmental Protection Agency, 2000. 53.
- [6] Olkowska E, Polkowska Ż, Namieśnik J. Talanta, 2013, 116: 210.
- [7] Hong J L, Tezela U, Tasa D O, Pavlostathis S G. Water. Res., 2013, 47(17): 6780.
- [8] Larsen S T, Verder H, Nielsen G D. Basic Clin. Pharmacol. Toxicol., 2012, 110(6): 537.
- [9] Lara-Martín P A, Li X L, Bopp R F, Brownawel B J. Environ. Sci. Technol., 2010, 44(19): 7569.
- [10] Li X L, Brownawel B J. Environ. Sci. Technol., 2010, 44(19): 7561.
- [11] Zhua M J, Gea F, Zhua R L, Wang X Y, Zheng X Y. Chemosphere. 2010, 80(1): 46.
- [12] Martínez-Carballo E, Sitka A, González-Barreiro C, Kreuzinger N, Fühacker M, Scharf S, Gans O. Environ. Pollut., 2007, 145(2): 489.
- [13] Ding W H, Tsai P C. Anal. Chem., 2003, 75(8): 1792.
- [14] Ding W H, Liao Y. Anal. Chem., 2001, (73): 36.
- [15] Jin F, Hu J Y, Yang M, Jin X H, He W J, Han H D. J. Chromatogr. A, 2006, 1101(1/2): 222.
- [16] Martínez-Carballo E, González-Barreiro C, Sitka A, Kreuzinger N, Scharf S, Gans O. Environ. Pollut., 2007, 146(2): 543.
- [17] Van de Voorde A, Lorgeoux C, Gromaire M C, Chebbo G. Environ. Pollut., 2012, 164: 150.
- [18] Li X L, Luo X J, Mai B X, Liu J Q, Chen L, Lin S S. Environ. Pollut., 2014, 185: 127.
- [19] Ferrer I, Furlong E T. Anal. Chem., 2002, 74(6): 1275.
- [20] Pateiro-Moure M, Arias-Estevez M, Simal-Gandara J. Environ. Sci. Technol., 2013, 47(10): 4984.
- [21] Garcia M T, Ribosa I, Guindulain T, Sánchez-Leal J, Vives-Rego J. Environ. Pollut., 2001, 111(1): 169.
- [22] Clara M, Scharf S, Scheffknecht C, Gans O. Water. Res., 2007, 41(19): 4339.
- [23] Garcia M T, Campos E, Sanchez-Leal J, Ribosa I. Chemosphere, 2000, 41(5): 705.
- [24] Fernández Cirelli A, Ojeda C, Castro M J L, Salgot M. Environ. Chem. Lett., 2008, 6(3): 135.
- [25] Lu L, Zhu L. Environ. Pollut., 2009, 157(6): 1794.
- [26] Sánchez L, Romero E, Sanchez-Rasero F, Dios G, Peña A. Pest. Manag. Sci., 2003, 59(8): 857.
- [27] Nalecz-Jawecki G, Grabinska-Sota E, Narkiewicz P. Ecotoxicol. Environ. Saf., 2003, 54(1): 87.
- [28] Jing G, Zhou Z, Zhuo J. Chemosphere, 2012, 86(1): 76.
- [29] Gaze W H, Abdoulsam N, Hawkey P M, Wellington E M H. Antimicrob. Agents Chemother., 2005, 49(5): 1802.
- [30] Tandukar M, Oh S, Tezel U, Konstantinidis K T, Pavlostathis S G. Environ. Sci. Technol., 2013(47): 9730.
- [31] Tezel U, Pierson J A, Pavlostathis S G. Water Res., 2006, 40(19): 3660.
- [32] Kreuzinger N, Fuerhacker M, Scharf S, Uhlc M, Gans O, Grillitsch B. Desalination, 2007, 215(1/3): 209.
- [33] Tezel U, Pierson J A, Pavlostathis S G. Water Res., 2007, 41(6): 1334.
- [34] Tezel U, Pavlostathis S G. Environ. Sci. Technol., 2009, 43(5): 1342.
- [35] Li X L, Brownawel B J. Anal. Chem., 2009, 81(19): 7926.
- [36] Xiang L, Li Y W, Huang X P, Wu X L, Zhao H M, Li H, Cai Q Y, Mo C H. J. Agric. Food Chem., 2015, 63: 6689.
- [37] Cumming J, Hawker D, Chapman H, Nugent K. Water Air Soil Poll., 2011: 441.
- [38] Ferrer I, Furlong E T. Environ. Sci. Technol., 2001, 35(12): 2583.
- [39] Bassarab P, Williams D, Dean J R, Ludkin E, Perry J J. J. Chromatogr. A, 2011, 1218(5): 673.
- [40] Merino F, Rubio S, Perez-Bendito D. J. Chromatogr. A, 2003, 998(1/2): 143.
- [41] Cao H W, Kang M Q, Chen Z, Li L, Cui M H, Chen M Y, Zhang H Q, Wang Y. H. Anal. Methods, 2014, 6: 4790.
- [42] Li S, Zhao S. Anal. Chim. Acta, 2004, 501(1): 99.
- [43] Yamamoto K, Oka M, Murakami H. Anal. Chim. Acta, 2002, 455: 83.
- [44] Norberg J, Thordarson E, Mathiasson L, Jönsson J Å. J. Chromatogr. A, 2000, 869(1/2): 523.
- [45] Manier M L, Cornett D S, Hachey D L, Caprioli R M. J. Am. Soc. Mass. Spectrom., 2008, 19(5): 666.
- [46] Peng X T, Shi Z G, Feng Y Q. J. Chromatogr. A, 2011, 1218(23): 3588.
- [47] Kümmerer K, Eitel A, Braun U, Hubner P, Daschner F, G Mascart, Milandri M, Reinthaler F, Verhoef J. J. Chromatogr. A, 1997, 774: 281.
- [48] Gerike P, Klotz H, Kooijman J G A, Matthijs E, Waters J. Water Res., 1994, 28(1): 147.
- [49] Nishiyama N, Toshima Y, Ikeda Y. Chemosphere, 1995, 30(3): 593.
- [50] Ismail Z Z, Tezel U, Pavlostathis S G. Water Res., 2010, 44(7): 2303.
- [51] Suter M J F, Alder A C, Berg M, McArdell C S, Riediker S, Giger W. Chimia, 1997, 51: 871.
- [52] Giolando S T, Rapaport R A, Larson R J, Federle T W, Stalmans

- M, Masscheleyn P. *Chemosphere*, 1995, 30(6): 1067.
- [53] Fernandez P, Alder A C, Suter M J, Giger W. *Anal. Chem.*, 1996, 68(5): 921.
- [54] Liu H Y, Ding W H. *J. Chromatogr. A*, 2004, 1025(2): 303.
- [55] Sarkar B, Megharaj M, Xi Y, Krishnamurti G S R, Naidu R. *J. Hazard. Mater.*, 2010(184): 448.
- [56] Fríedle A, Nitsopoulos A, Lach G, Bruns S. Determination of Quaternary Ammonium Compounds (QACs) in Food Products. [2015-12-20]. http://www.iib.org.tr/les/downloads/PageFiles/%7B6089aa41-ac9f-4d71-8fe9-8621a6851e4d%7D/Files/4_Notice%20Labor.pdf.
- [57] Arrebola-Liébanas F J, Abdo M A H, Moreno J L F, Martínez-Vidal J L, Frenich A G J. *AOAC Int.*, 2014, 97: 1021.
- [58] Ying G G. *Environ. Int.*, 2006, 32(3): 417.
- [59] Jiang H, Xu L, Hu Y, Wang D Z, Li C K, Meng W, Wang X J. *T. T. Nonferr. Metal Soc.*, 2011, 21(11): 2528.
- [60] Ren R, Li K, Zhang C, Liu D F, Sun J. *Bioresour. Technol.*, 2011, 102(4): 3799.
- [61] Grillitsch B, Gans O, Kreuzinger N, Scharf S, Uhl M, Fuerhacker M. *Water. Sci. Technol.*, 2006, 54(11/12): 111.
- [62] Garcia M T, Campos E, Sanchez-Leal J, Comelles F. *J. Disper. Sci. Technol.*, 2006, 27: 739.
- [63] Garcia M T, Campos E, Sanchez-Leal J, Comelles F. *Tenside. Surfact. Det.*, 2004, 41: 235.
- [64] Tehrani-Bagha A R, Bahrami H, Movassagh B, Arami M, Amirshahi S H, Menger F M. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, 2007, 301: 121.
- [65] 王雄科(Wang X K), 向垒(Xiang L), 郑美洁(Zheng M J), 莫测辉(Mo C H), 李彦文(Li Y W), 赵海明(Zhao H M), 蔡全英(Cai Q Y), 李慧(Li H). *农业环境科学学报(Agricultural Journal of Environmental Science)*, 2015, 34(6): 1.
- [66] Nishihara T, Okamoto T, Nishiyama N. *J. Appl. Microbiol.*, 2000, 88: 641.
- [67] Nishiyama N, Nishihara T. *Microbes. Environ.* 2002, 17: 164.
- [68] Takenaka S, Tonoki T, Taira K, Murakami S, Aoki K. *Appl. Environ. Microbiol.* 2007, 73: 1797.
- [69] Liffourrena A S, López F G, Salvano M A, Domenech C E, Lucchesi G I. *J. Appl. Microbiol.*, 2008, 104(2): 396.
- [70] Patrauchan M A, Oriol P J. *J. Appl. Microbiol.*, 2003, 94(2): 266.
- [71] Brycki B, Waligorska M, Szulc A. *J. Hazard. Mater.*, 2014, 280: 797.
- [72] van Ginkel C G, Kolvenbach M. *Chemosphere*, 1991, 23(3): 281.
- [73] Tezel U, Tandukar M, Martinez R J, Sobecky P A, Pavlostathis S G. *Environ. Sci. Technol.*, 2012, 46(16): 8714.
- [74] Hajaya M G, Pavlostathis S G. *Bioresour. Technol.*, 2012, 118: 73.
- [75] Hajaya M G, Pavlostathis S G. *Bioresour. Technol.*, 2013, 130: 278.
- [76] Zhang C, Tezel U, Li K, Liu D F, Ren R, Du J X, Pavlostathis S G. *Water. Res.*, 2011, 45(3): 1238.
- [77] Liang Z, Ge F, Zeng H, Xu Y, Peng F, Wong M H. *Aquat. Toxicol.*, 2013, 138/139: 81.
- [78] Sarkar B, Megharaj M, Shanmuganathan D, Naidu R. *J. Hazard. Mater.*, 2013, 261: 793.
- [79] Effendy I, Maibach H. *Contact dermatitis*, 1995, 33(4): 217.
- [80] Ioannou C J, Hanlon G W, Denyer S P. *Agents. Chemother.*, 2007, 51: 296.
- [81] Ge F, Xu Y, Zhu R, Yu F Q, Zhu M J, Wong M H. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 2010, 73(7): 1689.
- [82] Sandbacka M, Christianson I, Isomaa B. *Toxicol. in Vitro*, 2000, 14: 61.
- [83] McBain A J, Ledder R G, Moore L E, Catrenich C E, Gilbert P. *Appl. Environ. Microbiol.*, 2004, 70(6): 3449.
- [84] Melin V E, Potinini H, Hunt P, Griswold J, Siems B, Were S R, Hrubec T C. *Reprod. Toxicol.*, 2014, 50: 163.
- [85] Ferik F, Misik M, Hoelzl C, Uhl M, Fuerhacker M, Grillitsch B, Parzefall W, Nersesyan A, Mičietal K, Grummt T, Ehrlich, Knasmüller S. *Mutagenesis*, 2007, 22(6): 363.
- [86] Mc C P, Ocampo-Sosa A A, Fleming G T. *Microbiology*, 2010, 156(Pt 1): 30.
- [87] Yu F, Ge F, Zhou W T N, Tao N G, Liang Z H, Zhu L Z. *Chemosphere*, 2013, 90: 929.
- [88] Wong S P, Lim W H, Cheng S F, Chuah C H. *Colloid. Surf. B*, 2012, 89: 48.