

城市污水处理厂污泥中卤代甲基磺酸的液相色谱 - 串联质谱分析方法研究

刘 凯¹, 史亚利^{2*}, 蔡亚岐², 何绪文^{1*}

(1. 中国矿业大学(北京) 化学与环境工程学院, 北京 100083; 2. 中国科学院生态环境研究中心
环境化学与生态毒理学国家重点实验室, 北京 100085)

摘要: 建立了测定城市污水处理厂污泥样品中5种卤代甲基磺酸的高效液相色谱-串联质谱(HPLC-MS/MS)方法。通过对萃取溶剂、提取方式和萃取次数等条件进行优化, 确定最佳萃取条件为: 萃取溶剂为甲醇-水(体积比1:1)混合溶液, 摇床振荡提取1 h, 萃取1次。在该条件下对一氯甲基磺酸(Cl-MSA)、二氯甲基磺酸(Cl₂-MSA)、三氯甲基磺酸(Cl₃-MSA)、一溴甲基磺酸(Br-MSA)和三氟甲基磺酸(F₃-MSA)的萃取效率分别为(48.4 ± 2.8)%、(68.3 ± 0.9)%、(81.0 ± 4.8)%、(38.0 ± 1.1)%和(99.1 ± 1.2)%。该方法的线性范围为0.05 ~ 50 μg · kg⁻¹, 相关系数(*r*)大于0.991, 各化合物的检出限(*S/N*=3)为0.003 ~ 0.018 μg · kg⁻¹, 定量下限为0.010 ~ 0.059 μg · kg⁻¹; 对实际样品的加标回收率为73.8% ~ 101%, 相对标准偏差为2.3% ~ 12.5%, 可满足污泥样品中痕量卤代甲基磺酸的分析需求。

关键词: 卤代甲基磺酸; 污泥; 高效液相色谱-串联质谱(HPLC-MS/MS)

中图分类号: O657.63; X132 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4957(2018)10-1274-05

Determination of Five Halogenated Methyl Sulfonic Acids in Sludge from Municipal Sewage Treatment Plant by HPLC - MS/MS

LIU Kai¹, SHI Ya-li^{2*}, CAI Ya-qi², HE Xu-wen^{1*}

(1. School of Chemical & Environmental Engineering, China University of Mining & Technology (Beijing), Beijing 100083, China; 2. State Key Laboratory of Environmental Chemistry and Ecotoxicology, Research Center for Eco-Environmental Science, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

Abstract: A method of high performance liquid chromatography - tandem mass spectrometry (HPLC - MS/MS) was presented for the determination of five halogenated methyl sulfonic acids (HMSAs) in sludge from municipal sewage treatment plant. Through investigation on extract solvent, extraction method and times, the optimum conditions were obtained as follows: the mixture of methanol and water (1 : 1, by volume) was selected as extraction solvent, samples were continually oscillated at 350 r/min for 1 hour, and extracted once. Under the optimized conditions, the extraction efficiencies were (48.4 ± 2.8)%, (68.3 ± 0.9)%, (81.0 ± 4.8)%, (38.0 ± 1.1)% and (99.1 ± 1.2)% for chloromethanesulfonic acid, dichloromethanesulfonic acid, trichloromethanesulfonic acid, bromomethanesulfonic acid and trifluoromethanesulfonic acid, respectively. The calibration curves for the analytes were linear in the range of 0.05 - 50 μg · kg⁻¹ with their correlation coefficients (*r*) larger than 0.991. The limits of detection (LOD) of the method ranged from 0.003 to 0.018 μg · kg⁻¹ for HMSAs, and the limits of quantitation (LOQ) were in the range of 0.010 - 0.059 μg · kg⁻¹. The spiked recoveries for HMSAs in sewage sludge were in the range of 73.8% - 101% with relative standard deviations of 2.3% - 12.5%.

Key words: halogenated methyl sulfonic acids; sewage sludge; high performance liquid chromatography - tandem mass spectrometry (HPLC - MS/MS)

收稿日期: 2018-06-26; 修回日期: 2018-07-26

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项资助(2014ZX07405001)

* 通讯作者: 史亚利, 博士, 副研究员, 研究方向: 新型污染物的分析方法和环境行为, E-mail: shiyali@ceees.ac.cn
何绪文, 博士, 教授, 研究方向: 水污染控制工程, E-mail: hjinghua@vip.sina.com

消毒副产物(Disinfection by-products, DBPs)是指消毒剂对水体进行消毒时与水体中有机物反应生成的一系列副产物,种类繁多,其中得到确认的有600多种^[1],这些DBPs大致可分成三卤甲烷^[2](Trihalomethanes, THMs)、卤乙酸^[3](Haloacetic acids, HAAs)、卤乙腈^[4](Haloacetonitriles, HANs)和致诱变化合物^[5]4类。它们对人体有不同程度的伤害,目前,流行病学研究和动物实验表明,THMs具有致突变和致癌性^[6];HANs在水中的质量浓度虽仅有 $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 至 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的水平,但其毒性比含碳DBPs更强^[7];HAAs具有生殖^[8]和发育毒性^[9],其中二氯乙酸具有明显的神经毒性,可引起心脏畸形^[10]。与饮用水相比,城市污水中有机物种类更多,数量更大^[11],经消毒处理后的消毒副产物变化也更加复杂^[12],而且污水中的有机物易于吸附在活性污泥中^[13]。目前对污泥中的消毒副产物研究的报道极少,污水处理厂污泥再利用也常被认为是有关环境中有机污染物的来源之一。因此,研究污泥中消毒副产物的污染情况具有重要的现实意义。

卤代甲基磺酸(HMSAs)是新近报道的一类新型污染物,目前证实主要在城市自来水厂对饮用水进行消毒处理时产生,因此被认为是一类新型消毒副产物^[14]。HMSAs和HAAs的分子结构十分相似,推测HMSAs很可能对人体有一定程度的伤害,但是目前对该类新型污染物的研究极少,只在欧洲部分国家和地区的饮用水中有少量检出的报道^[15],关于其分析方法及污染水平等的研究处于空白状态,我国目前尚无相关研究报道,因此从环境科学角度给予HMSAs以高度关注具有重要的现实意义。

灵敏、准确、高效的分析方法是开展HMSAs环境科学研究的前提,但目前尚缺乏污泥样品中HMSAs的分析方法。本文致力于研究适用于污泥中HMSAs的萃取和净化方法,并与高效液相色谱-串联质谱检测技术结合,建立了适用于实际污泥样品中HMSAs分析的有效方法。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

UltiMate 3000液相色谱仪,配有二元高压泵、自动进样器、柱温箱和Chromeleon软件(Themofisher Scientific Co.),分析柱为Acclaim HILIC-10($3 \mu\text{m}$, 120 \AA , $3.0 \text{ mm} \times 150 \text{ mm}$)。API3200三重四极杆串联质谱系统,配有电喷雾离子化源和Analyst 1.4.1工作站(美国应用系统生物公司)。DT5-2B型低速台式离心机(北京时代北利离心机有限公司);KQ-500DE型数控超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司);KS4000i控温摇床(德国IKA公司);LGJ-12B型冷冻干燥机(北京松源华兴科技发展有限公司);Milli-Q超纯水仪(美国Millipore公司)。

甲酸铵、氨水、二氯甲烷(色谱纯,AlfarAesar公司);甲醇、乙腈(色谱纯,Fisher Scientific公司);甲酸(色谱纯)、三氟甲基磺酸($>99\%$)和一溴甲基磺酸($>95\%$)均购自Sigma-Aldrich公司;一氯甲基磺酸($>98.5\%$)、二氯甲基磺酸($>95\%$)、三氯甲基磺酸($>98.5\%$)均委托上海孜岚医药科技有限公司定制合成;Oasis WAX 6cc(150 mg)前处理柱(Waters公司)。

1.2 色谱与质谱条件

色谱条件:色谱柱为Acclaim HILIC-10($3 \mu\text{m}$, $3.0 \text{ mm} \times 150 \text{ mm}$),流动相为乙腈- $100 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 甲酸铵溶液(体积比95:5, pH 6.5),流速为 0.3 mL/min ,进样体积为 $20 \mu\text{L}$,样品分析时间为 10 min 。

质谱条件:目标物以ESI负离子扫描,采用多反应监测(MRM)模式对HMSAs进行检测,离子源温度为 $500 \text{ }^\circ\text{C}$,喷雾电压为 $-4 \text{ } 500 \text{ V}$,雾化气和辅助雾化气均为 $3.45 \times 10^5 \text{ Pa}$,碰撞气和气帘气为 $0.28 \times 10^5 \text{ Pa}$,解簇电压(Declustering potential, DP)、碰撞能量(Collision energy, CE)等优化后的质谱相关参数如表1所示。

1.3 样品前处理

污水处理厂活性污泥冷冻干燥后,研磨过筛(50目)。准确称取 1 g 污泥样品置于 15 mL 聚丙烯离心管中,加入萃取剂,摇床振荡,离心($4 \text{ } 000 \text{ r/min}$)后收集上清液,氮吹至 1 mL 。取上清液用超纯水稀释至 50 mL ,使用WAX固相萃取小柱对其进行净化处理:WAX固相萃取柱先分别用 1 mL 5%氨水甲醇溶液、 1 mL 2%甲酸甲醇溶液和 1 mL 20%二氯甲烷甲醇溶液(均为体积分数)进行活化,再用 3 mL 超纯水转化成上样状态,样品上样速度为每秒 $1 \sim 2$ 滴,上样后抽干 1 h ,吸附于柱上的待测物分别

用 2 mL 5% 氨水甲醇溶液、2 mL 2% 甲酸甲醇溶液和 2 mL 20% 二氯甲烷甲醇溶液进行解析, 合并解析溶液, 氮吹后再用乙腈定容至 1 mL 进样分析。

表 1 HMSAs 的质谱检测条件
Table 1 The experimental conditions of mass spectrometry for HMSAs

Compound	Precursor ion/product ion	Entrance potential/V	Declustering potential/V	Collision cell entrance potential /V	Collision energy/eV	Collision cell exit potential/V
Cl - MSA	128. 9/80. 1 [*] , 130. 9/80. 1	-7, -7	-25, -30	-8, -8	-5, -5	-37, -37
Cl ₂ - MSA	162. 5/80. 1 [*] , 164. 5/80. 1	-6, -6	-25, -23	-9, -7	-5, -5	-40, -40
Cl ₃ - MSA	196. 7/80. 1 [*] , 198. 7/80. 1	-5, -6	-25, -27	-9, -8	-5, -5	-45, -45
Br - MSA	172. 8/78. 9 [*] , 174. 9/81. 1	-5, -5	-28, -25	-10, -11	-5, -5	-25, -30
F ₃ - MSA	148. 4/80. 1 [*] , 148. 4/99. 1	-10, -10	-40, -40	-10, -17	-5, -5	-35, -35

* quantitative ion

进行加标回收实验时, 1 g 污泥样品中加入 100 μL 50 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的混合标准溶液(Cl - MSA、Cl₂ - MSA、Cl₃ - MSA、Br - MSA 和 F₃ - MSA), 充分涡旋混匀, 室温老化 2 h 后, 按照污泥样品萃取方法进行处理。

2 结果与讨论

2.1 萃取剂及其 pH 值的选择

2.1.1 萃取剂的选择 卤代甲基磺酸为水溶性强的有机污染物, 常选用极性强的溶剂(甲醇、乙腈等)或其与水的混合溶液为萃取溶剂, 本文考察了甲醇、乙腈、水、甲醇 - 水、乙腈 - 水、乙腈 - 甲醇(混合溶剂体积比均为 1 : 1) 6 种溶剂对卤代甲基磺酸的萃取效率。萃取剂每组做 3 个平行样, 按“1.3”萃取和净化步骤对样品进行处理。

6 种萃取溶剂对卤代甲基磺酸的萃取效率见图 1, 以纯甲醇、乙腈或甲醇 - 乙腈混合溶液为萃取剂时, 萃取效率较差, 平均萃取效率约为 20%, 不满足检测要求。萃取剂加水后萃取效率显著提高, 其中以甲醇 - 水(1 : 1)的萃取效果最好, 其对 Cl - MSA、Cl₂ - MSA、Cl₃ - MSA、Br - MSA 和 F₃ - MSA 的萃取效率分别为 $(48.4 \pm 2.8)\%$ 、 $(68.3 \pm 0.9)\%$ 、 $(81.0 \pm 4.8)\%$ 、 $(38.0 \pm 1.1)\%$ 和 $(99.1 \pm 1.2)\%$, 其次是乙腈 - 水, 其萃取效率为 $(31.7 \pm 1.2)\%$ ~ $(80.2 \pm 2.3)\%$, 原因可能是甲醇的极性强于乙腈, 卤代甲基磺酸为强极性物质, 根据相似相溶原则, 甲醇的提取效率优于乙腈。若仅以水为萃取剂时, 萃取效果较差, 对三氯甲基磺酸的萃取效率低至 $(32.6 \pm 1.3)\%$ 。因此最终选取甲醇 - 水(1 : 1)混合溶液为最佳萃取剂。

2.1.2 萃取剂 pH 值的优化 以甲醇 - 水(1 : 1)为萃取剂, 考察了其 pH 值分别为 3.0、5.0、7.0 时对萃取效率的影响, 结果表明 pH 值的改变对萃取效率影响微弱, 但以 pH 值为中性时萃取效率更好, 且不需调节 pH 值, 操作简单方便, 故萃取剂的 pH 值选择为中性。

2.2 提取方式的影响

以甲醇 - 水(1 : 1)为萃取剂, 考察了超声和摇床振荡两种提取方式对萃取效率的影响。样品前处理过程同上。实验分为 3 组, 每组 3 个平行。第 1 组超声提取 1 h; 第 2 组以 350 r/min 速度摇床振荡提取 1 h; 第 3 组先超声 0.5 h, 再摇床振荡提取 0.5 h。结果显示, 3 组萃取方式对 F₃ - MSA 的萃取影响不大, 其萃取效率分别为 $(96.5 \pm 7.8)\%$ 、 $(99.1 \pm 1.2)\%$ 和 $(98.3 \pm 1.9)\%$, 但振荡提取对其它 4 种 HMSAs 的效果较好, Cl - MSA、Cl₂ - MSA、Cl₃ - MSA 和 Br - MSA 的萃取效率分别为 $(48.4 \pm 2.8)\%$ 、 $(68.3 \pm 0.9)\%$ 、 $(81.0 \pm 4.8)\%$ 和 $(38.0 \pm 1.1)\%$; 因此本文最终选择摇床振荡提取方式。

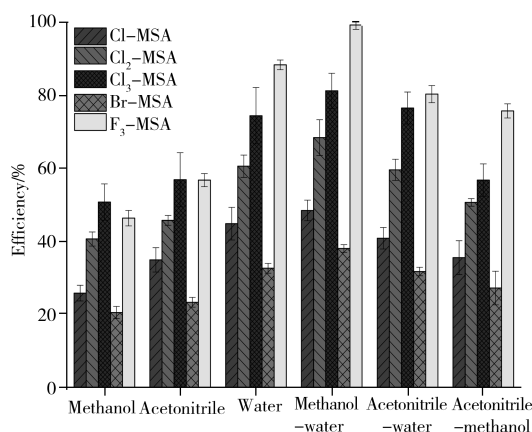


图 1 不同萃取剂对 HMSAs 的萃取效果
Fig. 1 Influence of different extractants on extraction efficiencies of HMSAs

2.3 萃取次数的优化

对于难萃取样品,适当重复萃取次数有助于获得满意的萃取结果。本研究考察了萃取次数对萃取效率的影响,发现随着萃取次数的增加,卤代甲基磺酸的萃取效率较接近,萃取 1 次、2 次和 3 次的总萃取效率分别为 $(38.0 \pm 1.0)\% \sim (99.1 \pm 1.2)\%$ 、 $(39.8 \pm 5.8)\% \sim (95.4 \pm 8.1)\%$ 和 $(35.0 \pm 3.4)\% \sim (97.2 \pm 4.5)\%$ 。考虑到操作方便和节约时间,实验最终选择萃取 1 次。

2.4 解析溶剂的优化

被吸附于固相萃取剂上的分析物能否高效解析,对于获得准确的分析结果至关重要。考虑到目标分析物均为强极性的小分子有机酸,采用以强极性的甲醇为主要成分的洗脱剂,并适当调节酸碱度以获得最佳洗脱效果。结果表明,依次用 2 mL 5% 氨水甲醇溶液、2 mL 2% 甲酸甲醇溶液和 2 mL 20% 二氯甲烷甲醇溶液进行洗脱后合并洗脱液的方法,可以获得最佳效果。

2.5 方法评价

2.5.1 线性关系与检出限 选用不含 HMSAs 的土壤样品为基质,加入一定量的标准溶液,使土壤样品中的浓度分别为 0.05、0.1、0.2、0.5、1、2、5、10、20、50 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$,用优化的样品处理方法对目标物进行萃取净化后进样分析,以分析物的峰面积(y)为纵坐标,以对应的浓度(x)为横坐标绘制工作曲线。结果显示,该方法对 5 种 HMSAs 在 0.05~50 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 范围内具有良好线性关系($r > 0.991$),方法的检出限(LOD, $S/N=3$)为 0.003~0.018 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ (干重),定量下限(LOQ, $S/N=10$)为 0.010~0.059 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ (表 2)。图 2 为土壤样品加标 5 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ HMSAs 的色谱图。

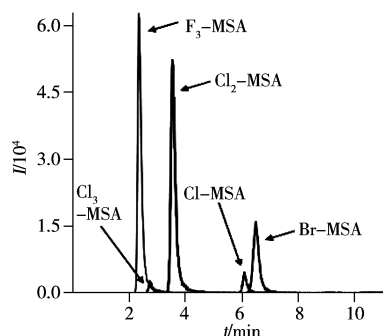


图 2 HMSAs 的色谱图
Fig. 2 Chromatogram of HMSAs

表 2 HMSAs 的线性方程、相关系数、线性范围、检出限及定量下限

Table 2 Linear equations, correlation coefficients(r), linear ranges, LODs and LOQs of HMSAs

Compound	Regression equation	r	Linear range/ $(\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1})$	LOD/ $(\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1})$	LOQ/ $(\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1})$
Cl-MSA	$y = 3.76 \times 10^4 x + 5.43 \times 10^3$	0.995 5	0.10~50	0.018	0.059
Cl ₂ -MSA	$y = 3.07 \times 10^5 x + 2.33 \times 10^3$	0.995 0	0.05~50	0.003	0.010
Cl ₃ -MSA	$y = 1.15 \times 10^4 x + 15.4$	0.991 4	0.10~50	0.010	0.033
Br-MSA	$y = 1.68 \times 10^5 x - 295$	0.992 6	0.05~50	0.006	0.020
F ₃ -MSA	$y = 2.29 \times 10^5 x + 1.82 \times 10^3$	0.996 2	0.05~50	0.006	0.020

2.5.2 回收率与相对标准偏差 以不含 HMSAs 的土壤基质进行加标回收实验,加标水平为 0.50、5.00、50 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$,每组 5 个平行样,加标回收率和相对标准偏差(RSD)结果见表 3。该方法的回收率为 90.8%~114%,RSD 为 2.1%~9.8%,可以满足环境研究工作的实际需求。

表 3 HMSAs 的加标回收率及相对标准偏差($n=5$)

Table 3 Recoveries and relative standard deviation of HMSAs($n=5$)

Compound	Added/ $(\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1})$	Measured/ $(\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1})$	Average recovery/%	RSD/%
Cl-MSA	0.50, 5.00, 50	0.513, 5.71, 49.6	103, 114, 99.2	7.7, 4.3, 4.2
Cl ₂ -MSA	0.50, 5.00, 50	0.519, 5.02, 46.3	104, 100, 92.6	9.8, 9.7, 2.1
Cl ₃ -MSA	0.50, 5.00, 50	0.514, 5.47, 51.4	103, 109, 103	7.4, 5.9, 2.2
Br-MSA	0.50, 5.00, 50	0.501, 5.23, 48.9	100, 105, 97.8	7.7, 6.5, 6.1
F ₃ -MSA	0.50, 5.00, 50	0.487, 5.03, 45.4	97.4, 101, 90.8	6.1, 5.8, 4.0

2.6 实际样品的分析

应用本方法测定了北京市某城市污水处理厂二沉池回流污泥中 HMSAs 的含量,并进行了加标回收实验。选取 3 个污泥样品,每个样品平行处理 5 份,测得污泥中 HMSAs 的含量为 1.33~3.68 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$,加标 5.00 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时 5 种 HMSAs 的回收率为 73.8%~101%,RSD 为 2.3%~12.5%。

3 结论

通过对萃取溶剂、萃取方式和萃取次数等样品前处理条件的优化,确定了污泥样品的最优萃取条

件, 并通过与高效液相色谱-串联质谱结合, 建立了污泥样品中5种HMSAs的分析方法。该方法用于实际污泥样品的分析, 结果满意。

参考文献:

- [1] Nieuwenhuijsen M J, Grellier, Smith R, Iszatt N, Bennett J, Best N. *Philos. Trans. Math. Phys. Eng. Sci.*, **2009**, 367(1904): 4043-4076.
- [2] Golea D M, Upton A, Jarvis P, Moore G, Sutherland S, Parsons S A. *Water Res.*, **2017**, 112: 226-235.
- [3] Bond T, Goslan E H, Jefferson B, Roddick F, Fan L, Parsons S A. *Water Res.*, **2009**, 43(10): 2615-2622.
- [4] Richardson S D, Plewa M J, Wagner E D, Schoeny R, Demarini D M. *Mutat. Res. Rev. Mutat. Res.*, **2007**, 636(1/3): 178-242.
- [5] Daiber E J, Demarini D M, Ravuri S A, Liberatore H K, Cuthbertson A A, Thompson-Klemish A. *Environ. Sci. Technol.*, **2016**, 50(13): 6652-6662.
- [6] Chang C C, Ho S C, Wang L Y, Yang C Y. *J. Toxicol. Environ. Health*, **2007**, 70(20): 1752-1757.
- [7] Muellner M G, Wagner E D, McCalla K, Richardson S D, Woo Y T, Plewa M J. *Environ. Sci. Technol.*, **2007**, 41(2): 645-651.
- [8] Lee J, Kim E S, Roh B S, Eom S W, Zoh K D. *Environ. Monitor. Assess.*, **2013**, 185(9): 7675-7691.
- [9] Nieuwenhuijsen M J. *Global Nest*, **2005**, 7(1): 128-144.
- [10] Carter J H, Carter H W, Deddens J A. *Environ. Health Perspect.*, **2003**, 111(1): 53-64.
- [11] Sun Y X, Wu Q Y, Hu H Y, Tian J. *J. Hazard. Mater.*, **2009**, 168(2/3): 1290-1295.
- [12] Batt A L, Kim S, Aga D S. *Chemosphere*, **2007**, 68(3): 428-435.
- [13] Lindberg R H, Olofsson U, Rendahl P, Johansson M I, Tysklind M, Andersson B A. *Environ. Sci. Technol.*, **2006**, 40(3): 1042-1048.
- [14] Li C, Wang D, Xu X, Wang Z. *Sci. Total Environ.*, **2017**, 587/588: 177-184.
- [15] Zahn D, Frömel T, Knepper T P. *Water Res.*, **2016**, 101: 292-299.

国家自然科学基金资助项目补充通知: 简化报表及流程

国家自然科学基金委员会关于国家自然科学基金资助项目资金管理的补充通知 国科金发财〔2018〕88号

有关单位:

为了贯彻落实《国务院关于优化科研管理提升科研绩效若干措施的通知》精神, 根据国家自然科学基金委员会2018年第10次委务会议决定, 现就《国家自然科学基金资助项目资金管理办法》(财教〔2015〕15号)有关问题补充通知如下:

一、国家自然科学基金资助项目资金直接费用中除设备费外, 其他科目预算调整权全部下放给依托单位。设备费预算一般不予调增, 如需调减的由依托单位审批。依托单位应按照国家有关规定完善管理制度, 及时为科研人员办理调整手续。

二、简化报表及流程, 取消依托单位项目资金年度收支报告编制报送。

三、依托单位要切实履行主体责任, 加快建立健全学术助理和财务助理制度, 通过购买财会等专业服务, 把科研人员从报表、报销等具体事务中解脱出来。相关费用可由依托单位根据情况通过科研项目资金等渠道解决。

四、对于2015年(不含)以前批准资助的在研项目, 其是否列支间接费用由依托单位自主决定。如列支, 则在项目预算总额不变的前提下, 由依托单位按规定进行预算调整, 在直接费用“其他支出”科目列支。根据研究需要, 可按规定对劳务费、专家咨询费等科目预算进行调整。

五、项目通过结题验收并且依托单位信用评价好的, 项目结余资金由依托单位统筹安排, 专门用于基础研究的直接支出。若2年后(自验收结论下达后次年的1月1日起计算)结余资金仍有剩余的, 应当按原渠道退回。

国家自然科学基金委员会
2018年9月26日