

环境水中卤代有机污染物的赋存、来源和生成途径

王丽娜, 黎怡洋, 赵鑫月, 刘思玉, 王成俊*

(中南民族大学 资源与环境学院, 武汉 430074)

摘要 由于卤代有机物的强毒性, 环境水中卤代有机污染物会对人体健康和生态环境造成潜在危害, 由此引起对卤代有机污染物溯源的广泛关注, 其中, 工农业生产使用的卤代有机物的人为排放和自然环境中有有机物的卤代转化是卤代有机污染物的主要来源. 为能掌握环境水中卤代有机物的污染现状及其迁移转化规律, 归纳总结了环境水(包括大气水和地表水体)中卤代有机污染物的赋存种类和浓度水平、人为和自然来源及其光化学与非光化学生成机制, 并对该领域未来的相关研究方向进行了展望.

关键词 卤代有机物; 赋存来源; 生成途径; 环境水

中图分类号 X-1 文献标志码 A 文章编号 1672-4321(2025)06-0833-12

doi:10.20056/j.cnki.ZNMDZK.20250803

Occurrence, sources and formation pathways of halogenated organic pollutants in environmental water

WANG Lina, LI Yiyang, ZHAO Xinyue, LIU Siyu, WANG Chengjun*

(College of Resources and Environment, South-Central Minzu University, Wuhan 430074, China)

Abstract Due to the strong toxicity of halogenated organic compounds, halogenated organic pollutants in the environment water pose a potential hazard to human health and the ecological environment, and the sources of halogenated organic compounds have received extensive attention. Among these the anthropogenic discharging of halogenated organic compounds used in the industrial and agricultural production and the halogenated transformation of organic compounds in the natural environment are the main sources of halogenated organic compounds. In order to understand the pollution status, migration and transformation laws of halogenated organic compounds in environmental water, the types, concentration levels, anthropogenic and natural sources of some typical compounds, the photochemical and non-photochemical generation mechanisms of halogenated organic compounds in environment water, including atmospheric water and natural waters were summarized, and the perspectives for relevant future research were proposed.

Keywords halogenated organic compounds; occurrence and sources; formation pathways; environmental water

卤代有机物(halogenated organic compounds, HOCs)是指分子中与碳相连的一个或多个氢原子被卤素元素所取代的化合物,其分子结构包括碳-卤键(C-X, X = Cl, Br, I)^[1]. 随着工农业的快速发展,人工合成的HOCs广泛应用于人类的生产生活,例如有机氯农药、阻燃剂、制冷剂. 由于卤代有机物具有很强的化学稳定性,自然条件下的迁移转化过程包括化学分解、生物代谢和光降解等对其去除能力有

限,因而卤代有机污染物能持久存在于大气水及地表水环境中. 大部分卤代有机污染物具有持久性、致癌致突变、生殖毒性、生物富集放大等特性,且部分已列入新污染物清单^[2-3]. 为了能掌握环境水中卤代有机物的污染现状及其迁移转化规律,本文概括总结了环境水包括大气水与地表水体中卤代有机污染物的赋存种类与浓度水平、人为和自然来源及其光化学与非光化学生成机制等,为环境水中卤代

收稿日期 2024-06-03

* 通信作者 王成俊(1978-),男,教授,博士,研究方向:环境光化学, E-mail: cjwang@scuec.edu.cn

基金项目 国家自然科学基金资助项目(21477088);中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(YZZ18018)

有机污染物的防治控制提供基础理论数据支撑。

1 种类和浓度范围

卤代有机污染物按所含卤素的不同分为氟代有机物、氯代有机物、溴代有机物和碘代有机物;按所含官能团不同分为脂肪族卤代烷烃、卤代烃类、卤代酸类、芳香族卤代苯及脂肪族芳香族衍生物

等;按来源的不同分为自然来源和人为来源等。目前,已发现的天然卤代有机化合物超过 5000 种,物种繁多、数量庞大,以氯代有机物和溴代有机物居多,碘代有机物也在进一步研究^[4]。典型的有机卤代物包括卤代烃、卤代酚、有机氯农药、氯代环芳烃、多氯代/溴代二噁英、多溴联苯醚等等,还有一些新型卤代有机物的出现,如新型溴代阻燃剂、卤代唑啉。表 1 总结归纳了典型卤代有机物的赋存浓度和来源。

表 1 典型卤代有机污染物在环境中的浓度和来源

Tab. 1 Concentrations and origins of typical halogenated organic compounds in the environment

种类	化学品	浓度	来源	参考文献
卤代烷烃	氯甲烷(CH ₃ Cl)	9.50 μg·(m ² ·h) ⁻¹	热带雨林、 火山喷气孔 和熔岩气体	[5-6]
	溴甲烷(CH ₃ Br)	2.79~22.01 μg·m ⁻³		
	碘甲烷(CH ₃ I)	1.14~12.78 μg·m ⁻³		
	氟氯烃(CFCl ₃)	nd~1.37 μg·m ⁻³		
卤代酚	2,4-二氯苯酚	nd~34 ng·L ⁻¹	中国五大流域(黄河、海河、辽河、长江、淮河)	[7]
	2,6-二氯苯酚	nd~9.45 ng·L ⁻¹		
	2,4,6-三氯苯酚	nd~16.6 ng·L ⁻¹		
	2-硝基苯酚	3.94~110 ng·L ⁻¹		
	邻甲基苯酚	nd~5.77 ng·L ⁻¹		
有机氯农药	滴滴涕(DDTs)	nd~2371 pg·m ⁻³	中国大气	[8]
	六氯苯	nd~1801 pg·m ⁻³		
	氯丹	nd~2371 pg·m ⁻³		
卤代消毒副产物	卤乙腈(HANs)	3.1~26.9 μg·L ⁻¹	饮用水处理厂	[9]
	亚硝基二甲胺(NDMA)	nd~0.046 μg·L ⁻¹		
卤代多环芳烃	氯代多环芳烃	10 ⁻⁴ ~100.0 ng·m ⁻³	中国城市大气、 污水处理厂废水	[10]
		nd, ~20.2 ng·L ⁻¹		
卤代二噁英	氯代二噁英(PCDD/Fs)	1.53~53.35 ng·Nm ⁻³	工厂烟囱	[11-12]
	溴代二噁英(PBDD/Fs)	0.03~1.23 pg·Nm ⁻³		
卤代阻燃剂及其衍生物	多溴联苯醚(PBDEs)	2.5~1000 pg·m ⁻³	中国广州大气、 加拿大地表水、 海洋海绵	[13-15]
	新型溴代阻燃剂(NBFRs)	69.8~780 pg·m ⁻³		
	羟基化多溴联苯醚(OH-PBDEs)	2.2~70.0 pg·L ⁻¹		
	甲氧基化多溴联苯醚(MeO-PBDEs)	36.5~63.5 μg·g ⁻¹		

注:“nd”表示未检出。

2 来源

环境中的卤代有机物主要来源于人类活动和自然生成:人为来源是指人类进行生产生活活动产生的 HOCs,通过地球化学循环过程广泛分布于环境中;自然来源主要包括海洋和陆地生物、微生物、藻类经过生物作用合成 HOCs 或者由光诱导有机物或无机离子产生自由基等活性物质发生卤代反应以及森林火灾、火山爆发等自然过程产生 HOCs。

2.1 人为来源

在过去的几十年时间里,人类大量合成了多种卤代有机化合物,并且广泛应用于各个领域。随着生产、使用以及废弃的过程,卤代有机物不断进入

到环境介质和生物体内,对生态系统和人类安全带来严重的危害。因此,人为制造和排放的卤代有机物最先被人们关注并研究,例如农作物防虫害使用的有机氯农药、电力工业用作热载体和绝缘油的多氯联苯、工业生产制造排放的挥发性卤代烷烃、生活垃圾焚烧及金属冶炼等工业热处理过程中无意产生的氯代/溴代二噁英等。

2.1.1 环境大气中的 HOCs

大气环境中 HOCs 的人为来源主要是其在工农业生产、使用和处置过程中的挥发。例如,大气中有机氯农药的含量通常在 pg·m⁻³水平,极难分解,且长距离迁移能力强。研究者发现珠江三角洲大气中检测到的滴滴涕(DDTs)可能是来源于沿海地区含有

DDTs的防污涂料,并且夏季季风作为DDTs的主要载体,使其从沿海地区迁移到珠江三角洲的内陆地区.多溴联苯醚(PBDEs)作为另一种常见的人工合成的卤代有机物,已被列为环境质量的优先级物质. PBDEs主要来源于各类电子电器设备、塑料制品、纺织物等日常消费品的再挥发,以及电子垃圾拆解时的大量排放.而其中部分具有较高的饱和蒸汽压和较强挥发性的溴代阻燃剂,如PBDEs的部分单体(BDE-28和BDE-47)及六溴苯等,与细颗粒物之间表现出显著的相关性,推测这可能是因为这些化合物在气相和颗粒相的有效吸附分配,使其在大气环境中不断累积^[15].

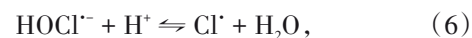
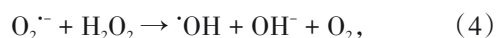
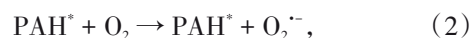
此外,工业生产的热反应以及焚烧处理过程也会产生HOCs.例如多环芳烃(PAHs)是典型的挥发性有机物,广泛存在于大气中,其卤代衍生物可由热反应产生,比如冶金工业生产过程、城市固体废物焚烧处理,还有汽车尾气排放、光化学反应和电子垃圾拆解等其他过程.在模拟聚氯乙烯和废旧印刷电路板的燃烧实验中,已检测出卤代多环芳烃、多氯代二苯对二噁英等持久性有机污染物^[16];多氯代二苯对二噁英和多氯代二苯并呋喃(PCDD/Fs)是斯德歌尔摩公约要求优先控制的持久性有机污染物.含氯元素的化学制造过程和化学品的使用是有毒的PCDD/Fs的重要来源;多溴代二苯对二噁英和多溴代二苯并呋喃(PBDD/Fs)的形成类似于PCDD/Fs,两者具有相似的特征和生物毒性,其主要来源于商业用途的多溴联苯醚混合物、溴代阻燃剂的光解和热解以及工业热过程的附带生成^[17].

2.1.2 环境水中的HOCs

河流、湖泊、海洋等水体中含有不同浓度水平的HOCs,其主要来源于工业生产使用中含HOCs的废水排放,或者是沉积物的二次释放以及氯消毒过程.

工业生产制造会产生大量含HOCs的废水,废水处理不恰当时,会导致HOCs进入到水体中.罗旺等总结了6种工业废水中总有机卤化物的浓度,其中制浆造纸工业、纺织染整工业所产生废水中可吸附卤代有机物的浓度范围分别为0.5~83.0 mg·L⁻¹、0.4~25.0 mg·L⁻¹,是卤代有机物污染较为严重的工业部门,这主要是由漂白、退浆、印染等工艺导致^[18-19].此外,工业废气的排放也会造成空气中HOCs的污染,然后经过大气的干湿沉降,进入水体和土壤中.研究发现:从发电厂等酸性气体源排放的颗粒物表面,或者在工业酸性废水(pH<3)中,多环芳烃

经紫外/太阳光照射产生微量的氯化多环芳烃(CIPAHs),主要是1-氯苊和6-氯苯并[α]苊^[20].光氯化机制如下:



由于HOCs水溶性低、亲脂性强,更容易吸附在水体的悬浮颗粒物和沉积物中,导致HOCs在沉积物中积累.再通过含有高浓度HOCs的沉积物二次释放,又使其进入到水体中.另外,用于杀死饮用水中病原体的氯消毒过程也是水中HOCs的人为来源之一.例如,消毒剂如次氯酸和次溴酸与水中普遍存在的天然有机物作用可导致了卤代消毒副产物(DBPs)的形成^[21-22].TAYLOR等研究表明次溴酸作为一种溴化剂能使近岸海水中的可溶性有机物(DOM)发生卤代反应产生溴代污染物^[23].

2.2 自然来源

2.2.1 环境大气中的HOCs

大气中HOCs主要来源于森林火灾、农作物燃烧、火山喷发及岩石矿物分化等.例如森林火灾后在大气中能检测到高浓度的多氯代二苯并对二噁英和二苯并呋喃;玉米秸秆、稻草、松针等农作物的燃烧也会造成二噁英的生成^[24];JORDAN等采集了来自日本和意大利的四座火山的喷气孔和熔岩气体样本,通过实验分析出大量卤代有机物,其中CFCl₃的浓度高达1.37 μg·m⁻³,远超人为活动造成的排放量^[6];岩石和矿物通过风化作用释放出大量的可溶性卤代烷烃类物质,通过溶于地表水运输至海洋;热带雨林或盐田地区生态系统中通过光化学反应或由于植物腐烂产生并排放挥发性卤代烃^[8, 25].

大气环境中的光化学反应也是HOCs的自然来源之一.在极地地区、海洋边界层的卤素离子通过光化学反应能产生活性卤素,并与大气中的甲烷发生取代反应形成短寿命卤素物种^[26].例如,进入大气的Cl⁻、OCl⁻、HOCl等含氯小分子物质,在太阳光照射下,会与大气中的臭氧、二氧化氮等物质进行光化学反应消耗臭氧并形成卤素自由基,然后与甲烷发生取代反应形成氯甲烷.还有一些来源于藻类、浮游植物和其他海洋生物群的自然释放溴甲烷,如二溴甲烷、三溴甲烷,这些卤代碳氢化合物是

平流层下层中臭氧含量下降约85%的原因,也是工业区臭氧形成潜力和二次有机气溶胶潜力(SOAP)的主要贡献者^[27-28]。

2.2.2 环境水中的HOCs

气溶胶、云滴、湖泊、河流和海洋可为水相和大气之间的物质交换提供一个巨大的表面积,其中海洋约占地球表面70%,且其微观层积累有氨基酸、蛋白质、脂肪酸、腐殖质和微生物等。除了海洋表面,通过气泡破裂和海浪产生的海洋喷雾气溶胶也发现大量有机化合物。这些可溶性有机物吸收辐射(光敏反应)在空气-海洋界面产生和排放挥发性有机物,并可作为二次有机气溶胶的前体,因此海洋是挥发性卤代有机物的主要自然来源之一。研究表明,有色可溶性有机物作为光敏剂在海洋表层被光照后可转化为激发中间态,通过能量传递生成各种卤素自由基、烷基自由基,然后这些自由基与有机物发生卤代反应产生挥发性卤代有机物或自由基之间发生重组^[29]。VOINE等研究发现在含有铁离子的酸性海洋气溶胶中,苯酚能发生光致氯代反应,形成2-氯酚和4-氯酚^[30]。此外,反应性卤素物质(X⁻、HOX、X₂等)被直接光照转化为活性卤素物质后,也可以与有机物反应生成HOCs。

海洋中的生物在富含氯离子(Cl⁻)、溴离子(Br⁻)和碘离子(I⁻)的海洋中也能够产生氯甲烷、溴甲烷及碘甲烷等卤代有机物,并在生物体内累积^[26]。例如,当溴离子和过氧化氢存在时,海藻含有的溴的过氧化物酶可以催化芳族富电子底物的卤化反应,产生大量短寿命的溴化有机物。另外,一些复杂的天然卤代有机物在海洋生物体内被检出。例如AHN等研究表现海洋中的藻类、软体动物、水母和海绵等能代谢合成溴酚类物质^[31];STEEN等在来自波罗的海的海洋鱼类和贝类检测到1,3,7-TBDD和1,3,8-TBDD等溴代二噁英以及天然产物甲氧基化多溴联苯醚(MeO-PBDEs),有研究者认为天然来源的羟基化多溴联苯醚(OH-PBDEs)的光化学转化可能导致了波罗的海的样品中检测出溴代二噁英^[32-33]。

3 卤代有机污染物的生成途径以及必要条件

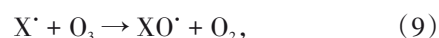
3.1 光化学生成途径

目前,关于自由基参与卤代有机污染物在环境

中的光化学反应机制成为新兴的热门关注点。如在大气中的臭氧消耗和海洋表面的光化学反应都涉及了各种光化学反应。TSAI阐述了挥发性卤代有机物与大气中的[•]OH、O₃等活性物质反应生成各种自由基,这些自由基经由光聚合、光降解、光致取代等途径参与到有机污染物的卤化反应^[34];DONG等总结了海洋等天然水体表面存在一些天然光敏剂,例如硝酸盐、亚硝酸盐、铁配合物和可溶性有机物等,在太阳光的照射下发生光化学反应产生[•]OH、O₂^{-•}、³DOM等活性物质,使得水体中的卤素离子(X⁻)转化为单/二卤素自由基(X[•]/X₂[•]),进一步与有机物结合形成卤代有机物^[35];大量研究表明,卤代二噁英可以通过化学反应、光化学反应或者高温或焚烧过程中的前体反应和从头合成反应生成^[36]。目前比较明确的卤代有机物的光化学反应过程包括:光致取代过程、光致自由基的聚合过程和间接光反应过程。卤代有机物光化学形成后广泛地分布在环境大气和水中,并随着地球化学生物过程不断进行迁移转化(见图1)。

3.1.1 光致自由基取代过程

光致自由基取代反应是由光照引发的一种包含链引发、链增长、链终止的链式反应。如反应式(8)-(13)所示,大气中的双卤素物质吸收可见到近紫外区域的光后可产生卤素自由基,卤素自由基进一步消耗臭氧,生成卤素氧化物,或发生氢提取反应,生成烷基自由基。烷基自由基与卤素分子反应,继续生成卤素自由基和产物卤代烃。最后,单卤素自由基与烷基自由基重组,或与卤素离子反应生成二卤素自由基。例如,挥发性碘单质或有机碘化合物一旦由海洋表层进入到海洋大气中,仅在几分钟内便光解成碘自由基,消耗臭氧形成IO[•],或与甲烷反应生成碘甲烷;同样地,氯气经由光致自由基取代反应生成氯甲烷;而溴原子对碳氢化合物的反应活性较弱,通常与臭氧或含量较少的醛(甲醛)发生反应,这增加了其在对流层臭氧消耗中的作用^[37]。在自然光照射下,卤素离子X⁻被[•]OH氧化,或者DOM光敏激发也会生成活性卤素(RHS)^[38]。在富碘(I⁻)的海水中,DOM在太阳光照射下产生的甲基自由基(CH₃[•])与I⁻重组生成CH₃I[•]^[39]。海洋表层的DOM还可以与低碘酸(HOI)/分子碘(I₂)反应生成挥发性有机碘化合物,其中HOI/I₂由臭氧与碘离子在海洋表面微层反应提供^[40]。



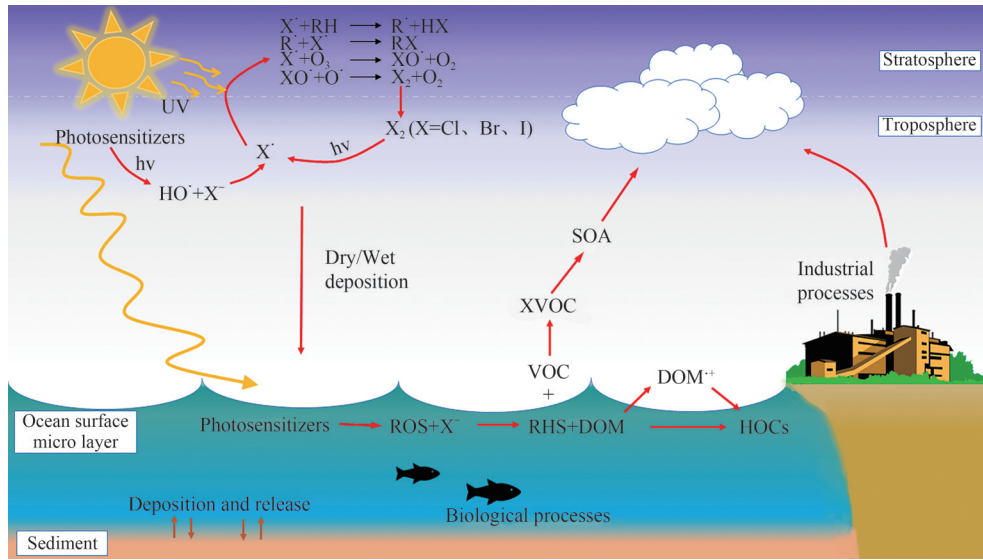
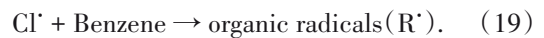
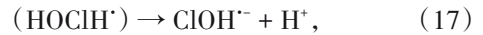
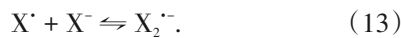
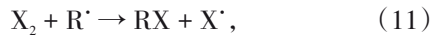


图 1 卤代有机物的光化学形成过程和迁移途径

Fig 1 Photochemical formation processes and migration pathways of halogenated organic compounds



Cl[·]和Cl₂^{·-}是强氧化剂,可以通过电子转移、双键加成和氢提取等方式与有机化合物发生反应,其速率取决于氧化还原电位的不同^[41]. ALEGRE等研究发现Cl[·]和Cl₂^{·-}分别与水反应可生成[·]OH,当海洋上方的大气水内氯离子浓度约为0.5 mmol·L⁻¹时,一系列相关反应将导致以水为介质的氧化能力增强.虽然Cl[·]的浓度远低于Cl₂^{·-},但反应活性更强,当苯的浓度高于10⁻⁵ mol·L⁻¹时,Cl[·]抽取苯酚羟基上的H原子生成酚氧自由基,并检测到氯-环己二烯基自由基(Cl-CHD),可能生成氯苯^[42].反应式如下:



3.1.2 光致自由基的聚合过程

光致自由基参与的光化学聚合过程也是卤代有机污染生成的重要途径之一.2015年,ZHAO等报道了一种卤代有机物形成的化学途径,即由溴苯氧基自由基介导的溴苯酚(BPs,例如2,4-二溴苯酚,2,6-二溴苯酚)光转化生成OH-PBDE和二羟基化聚溴化联苯(di-OH-PBBs)的化学途径^[43].通过液相色谱-线性离子阱-轨道阱质谱联用仪和气相色谱-质谱分析,表明2,6-DBP体系紫外光照过程中形成的两个四聚体分别为4'-OH-BDE73和4,4'-di-OH-PBB80.如图2所示,通过O—C对位的耦合,一

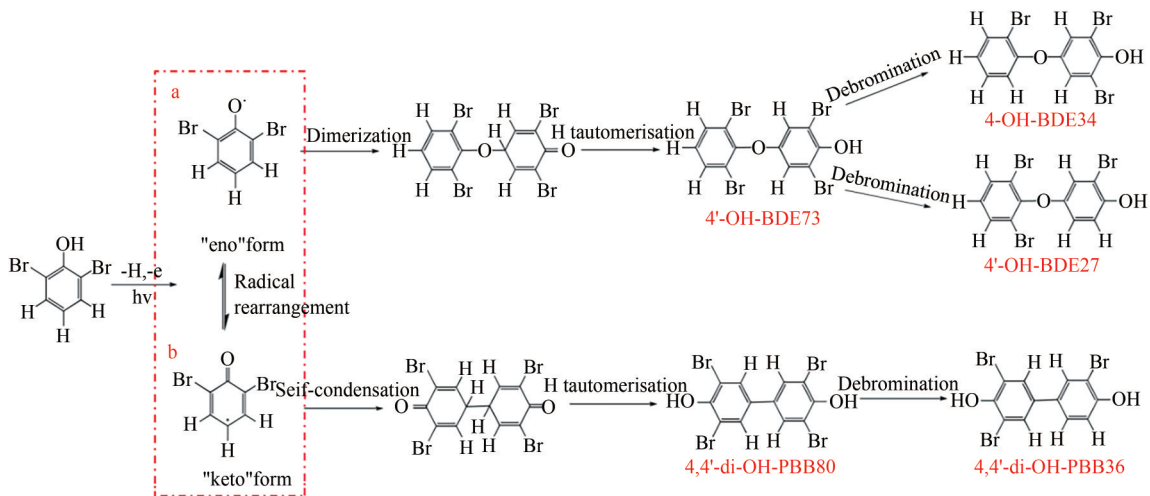


图 2 2,6-二溴苯酚的二聚合产物的光化学形成途径^[43]

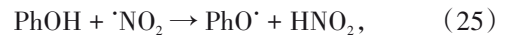
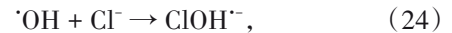
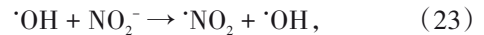
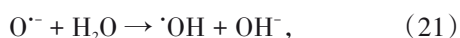
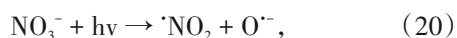
Fig. 2 Photochemical formation pathways of dimeric products from 2,6-DBP^[43]

个“eno”形式的溴代苯氧自由基和一个“keto”形式的溴代苯氧自由基耦合形成的中间产物,进一步发生H的互变异构形成4'-OH-BDE73.而4,4'-di-OH-PBB80则是由C—C键的自耦合,即两分子的“keto”形式的溴代苯氧自由基自聚,然后发生H的互变异构形成.随着光照时间的增加,4'-OH-BDE73和4,4'-di-OH-PBB80还会进一步发生脱溴反应从而生成三溴代的聚合产物.此类光转化产物是二噁英的典型前驱体,能通过多种热过程或者光化学过程形成二噁英类物质.

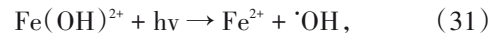
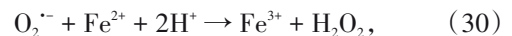
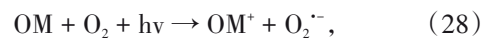
已有研究证明:在水生环境中,在苯环上至少有一个邻位卤化的OH-PBDE或OH-PBCDEs都有光解形成卤化二噁英(PXDD/Fs)以及其他光产物的潜在风险^[44].已证明三氯生是氯代二噁英的前驱体,参考其合成途径,研究者推测可能是含有醚键邻位的羟基和对侧位上的邻位溴的同系物发生光化学反应,闭合形成PBDDs^[45-46].ERICKSON等还研究了三种不同的OH-PBDEs,分别是6'-OH-PBDE99,6'-OH-PBDE100和6'-OH-PBDE118,其中6'-OH-PBDE99是一种天然产物,6'-OH-PBDE100和6'-OH-PBDE118是人为来源的工业产物.实验发现,这些OH-PBDEs通过光解和脱溴化可产生含有剧毒的TBDD,以及溴苯酚、二苯并呋喃(DF)和二羟基联苯,对水生环境都有极强的影响^[47].

3.1.3 间接光反应过程

水环境中的有机污染物除了自身光解再聚合以外,还容易借助其他活性物质发生间接光反应.如亚硝酸盐(NO_2^-)和硝酸盐(NO_3^-)作为天然水体中的一类光敏剂,可光解产生 $\cdot\text{NO}$ 、 $\cdot\text{NO}_2$ 、 $\cdot\text{OH}$ 等自由基,且 NO_2^- 比 NO_3^- 能吸收更大范围的光谱,是海水中 $\cdot\text{OH}$ 的重要来源^[48].然而,天然海水还存在 $\cdot\text{OH}$ 清除剂,如碳酸盐(CO_3^{2-})、碳酸氢盐(HCO_3^-)和溴离子(Br^-),从而降低了有机化合物的降解^[49]. NO_2^- 可以通过芳香族光敏诱导卤代化合物的形成,CALZA等以苯酚为模型分子,比较纯水、人工海水、天然海水中不同 NO_2^- 和 NO_3^- 的浓度对产物的影响.当 NO_2^- 浓度($1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)降低时,卤化反应取代了硝化反应,并检测到氯化衍生物.通过气相色谱-质谱分析他们提出苯酚(PhOH)与 $\cdot\text{NO}_2$ 生成的中间体苯氧基自由基(PhO \cdot)更有可能存在竞争,一种是PhO \cdot 与 $\cdot\text{NO}_2$ 反应生成硝基苯酚(NP),另一种可能是PhO \cdot 与 ClOH^- 反应生成氯苯酚(CIP)^[50].反应式如下:



另外, H_2O_2 、 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 、 $\cdot\text{OH}$ 等活性物质对海洋气溶胶中卤素自由基的形成也起着重要的作用.光化学反应是海洋、陆地等环境中 H_2O_2 的常见来源^[51-52].如反应式(28)-(32)所示,当有机物(OM)受到阳光的光电离或光激发产生自由离子时,溶解氧还原为超氧化物,如超氧自由基($\text{O}_2^{\cdot-}$),从而形成过氧化氢^[53-54];当水体中含有的铁离子达到一定浓度时, Fe^{2+} 与水中的溶解氧或者生成的 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 反应生成 H_2O_2 ^[55]; Fe^{2+} 还会与 H_2O_2 发生芬顿反应生成 $\cdot\text{OH}$;三价铁配合物,如($\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$),光解也会生成 $\cdot\text{OH}$;烷烃(RH)可能被 $\cdot\text{OH}$ 氧化形成烷基自由基.

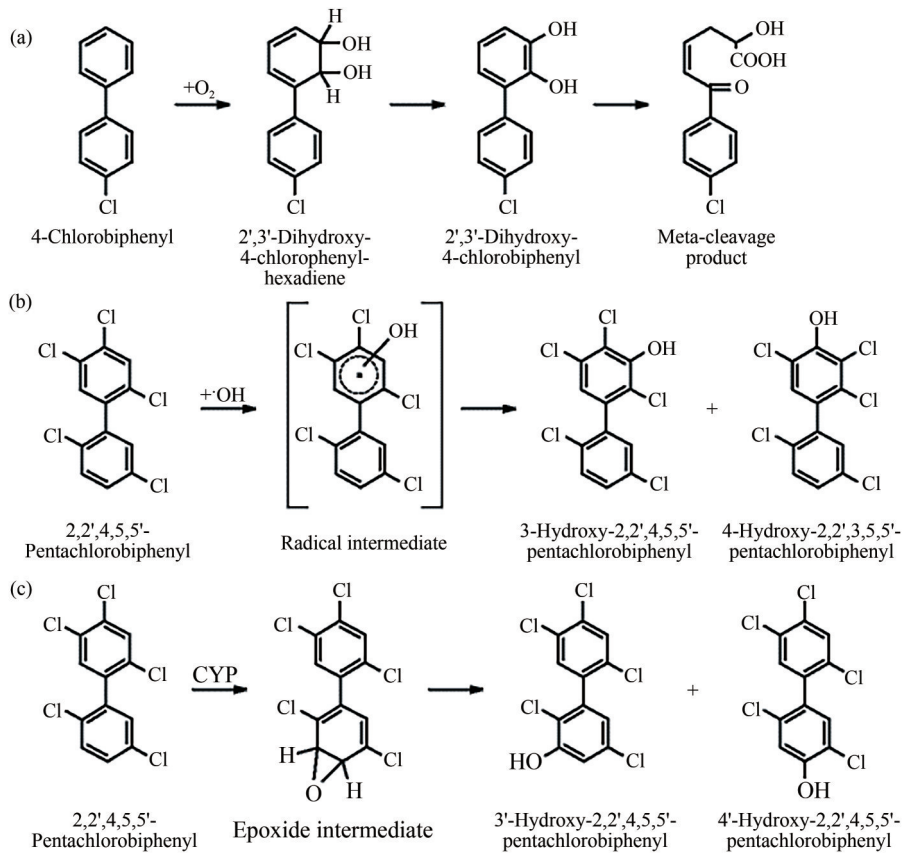


大气光化学反应也是大气环境中卤代有机污染物的重要生成过程之一.如图3所示,已有研究证明太阳光照射产生的 $\cdot\text{OH}$ 可以与大气中的PCBs发生反应,从而生成大量的OH-PCBs^[56].

3.2 非光化学生成途径

3.2.1 工业热反应过程

关于卤代有机物的非光化学生成途径主要包括工业热过程和生物酶促反应产生.在煤燃烧、生物质燃烧、废弃物焚烧和金属冶炼等一些工业热过程无意间会产生一些稳定性强、易累积,并对人体有害的持久性卤代有机物^[57].例如,垃圾焚烧是PCDD/Fs的主要产生源头.由于飞灰表面异相催化作用和吸附作用会使得其表面累积大量PCDD/Fs,研究表明,城市生活垃圾焚烧炉飞灰中PCDD/Fs占总排放量的65%~70%^[58-59];在可控燃烧条件下,BFRs等前生体物质在高温下被彻底分解为HBr、 CO_2 和 H_2O ,经产物分析得出PBDD/Fs主要是由这些前生体物质合成反应生成,但是具体的形成机制还不明确^[60].近年来,PCDD/Fs的生成机制有了新的突破.对于氯酚和氯苯等前驱体在热过程中生成自由基中间体的研究,从分子层面上揭示PCDD/Fs生成机制,进一步丰富了PCDD/Fs生成理论体系.结合



(a)好氧细菌通过联苯代谢转化4-氯联苯;(b)2,2',4,5,5'-五氯联苯与羟基自由基发生氧化反应(括号里的结构代表假设的自由基中间体的共振结构);(c)细胞色素P-450通过形成环氧化物介导2,2',4,5,5'-五氯苯的氧化

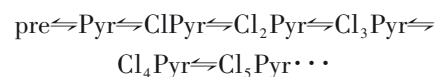
图3 羟基化多氯联苯(OH-PCBs)的潜在形成机制^[56]

Fig. 3 Potential mechanisms of formation of hydroxylated polychlorinated biphenyls (OH-PCBs)^[56]

实验室模拟数据和量子化学计算结果,证实了在热化学反应过程中,以氯酚为前驱体形成苯氧自由基作为反应中间体经耦合、脱氯、闭环等一系列反应生成 PCDD/Fs^[61]. 同时过渡金属氧化物在 HOCs 生成反应中起着关键作用,发现其可作为反应的催化剂,也可作为无机氯源促使大分子碳结构的有机物发生氯化反应,经过氧氯化循环促进 HOCs 的生成^[62]. FARQUAR 等提出,以二氯苯酚(2-CP)作为模型前驱体,铜氧化物(CuO)和二氧化硅的混合物代替粉煤灰,模拟 PCDD/Fs 在高温燃烧过程中催化形成. 观测数据表明(如图4),单电子转移机制的可能性最大,即一个2-氯苯酚分子化学结合到铜位点上,形成两个氯苯氧自由基,仅有e⁻转移使得Cu(II)还原为Cu(I). 之后,有三个途径:途径a涉及两个氯苯氧自由基去质子化过程,生成4,6-二氯二苯并呋喃(4,6-DCDF). 在途径b和c中,表面结合的氯苯氧自由基首先与氧酸盐反应形成表面相关的羟基苯氧基,再脱水脱氯反应生成1-氯二苯并对二噁英(1-MCDD)、二苯并对二噁英(DD)^[63].

氯/溴代多环芳烃(Cl/Br-PAHs)是一类衍生的

卤代化合物. 在金属冶炼与焚烧等工业过程中,原料中的煤炭、线缆皮等有机残留物可为Cl/Br-PAHs的生成提供大分子有机碳源,而聚氯乙烯(PVC)、溴代阻燃剂等为反应提供了氯/溴源,这使得Cl/Br-PAHs作为一种燃烧副产物在工业热过程中无意生成^[64-65]. 反应过程先是热合成PAH,而后氯/溴取代或被添加到多环芳烃中^[66]. MIYAKE等建立了一个描述多环芳烃氯化的动力学模型,选择芘(Py)和聚氯乙烯(PVC)分别作为模型中的典型多环芳烃和有机底物,检测到PVC在模型炉中燃烧产生1-ClPy、1,3-Cl₂Py、1,8-Cl₂Py、1,3,6-Cl₃Py和1,3,6,8-Cl₄Py,并得出结论:PAH的直接氯化是主要的形成机制^[67]. 因此,芘作为典型的PAH,其氯化顺序可以用以下一系列的反应来描述(如图5):



[Pre代表芘的前驱体;Cl_nPy表示n(n=1~5)个氯原子取代芘]

3.2.2 生物酶促反应过程

近期大量研究表明微生物和酶参与生成天然

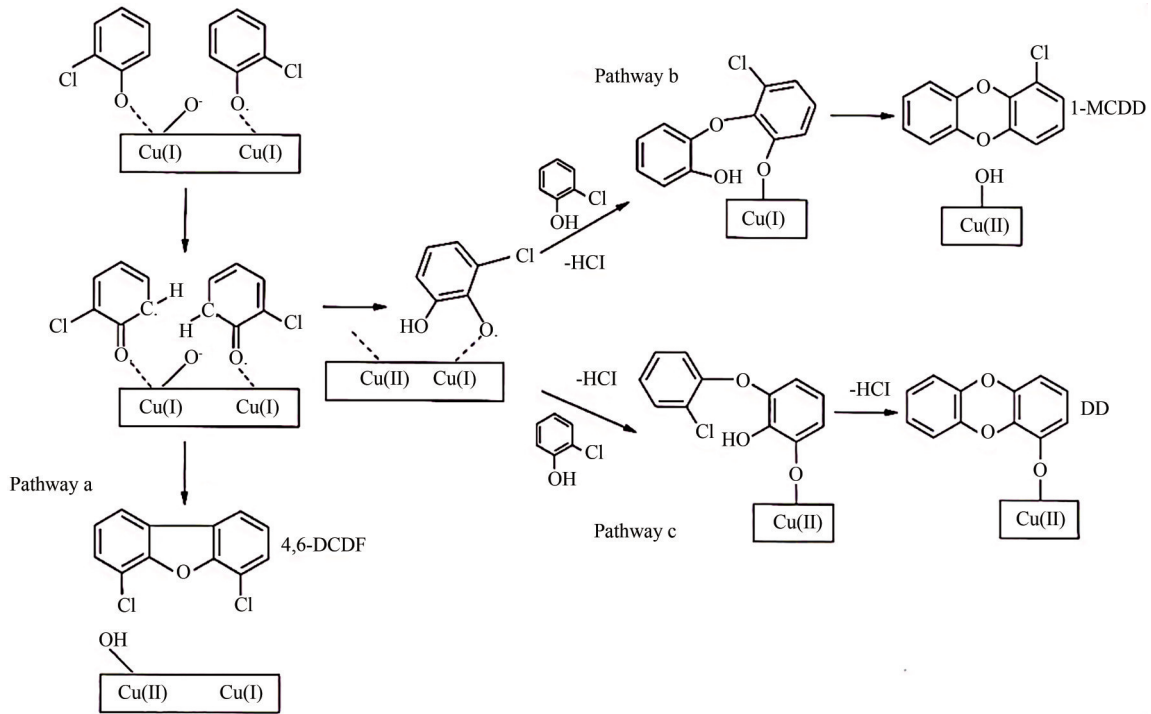


图 4 4,6-二氯二苯并呋喃(途径 a)、1-氯二苯并对二噁英(途径 b)和二苯并对二噁英(途径 c)的形成途径^[63]

Fig. 4 Pathways to formation of 4,6-dichlorodibenzofuran (pathway a), 1-monochlorodibenzo-p-dioxin (pathway b), and dibenzo-p-dioxin (pathway c) ^[63]

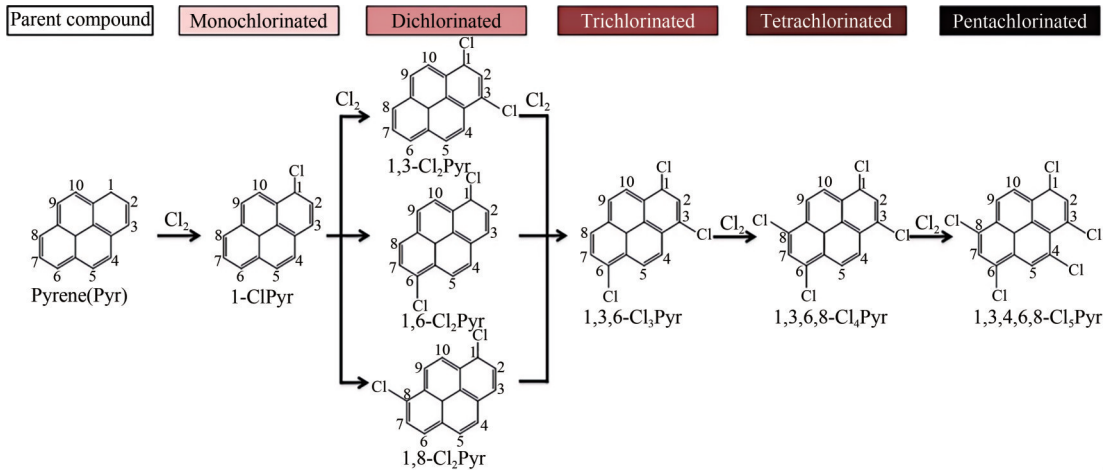


图 5 燃烧过程中生成氯化芘的氯化反应机理^[67]

Fig. 5 Formation mechanisms of chlorinated pyrenes by chlorination of pyrene during combustion^[67]

卤代有机化合物(NHOCs)的一系列生物机制,如海洋中的生物代谢和土壤中的腐殖化过程都涉及了复杂的酶促反应. MYNENI曾指出,浮游植物、木腐真菌、微生物和植物等生物体,能够在细胞黏附和防御过程中产生一定的酶,将无机氯离子转化为有机结合氯^[68]. AEPPLI等也提出,酶能催化氯的氧化,然后形成活性物质卤化土壤有机质中的富电子物质,生成的产物与工业生产的有机氯化物十分相似,甚至有相同的化学结构,如氯化酚、苯氧基酚和二苯并二噁英等^[69]. 目前已经比较明确的两种酶途径分别是:氯过氧化物酶(CPO)途径与黄素依赖型

卤化酶(FDH)途径^[70].

3.3 光化学生成 HOCs 的必要条件

自然环境中有机物的光化学转化是卤代有机物生成的重要途径之一,发生光化学反应的必要条件包括:(1)光敏物质或者有机物可吸收的光,为反应提供足够的能量;(2)溶解性/挥发性有机物的含量,在光化学生成 HOCs 的过程中,溶解性/挥发性有机物是不可或缺的物质,有机物的含量越高,生成的 HOCs 就越多;(3)卤素离子含量,当有机物含量充足时,卤素离子含量会成为卤代反应的主导因素;(4)水含量和氧含量,充足的氧气和水含量能够

极大程度上增强体系的氧化能力,从而促进间接光反应的发生;(5)另外,一些环境因素,如pH值、温度,也能影响有机物的光化学转化过程。

4 结论与展望

卤代有机物在环境水和环境大气中来源广泛,浓度水平低但容易累积,其具有的强毒性、持久性等特性使其受到越来越多的关注。目前,对于卤代有机污染物的防治控制,一方面依托于国家政策、企业管理和环境法规从源头上达到防治的目的,另一方面针对卤代有机污染物处理技术的创新开发从未端上控制其污染程度,例如:电化学氧化还原法、微生物驱动的厌氧降解法和光化学去除法等。太阳光作为一种清洁能源,近年来,其应用于卤代有机污染物的技术开发有了大幅度的提升,常见类型有卤代有机物的直接光解、间接光解和光氧化降解。卤代有机物的光转化可以破坏其结构,改变其环境持久性和生物有效性,但是,有些改变可能会产生毒性更强的物质。因此,对不同类型卤代有机物的光化学转化规律进行系统性的研究很有必要。

本文综述了环境水中卤代有机物的种类与浓度范围、人为和天然来源,总结了挥发性与非挥发性卤代有机物的光化学生成机制包括光致自由基取代、聚合过程和间接光反应过程以及非光化学生成机制,为探究卤代有机物的迁移转化提供了科学依据,并为环境水中卤代有机污染物的防治控制提供基础理论。当前和今后的研究可以集中在以下方面。

(1)环境水中卤代有机污染物的来源、光化学形成机制以及其在地球生物化学迁移转化过程仍需进一步深入研究,这对于了解此类污染物的污染状态,制定环境质量标准具有重要的参考价值,同时,有助于控制光降解卤代有机污染物过程中副产物的生成,降低二次污染的风险。

(2)随着对自然过程形成卤代有机物的研究不断深入,需要更精确的量化天然和人为产生的卤代有机物,并进一步认识天然卤代有机物对生态环境造成的影响。

(3)前期研究主要是在实验室模拟环境中卤代有机物的生成,对其在实际环境下的理化性质的研究有待深入,且从微观分子角度分析卤代有机污染物以及副产物的形成机制是未来研究的新方向。

参 考 文 献

- [1] WŁODARCZYK-MAKUŁA M, WIŚNIEWSKA E. Halogenated organic compounds in water and in wastewater [J]. *Civil and Environmental Engineering Reports*, 2019, 29(4): 236-247.
- [2] 王超,邢冠华,薛荔栋,等. 欧美新污染物监测进展及启示[J]. *中国环境监测*, 2024, 40(2): 1-7.
- [3] 金梨娟. 氯过氧化物酶催化形成天然卤代有机物的过程探究[D]. 杭州: 浙江大学, 2018.
- [4] WANG L, ZHOU X, FREDIMOSE M, et al. Naturally occurring organoiodines [J]. *RSC Advances*, 2014, 4(101): 57350-57376.
- [5] GEBHARDT S, COLOMB A, HOFMANN R, et al. Halogenated organic species over the tropical South American rainforest [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2008, 8(130): 3185-3197.
- [6] JORDAN A, HARNISCH J, BORCHERS R, et al. Volcanogenic halocarbons [J]. *Environmental Science & Technology*, 2000, 34(6): 1122-1124.
- [7] 宋瀚文,王东红,徐雄,等. 我国24个典型饮用水源地中14种酚类化合物浓度分布特征[J]. *环境科学学报*, 2014, 34(2): 355-362.
- [8] 田乐乐. 珠江三角洲大气中有机氯农药和卤代阻燃剂研究[D]. 广州: 中国科学院大学(中国科学院广州地球化学研究所), 2020.
- [9] 甘晓娟,贾紫永,王杰,等. 饮用水中消毒副产物卤乙腈、卤代硝基甲烷和亚硝胺的研究现状[J]. *城镇供水*, 2024(1): 45-51.
- [10] JIN R, ZHENG M, LAMMEL G, et al. Chlorinated and brominated polycyclic aromatic hydrocarbons: Sources, formation mechanisms, and occurrence in the environment [J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2020, 76: 100803.
- [11] YANG Y, WU G, JIANG C, et al. Variations of PCDD/Fs emissions from secondary nonferrous smelting plants and towards to their source emission reduction [J]. *Environmental Pollution*, 2020, 260: 113946.
- [12] SONG S, ZHOU X, GUO C, et al. Emission characteristics of polychlorinated, polybrominated and mixed polybrominated/chlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs, PBDD/Fs, and PBCDD/Fs) from waste incineration and metallurgical processes in China [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2019, 184: 109608.
- [13] MARSH G, ATHANASIADOU M, BERGMAN A, et al. Identification of hydroxylated and methoxylated polybrominated diphenyl ethers in Baltic Sea salmon

- (*Salmo salar*) blood [J]. Environmental Science & Technology, 2004, 38(1): 10-18.
- [14] UENO D, DARLING C, ALAEE M, et al. Hydroxylated polybrominated diphenyl ethers (OH-PBDEs) in the abiotic environment: Surface water and precipitation from Ontario, Canada [J]. Environmental Science & Technology, 2008, 42(5): 1657-1664.
- [15] HARAGUCHI K, KATO Y, OHTA C, et al. Marine sponge: A potential source for methoxylated polybrominated diphenyl ethers in the Asia-Pacific food web [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2011, 59(24): 13102-13109.
- [16] IEDA T, OCHIAI N, MIYAWAKI T, et al. Environmental analysis of chlorinated and brominated polycyclic aromatic hydrocarbons by comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled to high-resolution time-of-flight mass spectrometry [J]. Journal of Chromatography A, 2011, 1218(21): 3224-3232.
- [17] YANG L, LIU G, SHEN J, et al. Environmental characteristics and formations of polybrominated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans [J]. Environment International, 2021, 152: 106450.
- [18] 罗旺, 卢伟, 何欢, 等. 废水中有机卤的来源及分析方法研究综述 [J]. 工业水处理, 2023, 43(8): 1-11.
- [19] XU R, XIE Y, TIAN J, et al. Adsorbable organic halogens in contaminated water environment: A review of sources and removal technologies [J]. Journal of Cleaner Production, 2021, 283: 124645.
- [20] OHURA T, MIWA M. Photochlorination of polycyclic aromatic hydrocarbons in acidic brine solution [J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2016, 96(4): 524-529.
- [21] WANG J, HAO Z, SHI F, et al. Characterization of brominated disinfection byproducts formed during the chlorination of aquaculture seawater [J]. Environmental Science & Technology, 2018, 52(10): 5662-5670.
- [22] ZHANG X, CHEN Z, SHEN J, et al. Formation and interdependence of disinfection byproducts during chlorination of natural organic matter in a conventional drinking water treatment plant [J]. Chemosphere, 2020, 242: 125227.
- [23] TAYLOR C J L. The effects of biological fouling control at coastal and estuarine power stations [J]. Marine Pollution Bulletin, 2006, 53(1/4): 30-48.
- [24] CHEN P, MEI J, PENG P A, et al. Atmospheric PCDD/F concentrations in 38 cities of China monitored with pine needles, a passive biosampler [J]. Environmental Science & Technology, 2012, 46(24): 13334-13343.
- [25] LIN Q, KANG W, LIN S, et al. Atmospheric halogenated hydrocarbons emitted from a flame retardant production base and the influence on ozone formation potential and health risks [J]. Hygiene and Environmental Health Advances, 2023, 8: 100070.
- [26] PRATT K A. Tropospheric halogen photochemistry in the rapidly changing Arctic [J]. Trends in Chemistry, 2019, 1(6): 545-548.
- [27] HOSSAINI R, CHIPPERFIELD M P, MONTZKA S A, et al. Efficiency of short-lived halogens at influencing climate through depletion of stratospheric ozone [J]. Nature Geoscience, 2015, 8: 186-190.
- [28] HUANG C, SHI Y, YANG M, et al. Spatiotemporal distribution, source apportionment and health risk assessment of atmospheric volatile organic compounds using passive air samplers in a typical coastal area, China [J]. Journal of Cleaner Production, 2023, 423: 138741.
- [29] ROVERETTO M, LI M, HAYECK N, et al. Real-time detection of gas-phase organohalogenated compounds from aqueous photochemistry using orbitrap mass spectrometry [J]. ACS Earth and Space Chemistry, 2019, 3(3): 329-334.
- [30] VIONE D, MAURINO V, MINERO C, et al. Phenol chlorination and photochlorination in the presence of chloride ions in homogeneous aqueous solution [J]. Environmental Science & Technology, 2005, 39(13): 5066-5075.
- [31] AHN Y B, RHEE S K, FENNEL D E, et al. Reductive dehalogenation of brominated phenolic compounds by microorganisms associated with the marine sponge *Aplysina aerophoba* [J]. Applied and Environmental Microbiology, 2003, 69(7): 4159-4166.
- [32] 熊希瑶, 贺聪聪, 焦啸宇, 等. 水生态环境中邻苯二甲酸酯(PAEs)塑化剂的赋存及行为归趋 [J]. 中南民族大学学报(自然科学版), 2021, 40(3): 238-245.
- [33] STEEN P O, GRANDBOIS M, MCNEILL K, et al. Photochemical formation of halogenated dioxins from hydroxylated polybrominated diphenyl ethers (OH-PBDEs) and chlorinated derivatives (OH-PBCDEs) [J]. Environmental Science & Technology, 2009, 43(12): 4405-4411.
- [34] TSAI W T. Fate of chloromethanes in the atmospheric environment: Implications for human health, ozone formation and depletion, and global warming impacts [J]. Toxics, 2017, 5(4): 23.
- [35] DONG Y, PENG W, LIU Y, et al. Photochemical origin of reactive radicals and halogenated organic substances in natural waters: A review [J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 401: 123884.

- [36] LIU X, LIU G, WANG M, et al. Formation and inventory of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans and other byproducts along manufacturing processes of chlorobenzene and chloroethylene [J]. *Environmental Science & Technology*, 2023, 57(4): 1646-1657.
- [37] SIMPSON W R, BROWN S S, SAIZ-LOPEZ A, et al. Tropospheric halogen chemistry: Sources, cycling, and impacts [J]. *Chemical Reviews*, 2015, 115(10): 4035-4062.
- [38] MÉNDEZ-DÍAZ J D, SHIMABUKU K K, MA J, et al. Sunlight-driven photochemical halogenation of dissolved organic matter in seawater: A natural abiotic source of organobromine and organoiodine [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(13): 7418-7427.
- [39] MOORE R M, ZAFIRIOU O C. Photochemical production of methyl iodide in seawater [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 1994, 99(D8): 16415-16420.
- [40] MARTINO M, MILLS G P, WOELTJEN J, et al. A new source of volatile organoiodine compounds in surface seawater [J]. *Geophysical Research Letters*, 2009, 36(1): L01609.
- [41] BEITZ T, BECHMANN W, MITZNER R. Investigations of reactions of selected azaarenes with radicals in water. 2. chlorine and bromine radicals [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 1998, 102(34): 6766-6771.
- [42] ALEGRE M L, GERONÉS M, ROSSO J A, et al. Kinetic study of the reactions of chlorine atoms and Cl_2^- radical anions in aqueous solutions. 1. reaction with benzene [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2000, 104(14): 3117-3125.
- [43] ZHAO H, JIANG J, WANG Y, et al. Monohydroxylated polybrominated diphenyl ethers (OH-PBDEs) and dihydroxylated polybrominated biphenyls (di-OH-PBBs): Novel photoproducts of 2, 6-dibromophenol [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(24): 14120-14128.
- [44] STEEN P O, GRANDBOIS M, MCNEILL K, et al. Photochemical formation of halogenated dioxins from hydroxylated polybrominated diphenyl ethers (OH-PBDEs) and chlorinated derivatives (OH-PBCDEs) [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(12): 4405-4411.
- [45] LATCH D E, PACKER J L, ARNOLD W A, et al. Photochemical conversion of triclosan to 2, 8-dichlorodibenzo-*p*-dioxin in aqueous solution [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2003, 158(1): 63-66.
- [46] LATCH D E, PACKER J L, STENDER B L, et al. Aqueous photochemistry of triclosan: Formation of 2, 4-dichlorophenol, 2, 8-dichlorodibenzo-*p*-dioxin, and oligomerization products [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2005, 24(3): 517-525.
- [47] ERICKSON P R, GRANDBOIS M, ARNOLD W A, et al. Photochemical formation of brominated dioxins and other products of concern from hydroxylated polybrominated diphenyl ethers (OH-PBDEs) [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(15): 8174-8180.
- [48] MOPPER K, ZHOU X. Hydroxyl radical photoproduction in the sea and its potential impact on marine processes [J]. *Science*, 1990, 250(4981): 661-664.
- [49] NETA P, HUIE R E, ROSS A B. Rate constants for reactions of inorganic radicals in aqueous solution [J]. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 1988, 17(3): 1027-1284.
- [50] CALZA P, VIONE D, NOVELLI A, et al. The role of nitrite and nitrate ions as photosensitizers in the phototransformation of phenolic compounds in seawater [J]. *Science of the Total Environment*, 2012, 439: 67-75.
- [51] DRAPER W M, CROSBY D G. The photochemical generation of hydrogen peroxide in natural waters [J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 1983, 12(1): 121-126.
- [52] YOCIS B H, KIEBER D J, MOPPER K. Photochemical production of hydrogen peroxide in Antarctic Waters [J]. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 2000, 47(6): 1077-1099.
- [53] COOPER W J, ZIKA R G, PETASNE R G, et al. Photochemical formation of hydrogen peroxide in natural waters exposed to sunlight [J]. *Environmental Science & Technology*, 1988, 22(10): 1156-1160.
- [54] PETASNE R G, ZIKA R G. Fate of superoxide in coastal sea water [J]. *Nature*, 1987, 325(6104): 516-518.
- [55] RUSH J D, BIELSKI B H J. Pulse radiolytic studies of the reaction of perhydroxyl/superoxide O_2^- with iron(II)/iron(III) ions. The reactivity of HO_2/O_2^- with ferric ions and its implication on the occurrence of the *Haber-Weiss* reaction [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1985, 89(23): 5062-5066.
- [56] TEHRANI R, VAN AKEN B. Hydroxylated polychlorinated biphenyls in the environment: Sources, fate, and toxicities [J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2014, 21(10): 6334-6345.
- [57] DELA CRUZ A L N, GEHLING W, LOMNICKI S, et al. Detection of environmentally persistent free radicals at a superfund wood treating site [J]. *Environmental Science*

- & Technology, 2011, 45(15): 6356-6365.
- [58] TANG Z, HUANG Q, YANG Y. PCDD/Fs in fly ash from waste incineration in China: A need for effective risk management[J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47(11): 5520-5521.
- [59] CHANG M B, HUANG T F. Dioxin contents in fly ash from large-scale MSW incinerators in Taiwan [J]. Chemosphere, 1999, 39(15): 2671-2680.
- [60] SAKAI S I, WATANABE J, HONDA Y, et al. Combustion of brominated flame retardants and behavior of its byproducts [J]. Chemosphere, 2001, 42 (5/7) : 519-531.
- [61] YANG L, LIU G, ZHENG M, et al. Pivotal roles of metal oxides in the formation of environmentally persistent free radicals [J]. Environmental Science & Technology, 2017, 51(21): 12329-12336.
- [62] 杨元平, 杨莉莉, 刘国瑞, 等. 工业热过程中无意产生的持久性有机污染物生成机理[J]. 中国科学(化学), 2021, 51(4): 401-409.
- [63] FARQUAR G R, ALDERMAN S L, POLIAKOFF E D, et al. X-ray spectroscopic studies of the high temperature reduction of Cu(II)O by 2-chlorophenol on a simulated fly ash surface [J]. Environmental Science & Technology, 2003, 37(5): 931-935.
- [64] WANG D, XU X, CHU S, et al. Analysis and structure prediction of chlorinated polycyclic aromatic hydrocarbons released from combustion of polyvinylchloride [J]. Chemosphere, 2003, 53(5): 495-503.
- [65] XU Y, YANG L, ZHENG M, et al. Chlorinated and brominated polycyclic aromatic hydrocarbons from metallurgical plants [J]. Environmental Science & Technology, 2018, 52(13): 7334-7342.
- [66] SUN J L, ZENG H, NI H G. Halogenated polycyclic aromatic hydrocarbons in the environment [J]. Chemosphere, 2013, 90(6): 1751-1759.
- [67] MIYAKE Y, TOKUMURA M, WANG Q, et al. Mechanism of formation of chlorinated *Pyrene* during combustion of polyvinyl chloride [J]. Environmental Science & Technology, 2017, 51(24): 14100-14106.
- [68] MYNENI S C B. Formation of stable chlorinated hydrocarbons in weathering plant material [J]. Science, 2002, 295(5557): 1039-1041.
- [69] AEPPLI C, BASTVIKEN D, ANDERSSON P, et al. Chlorine isotope effects and composition of naturally produced organochlorines from chloroperoxidases, flavin-dependent halogenases, and in forest soil [J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47(13): 6864-6871.
- [70] 耿召良, 王浩鑫, 赵沛基, 等. 卤代酶与生物卤化反应进展[J]. 云南植物研究, 2009, 31(3): 269-278.

(责编&校对 刘钊)