环境科学
(HUANJING KEXUE)
ENVIRONMENTAL SCIENCE
第44卷 第8期
2023年8月15日

目 次

2013~2020年天津市 $PM_{2.5}$-O_3 污染变化趋势和影响因素分析 …… 肖致美, 李亚菲, 高璟赟, 李鹏, 蔡子颖, 郑乃源, 张裕芬, 戢运峰 (4211)
2015~2020年济南市 O_3 污染趋势及敏感性变化分析 …… 孙晓艳, 孙军, 郭萌萌, 刘杨, 王宝琳, 范国兰, 许宏宇, 姜腾龙 (4220)
南京市南部地区 O_3 污染特征、生成敏感性及传输影响分析 …… 郑新梅, 胡崑, 王鸣, 谢放尖, 王艳 (4231)
天津市"十三五"期间 O_3 污染特征和驱动因子 …… 李源, 肖致美, 毕晓辉, 蔡子颖, 徐虹, 高璟赟, 郑乃源, 杨宁 (4241)
基于随机森林的南京市 $PM_{2.5}$ 和 O_3 对减排的响应 …… 尚永杰, 茅宇豪, 廖宏, 胡建林, 邹泽庸 (4250)
基于四维通量法的佛山臭氧污染输送量化 …… 吴莉萍, 莫海华, 杨丽婷, 蔡梓炯, 吴国彤, 白玉洁, 邓思欣, 司徒淑娉, 常鸣, 王雪梅 (4262)
污染地块 VOCs 源衰减对室内蒸气入侵风险的影响 …… 钟茂生, 汪洋, 姜林, 张丽娜, 马琳, 张瑞环, 赵莹, 李吉鸿 (4271)
2017~2020年长江流域水体污染物通量时空变化特征分析 …… 郭朝臣, 雷坤, 李晓光, 周波, 吕旭波 (4279)
滹沱河流域山区地表水-地下水水化学空间变化特征、影响因素及其来源 …… 孔晓乐, 常玉儒, 刘夏, 赵小宁, 沈彦军 (4292)
重庆东南部岩溶水金属元素空间分布、源解析及健康风险评价 …… 谢浩, 邹胜章, 李军, 申豪勇, 林永生, 周长松, 朱丹尼, 王志恒 (4304)
衡水市桃城区浅层地下水咸化成因 …… 何锦, 张怀胜, 蔡五田, 王雨山 (4314)
吐鲁番南盆地平原区地下水污染风险评价 …… 白凡, 周金龙, 周殷竹, 韩双宝, 孙英 (4325)
金属硫化物矿山水系统中微生物群落组成及多样性 …… 丁聪聪, 朱旭炎, 赵兴青, 陆金, 周宇诚, 张欣怡, 王霄鹏 (4334)
白洋淀上覆水及沉积物中微塑料赋存特征 …… 程昕煜, 杨丽虎, 宋献方 (4344)
基于溶解性有机物分子指纹特征解析城市河道污染来源与机制 …… 朱弈, 叶建锋, 孙晓楠, 胡曙煜, 陈勋, 唐建飞, 陈浩 (4353)
甾体激素在污水处理厂中的赋存特征和行为归趋 …… 刘媛媛, 冯慧, 张云, 叶亮, 钟琴, 邹华 (4364)
博鳌近岸海域表层沉积物中持久性有机污染物的分布、来源与生态风险评价 …… 郝润波, 符国伟, 宋艳伟, 傅开哲, 袁坤 (4374)
太原市耕地土壤 PAHs 的含量、分布、源解析与风险评价 …… 吴张伟, 段永红, 刘立文, 徐立帅, 陈香玲, 姚旭红 (4387)
雄安新区土壤氟地球化学特征及健康风险评价 …… 郭志娟, 刘飞, 周亚龙, 王乔林, 王成文 (4397)
基于 APCS-MLR 和 PMF 模型解析黄河下游文化公园土壤重金属污染特征及来源分析 …… 段海静, 马嘉玉, 彭超月, 刘德新, 王玉龙, 李旭辉, 马建华 (4406)
锰矿区周边农田土壤重金属污染特征、来源解析及风险评价 …… 余高, 陈芬, 张晓东, 孙约兵 (4416)
老工业城市土壤-作物系统重金属的迁移累积及风险协同评价 …… 王莹, 董爱俊, 杨建锋, 马彦斌, 王泽晶, 杨凡燕 (4429)
畜禽粪肥还田四环素类抗生素(TCs)在土壤-蔬菜系统的分布特征及风险评估 …… 丁丹, 黄晓侬, 顾静仪, 陈澄宇, 龙新宪, 曾巧云 (4440)
地质高背景区外源污染叠加条件下大白菜对 Cd、Pb、Zn 累积途径探究 …… 简槐良, 刘鸿雁, 梅雪, 毛诗佳, 刘芳, 张秋野, 敬鹏 (4448)
微塑料与铅复合污染对玉米种子萌发与生长的影响 …… 马贵, 廖彩云, 周悦, 丁家富, 周炎炎, 王展, 马燕 (4458)
施加 Fe_3O_4/桑树杆生物炭对土壤砷形态和水稻砷含量的影响 …… 阮麟乔, 梁美娜, 丁艳梅, 曹海燕, 刘崇敏, 成官文, 朱义年, 王敦球 (4468)
生物炭与氮肥复施对镉污染水稻土修复效应及机制 …… 张丽, 李如霞, 何玉垒, 姚彦坡, 林大松 (4479)
不同氮肥配施生物炭对镉污染土壤青菜镉吸收的影响 …… 李平, 聂浩, 郎漫, 朱燕菊, 姜海波, 李楠 (4489)
椰纤维生物炭及其硝酸改性对稻田土壤中 Pb 钝化的影响 …… 侯正伟, 李建宏, 李财生, 张婧旻, 林清火, 赵庆杰, 吴治澎, 王禹 (4497)
生物炭施用对微塑料污染石灰性土壤理化性质和细菌群落的影响 …… 冉泰山, 龙健, 廖洪凯, 李娟, 杨国梅, 赵雨鑫 (4507)
改性生物炭负载零价铁对土壤中三氯乙烯的去除及微生物响应 …… 陆海楠, 理鹏, 郭琳, 徐佳成, 杨洁, 黄沈发, 柯天英 (4519)
改性酒糟生物炭对紫色土养分及酶活性的影响 …… 由乐林, 谢永红, 王子芳, 杨文娜, 高明 (4530)
化肥减量配施生物炭和秸秆增加了坡耕地土壤中流磷流失风险 …… 赖佳鑫, 邓华, 朱浩宇, 黄容, 龙翼, 王子芳, 高明 (4541)
污泥和鸡粪生物炭制备及其老化过程中的碳损失 …… 张滢, 张长浩, 张秀芳, 段文焱, 陈芳媛 (4554)
化肥和有机肥配施生物炭对根际土壤反硝化势和反硝化细菌群落的影响 …… 谢军, 王子芳, 王鉴燕, 熊子怡, 高明 (4565)
黄河下游谷子花生间作农田土壤细菌群落结构与功能预测 …… 刘柱, 南镇武, 林松明, 孟维伟, 于海秋, 谢立勇, 张正, 万书波 (4575)
微咸水灌溉下微生物菌肥对盐渍土理化性质和细菌群落的影响 …… 刘月, 杨树青, 张万锋, 娄帅 (4585)
高效石油降解菌修复石油污染土壤与强化机制分析 …… 姚贞先, 王丽萍, 李丹, 李亚平, 何士龙, 赵雅琴 (4599)
土地集约利用程度对华北潮土农田土壤微生物群落丰度和死生物物质积累的影响 …… 李胜君, 盛美君, 李刚, 王蕊, 李洁, 张贵龙, 修伟明 (4611)
中国省域碳达峰路径与政策 …… 苗安康, 袁越, 吴涵, 马欣, 邵辰宇 (4623)
基于碳减排成本的我国省域碳补偿机制 …… 钟诗雨, 张晓敏, 吴佳, 邬娜, 封强, 傅泽强 (4637)
不同施肥措施下长江经济带地区农田土壤有机碳含量的变化分析 …… 刘欣宇, 卢江, 孟璇, 刘铮, 宋鹏, 李季, 田光明 (4647)
中国西北地区多情景土地利用优化与碳储量评估 …… 陈宁, 辛存林, 唐道斌, 张亮, 辛顺杰 (4655)
陕西渭北旱塬区生境质量及碳储量时空演变分析与模拟 …… 古圳威, 刘京, 陈怡, 卢新冉, 王思轶 (4666)
气候变暖对四川盆地水稻土有机碳含量变化的影响 …… 李艾雯, 宋靓颖, 冉敏, 李文丹, 张元媛, 李呈吉, 史文娇, 李启权 (4679)
降水改变下撂荒草地的化学计量失衡改变调节土壤呼吸 …… 王佳懿, 王兴, 王源苗, 房景博, 夏开拉·阿克拜, 祖丽皮耶·居热艾提, 杨改河, 任成杰, 韩新辉 (4689)
水盐环境对黄河口淡水湿地土壤碳、氮、磷生态化学计量特征的影响 …… 秦纪法, 张佳彭, 桑娈, 杨云斐, 杨继松, 王志康, 栗云召, 周迪, 于君宝 (4698)
中国省域土壤重金属空间分布特征及分区管控对策 …… 石航源, 王鹏, 郑家桐, 肖荣波, 邓一荣, 庄长伟 (4706)
壬基酚的环境生物地球化学研究进展及对新污染物管理的建议 …… 洪亚军, 冯承莲, 徐大勇, 吴丰昌 (4717)
微塑料的形成机制及其环境分布特征研究进展 …… 张龙飞, 刘玉环, 阮榕生, 赵蓝天, 王允圃, 张琦, 曹雷鹏, 崔宪, 巫小丹, 郑洪立 (4728)
生物炭添加对土壤温室气体排放影响的长短期效应研究进展 …… 周咏春, 吴柳林, 李丹阳, 郭思伯, 陈志敏, 李正龙, 赵研 (4742)
铁基双金属催化剂活化过硫酸盐去除水中抗生素研究进展 …… 魏健, 张新怡, 郭壮, 宋永会 (4751)
畜禽粪便污染的环境风险与资源化处理技术分析 …… 安婧, 丁子明, 高程程, 胡芳雨, 魏树和 (4764)
《环境科学》征订启事(4230) 《环境科学》征稿简则(4303) 信息(4506, 4678, 4741)

Eco-Environmental Knowledge Web
环 境 科 学
Environmental Science
第44卷第8期 2023年8月
Vol.44, No.8 Aug., 2023

甾体激素在污水处理厂中的赋存特征和行为归趋

刘媛媛[1], 冯慧[1], 张云[1*], 叶亮[2], 钟琴[3], 邹华[1*]
(1. 江南大学环境与土木工程学院, 无锡 214122; 2. 无锡市水务集团有限公司, 无锡 214000; 3. 东珠生态环保股份有限公司, 无锡 214101)

摘要: 污水处理厂是控制甾体激素环境排放的重要屏障之一,研究不同种类甾体激素在不同工艺污水处理厂中的赋存特征和行为归趋是提高污水处理厂对甾体激素处理效能的重要基础. 对无锡市两个污水处理厂各工艺段中 22 种甾体激素的赋存情况进行 8 个月的监测,比较了厌氧-缺氧-好氧工艺(A^2/O)和倒置 A^2/O 工艺的处理效果. 结果表明,甾体激素的进出水总浓度分别为 27.7 ~ 256.8 ng·L^{-1}和 5.7 ~ 211.0 ng·L^{-1},剩余污泥中激素总含量为 36.3 ~ 123.6 ng·g^{-1},主要检出雄酮、雄烯二酮、雌酚酮、雌三醇和孕酮. 进出水中大多数激素的浓度随降雨量和温度的升高而略有降低的趋势,而冬夏的季节差异未对甾体激素的去除率产生显著影响. 污水厂的二、三级处理工艺对激素的去除效果优于一级处理,倒置 A^2/O 和传统 A^2/O 相比对甾体激素的去除并未表现出明显的优势. 甾体激素在污水和污泥间的分配系数 lg K_{oc} 为 2 ~ 4.5,在厂 A 中的 lg K_{oc} 略高于厂 B,激素的泥水分配可能影响其处理效果.

关键词:甾体激素; 污水处理厂; 季节性变化; 倒置 A^2/O; 泥水分配
中图分类号: X703 **文献标识码**: A **文章编号**: 0250-3301(2023)08-4364-10 **DOI**: 10.13227/j.hjkx.202208003

Occurrence and Fate of Steroid Hormones in Sewage Treatment Plants

LIU Yuan-yuan[1], FENG Hui[1], ZHANG Yun[1*], YE Liang[2], ZHONG Qin[3], ZOU Hua[1*]
(1. School of Environmental and Civil Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, China; 2. Wuxi Water Group Co., Ltd., Wuxi 214000, China; 3. Dongzhu Ecological Environment Protection Co., Ltd., Wuxi 214101, China)

Abstract: Sewage treatment plants (STPs) are one of the crucial barriers for the environmental emission of steroid hormones. Insights into the occurrence and fate of different categories of steroid hormones in STPs could provide theoretical support for improving steroid removal by STPs. The present study investigated 22 steroid hormones in each treatment process of two STPs located in Wuxi via eight monthly sampling campaigns and compared the efficacy of Anaerobic-Anoxic-Aerobic (A^2/O) and reversed A^2/O treatments. The results showed that the total steroid concentrations in the influent and effluent were 27.7-256.8 ng·L^{-1} and 5.7-211.0 ng·L^{-1}, respectively, and 36.3-123.6 ng·g^{-1} in the excess sludge. Androsterone, androstenedione, estrone, estriol, and progesterone were the main species detected in the STPs. The concentrations of most steroids increased with the rise of rainfall and temperature, whereas the removal rates were not significantly different between winter and summer. Secondary and tertiary treatment processes showed better performance in steroid removal compared with that in the primary treatment; however, reversed A^2/O did not show advantages over traditional A^2/O. The organic-normalized partition coefficients (lg K_{oc}) of steroids ranged between 2 and 4.5. The values of lg K_{oc} in STP A were slightly greater than those in STP B, indicating that the partition behavior of steroids may influence their treatment efficacies.

Key words: steroid hormones; sewage treatment plants; seasonal variation; reversed A^2/O; water-sludge partition

我国“十四五”规划明确提出要“重视新污染物治理”,新污染物的风险管控和处理处置成为我国生态环境保护的工作重点之一. 新污染物包括多种类别,其中内分泌干扰物(endocrine-disrupting compounds, EDCs)是近年来最受关注的一类,环境相关浓度的 EDCs 亦能够影响人和动物的生长、发育、繁殖等关键的生理过程[1,2]. 甾体激素(steroid hormones)是一类强效的 EDCs,长期暴露于 5 ~ 6 ng·L^{-1}乙炔雌二醇(ethinylestradiol, EE2)的雄性黑头呆鱼性腺发育受到影响、雌性化显著,甚至种群几乎灭绝[3]. 近年来的研究表明,除雌激素外,雄激素、孕激素和糖皮质激素均可对水生生物产生不同程度的生态风险[4~6]. 因此,加强对甾体激素的处理管控、减少其环境排放,对保障生态安全和人民健康具有重要意义.

人体的天然分泌和药物的不完全代谢是甾体激素的主要来源之一,因此城镇污水处理厂成为甾体激素向环境输出的一个重要端口,也必将成为控制其环境排放的关键屏障. 研究甾体激素在污水处理厂的赋存特征、去除效果和机制,能够为城镇污水处理目标从常规指标升级到新污染物奠定重要的科学基础. 目前对污水处理厂中甾体激素的研究多集中于雌激素,对其它类别激素的研究比较有限,有研究报道了北京一座污水厂和广东两座污水中 4 类甾体激素的赋存情况,处理工艺包括厌氧-缺氧-好氧法(A^2/O)和氧化沟[7,8],但未涉

收稿日期: 2022-08-01; **修订日期**: 2022-10-18
基金项目: 国家自然科学基金青年基金项目(41807489); 中国博士后科学基金项目(2021M691273); 江苏省博士后科研计划项目(2021K482C); 江苏省研究生科研与实践创新计划项目(KYCX20_1950); 江苏省“双创博士(世界名校类)”项目
作者简介: 刘媛媛(1998 ~),女,硕士研究生,主要研究方向为新污染物的风险控制,E-mail:6211403006@stu.jiangnan.edu.cn
* 通信作者,E-mail:zhangyun@jiangnan.edu.cn; zouhua@jiangnan.edu.cn

及各类激素浓度和处理效率的季节性变化、影响因子和其它工艺的比较. 有研究发现,污水处理厂进出水中雌激素、药物的浓度受温度和降水量的影响[9~11],但其结论并不一致,季节因子对其它激素的影响尚不清楚. 此外,为了提高脱氮除磷的效果,有污水厂尝试进行多点进水或将厌氧和缺氧段进行交换(倒置 A^2/O),这一改进措施是否影响甾体激素等微量新污染物的处理效果尚未可知. 有研究发现传统的 A^2/O 工艺去除药物的效果优于氧化沟和缺氧好氧工艺(AO)[12],但目前尚未有研究对倒置 A^2/O 工艺处理甾体激素的效果进行深入探讨.

本文对无锡市两座市政污水处理厂各工艺段的甾体激素分布和处理情况展开连续 8 个月的调研,相对于前人基于单次采样的结果更能有效分析降雨量和温度等季节性变化的环境因子对处理甾体激素的影响. 两座污水厂分别采用 A^2/O 和倒置 A^2/O 工艺,为深入探讨倒置 A^2/O 对甾体激素的处理效果提供了契机. 本研究结果可为促进污水处理厂对甾体激素的去除效果、加强新污染物的污染防治提供基础数据和理论支撑.

1　材料与方法

1.1 标准品与试剂

本文所研究的甾体激素包括 4 种雌激素、6 种雄激素、5 种孕激素和 7 种糖皮质激素,各激素的名称、纯度和部分理化性质如表 1 所示. 所使用的有机溶剂包括甲醇、乙腈和丙酮,均为色谱纯,购自德国 Merck,萃取液净化剂 PSA 粉末购自美国 Agela Technologies. 超纯水由英国 ELGA 系统制备.

表 1　目标甾体激素和其相关理化性质

Table 1　Steroid hormones of interest and their selected physicochemical properties

种类	中文全称(英文全称,CAS 号)	简称	纯度/%	供货商	分子式	相对分子质量/g·mol^{-1}	溶解度[1)]/mg·L^{-1}	lg K_{ow}
雌激素	雌酚酮(Estrone,53-16-7)	E1	99.0	德国 Dr. Ehrenstorfer GmbH	$C_{18}H_{22}O_2$	270.37	30(25℃)	3.43
	雌二醇(17β-Estradiol,50-28-2)	E2	99.6	德国 Dr. Ehrenstorfer GmbH	$C_{18}H_{24}O_2$	272.38	3.6(27℃) 3.9(25℃)	3.94
	雌三醇(Estriol,50-27-1)	E3	99.2	德国 Dr. Ehrenstorfer GmbH	$C_{18}H_{24}O_3$	288.38	441(25℃)	2.81
	乙炔雌二醇(17α-Ethinylestradiol,57-63-6)	EE2	99.0	德国 Dr. Ehrenstorfer GmbH	$C_{20}H_{24}O_2$	296.40	11(27℃)	4.12
雄激素	雄酮(Androsterone,53-41-8)	ADR	97.6	德国 Dr. Ehrenstorfer GmbH	$C_{19}H_{30}O_2$	290.44	12(23℃)	3.07
	表雄酮(Epiandrosterone,481-29-8)	EADR	99.9	加拿大 TRC	$C_{19}H_{30}O_2$	290.44	12(23℃)	3.07
	雄烯二酮(Androstenedione,63-05-8)	ADD	99.5	德国 Dr. Ehrenstorfer GmbH	$C_{19}H_{26}O_2$	286.41	58(25℃)	2.76
	睾酮(Testosterone,58-22-0)	TTR	99.0	德国 Dr. Ehrenstorfer GmbH	$C_{19}H_{28}O_2$	288.42	23(25℃)	3.27
	甲睾酮(17α-Methyltestosterone,58-18-4)	MTTR	97.6	德国 Dr. Ehrenstorfer GmbH	$C_{20}H_{30}O_2$	302.45	34(25℃)	3.72
	诺龙(Nandrolone,434-22-0)	NDL	96.7	德国 Dr. Ehrenstorfer GmbH	$C_{18}H_{26}O_2$	274.40	323(25℃)	2.82
孕激素	孕酮(Progesterone,57-83-0)	PGT	99.0	德国 Dr. Ehrenstorfer GmbH	$C_{21}H_{30}O_2$	314.46	8.8(25℃)	3.67
	左炔诺孕酮(Levonorgestrel,797-63-7)	LNG	98.0	加拿大 TRC	$C_{21}H_{28}O_2$	312.45	36(25℃)	3.48
	醋酸甲地孕酮(Megestrol acetate,595-33-5)	MTA	98.9	德国 Dr. Ehrenstorfer GmbH	$C_{24}H_{32}O_4$	384.51	2.0(37℃)	4.00
	醋酸甲羟孕酮(Medroxyprogesterone acetate,71-58-9)	MPA	99.0	德国 Dr. Ehrenstorfer GmbH	$C_{24}H_{34}O_4$	386.52	1.2(25℃)	4.09
	羟孕酮(17α-hydroxyprogesterone,604-09-1)	HPT	95.0	美国 A Chemtek Inc	$C_{21}H_{30}O_3$	330.46	6.5(27℃)	3.08
糖皮质激素	可的松(Cortisone,53-06-5)	CRN	98.0	加拿大 TRC	$C_{21}H_{28}O_5$	360.44	280(25℃)	1.81
	氢化可的松(Cortisol,50-23-7)	CRL	99.8	德国 Dr. Ehrenstorfer GmbH	$C_{21}H_{30}O_5$	362.46	320(25℃)	1.62
	皮质甾酮(Corticosterone,50-22-6)	CORT	99.2	德国 LGC GmbH	$C_{21}H_{30}O_4$	346.46	199(25℃)	1.99
	强的松(Prednisone,53-03-2)	PRE	99.9	德国 LGC GmbH	$C_{21}H_{26}O_5$	358.43	312(25℃)	1.59
	泼尼松龙(Prednisolone,50-24-8)	PREL	99.7	德国 Dr. Ehrenstorfer GmbH	$C_{21}H_{28}O_5$	360.44	223(25℃)	1.40
	甲基强的松龙(6α-methylprednisolone,83-43-2)	MPREL	99.5	德国 Dr. Ehrenstorfer GmbH	$C_{22}H_{30}O_5$	374.47	120(25℃)	1.82
	地塞米松(Dexamethasone,50-02-2)	DEX	99.2	德国 Dr. Ehrenstorfer GmbH	$C_{22}H_{29}FO_5$	392.46	67(25℃)	1.72

1)溶解度为括号内所标注温度下的溶解度值

1.2 样品采集

选择江苏省无锡市 2 座污水处理厂作为研究对象,处理工艺流程和采样点如图 1 所示. 厂 A 设计规模为 20 万$m^3\cdot d^{-1}$,厂 B 为 5 万$m^3\cdot d^{-1}$,二者的二级处理工艺分别为 A^2/O(厌氧-缺氧-好氧)和倒置 A^2/O(缺氧-厌氧-好氧),泥龄分别为 12 d 和 13 d,生物池水力停留时间分别为 11 h 和 21 h,出水均达到国家一级 A 排放标准. 采样时间为 2020 年 11 月至 2021 年 7 月,每月月中进行一次采样,期间由于疫情防控原因,2021 年 5 月未采样,故共进行了 8 次采样. 对各工艺段的进出水进行随机采样,采集 1 L 水样或泥水混合液保存于棕色玻璃瓶中; 在污泥脱水机房采集剩余污泥约 1 kg 保存于封口袋中,此处采集的样品含有质量分数为 0.05%~0.2% 的聚

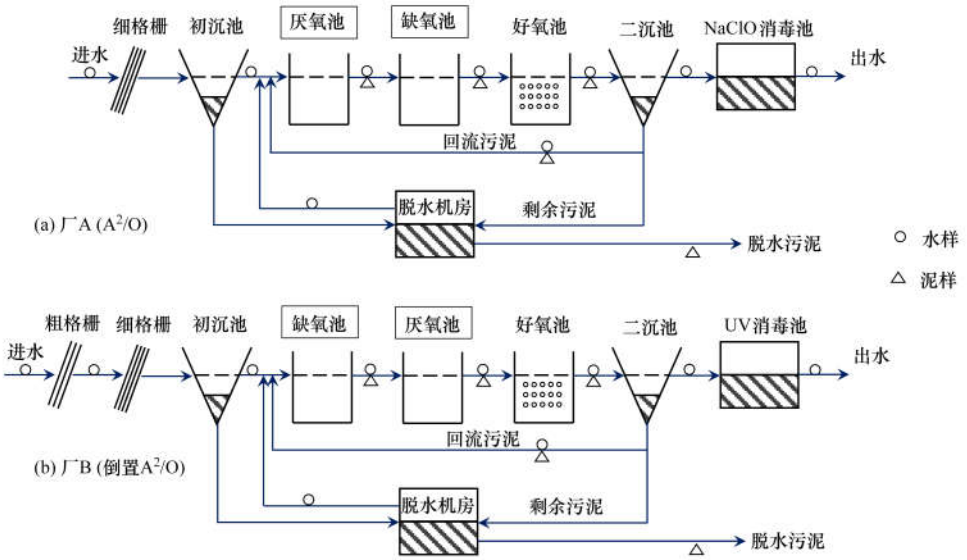


图 1 污水处理厂工艺流程和采样点

Fig. 1 Schematic flowchart and sampling sites in STP A and STP B

丙烯酰胺(PAM)并经板框压滤脱水. 水样和泥样置于填满冰袋的保温箱中,2 h 内运至实验室并立即进行预处理.

1.3 样品预处理和仪器分析

泥水混合液以3 000 r·min^{-1}的转速离心 15 min 分离水相和固相. 水样经玻璃微纤维膜(英国 Whatman,GF/F)过滤后用 Oasis HLB 小柱(美国 Waters,6 cc,200 mg)进行固相萃取,萃取方法参考 Liu 等[13]的研究,操作流程如下:依次用 5 mL 甲醇和 5 mL 超纯水活化 HLB 小柱,然后将 1 L 水样以 10 mL·min^{-1}流速通过柱子对目标激素进行富集,上样后通氮气 30 min 将小柱吹干,然后以 5 mL·min^{-1}流速依次通过 7 mL 甲醇和 7 mL 甲醇/丙酮(1∶1,体积比)进行洗脱,最后在稳定氮气流中浓缩至 1 mL,过 0.22 μm 滤膜后保存于 2 mL 棕色色谱瓶中,48 h 内完成检测.

泥水混合液的悬浮颗粒被玻璃纤维滤膜截留,将滤膜盛于玻璃皿中进行真空冷冻干燥后,将颗粒物刮下、混合均匀后待萃取. 剩余污泥样品冻干后于研钵内研磨,过 100 目筛后待萃取. 预处理后的泥样用铝箔包裹后置于封口袋中于 -20℃保存. 使用超声辅助有机溶剂萃取法[14],步骤如下:称取 0.5 g 冻干泥样于聚四氟乙烯离心管中,加入 5 mL 甲醇,盖紧后涡流振荡 30 s 充分混匀,再超声萃取 15 min 后 4000 r·min^{-1}离心 15 min,取出上清液于另一离心管中. 重复以上步骤两次,后两次使用 5 mL 乙腈为萃取溶剂,收集 3 次离心后的萃取液再离心 30 min,取上清液于玻璃氮吹管中,在稳定氮气流下浓缩吹干并用 1.0 mL 甲醇复溶,加入 400 mg PSA 粉末涡流混匀 30 s,离心分离后用针式过滤器将上清液过 0.22 μm PTFE 膜,注入 250 μL 内插管保存于棕色色谱瓶待测.

采用超高效液相色谱串联质谱(ACQUITY UPLC Xevo TQ,美国 Waters)对样品进行检测,色谱条件:使用 BEH C18(100 mm × 2.1 mm × 1.7 μm)色谱柱,柱温 40℃,流动相流速为 0.4 mL·min^{-1},进样量 5 μL,梯度洗脱参数见表 2. 质谱测定采用电喷雾电离(electrospray ionization, ESI),离子源温度和雾化温度分别为 150℃和 350℃,锥孔气流和雾化气流分别为 50 L·h^{-1}和 900 L·h^{-1},检测方式为 MRM 模式,测定雌激素时采用负离子扫描模式(ESI$^-$),测定其它激素采用正离子扫描模式(ESI$^+$),质谱条件如表 3 所示.

表 2 色谱梯度洗脱参数[1)]

Table 2 Mobile phase gradient elution conditions

类型	时间/min	流动相 A 比例/%	流动相 B 比例/%
雌激素	0	70	30
	0.25	70	30
	2.00	10	90
	3.00	10	90
	3.01	70	30
	4.00	70	30
雄激素 孕激素和 糖皮质激素	0	90	10
	0.25	90	10
	1.00	30	70
	3.00	5	95
	4.00	5	95
	4.01	90	10
	5.00	90	10

1)测定雌激素的流动相 A 为 0.05% 氨水,测定雄激素、孕激素和糖皮质激素的流动相 A 为含 0.1% 甲酸的甲醇溶液; 流动相 B 均为乙腈

表 3　甾体激素测定的保留时间、监测离子对和质谱条件

Table 3　Retention time, MRM transition ions, and mass spectrometry conditions of steroid analysis

甾体激素	保留时间/min	母离子(m/z)	子离子 (m/z)	锥孔电压/V	碰撞能/eV
E1	1.98	269.2	145.0, 143.0	47	48, 36
E2	1.80	271.2	145.1, 183.1	51	40, 31
E3	1.15	287.2	171.0, 145.0	53	39, 37
EE2	1.91	295.2	145.0, 158.9	45	37, 33
EADR	2.01	291.1	273.0, 255.0	15	12, 10
ADR	2.20	291.1	273.0, 255.0	15	12, 10
ADD	1.97	287.1	97.0, 109.0	30	22, 24
TTR	1.87	289.2	97.0, 109.0	29	22, 21
MTTR	1.95	303.2	97.0, 109.0	17	25, 27
NDL	1.81	275.2	109.0, 257.2	34	26, 16
PGT	2.30	315.2	97.0, 109.0	30	22, 24
LNG	2.02	313.4	108.9, 90.8	38	36, 28
MPA	2.29	387.2	327.2, 285.1	27	17, 15
MTA	2.23	385.2	325.1, 267.1	27	18, 15
HPT	1.87	331.0	109.0, 97.0	34	24, 26
CRN	1.56	405.3	329.2, 359.2	16	16, 16
CRL	1.56	407.3	331.2, 361.3	22	16, 13
CORT	1.71	347.2	329.3, 121.0	30	22, 14
PRE	1.55	403.3	327.2, 357.2	15	14, 9
PREL	1.56	405.3	329.2, 359.2	23	26, 16
MPREL	1.64	419.3	343.2, 373.2	17	19, 12
DEX	1.65	437.3	361.2, 391.2	27	16, 12

1.4　质量控制和质量保证

使用外标法对各目标激素进行定量分析，每批样品配制新鲜的标准曲线，所有批次的标曲线性拟合度达 0.99 以上. 水样的加标回收率为 68.0%～117.9%，方法检出限(method detection limit, MDL)为 0.01～0.35 ng·L^{-1}. 污泥样品的加标回收率为 63.5%～136.2%，MDL 为 0.03～0.70 ng·g^{-1}. 定期维护仪器，确保每个样品的进样体积保持一致；每 20 个样品插入一个已知浓度的标样，检验仪器的准确度；每批样品准备溶剂空白、实验室空白和现场空白，检验采样、运输、实验室预处理和溶剂等是否存在污染，避免对测定结果的干扰.

1.5　数据分析

由于各激素浓度数据呈非正态分布，本研究对各类激素进水浓度与季节性波动的降雨量和温度进行了 Spearman 相关性分析. 两组之间比较采用 t 检验，多组间比较采用 ANOVA 方差分析 Tukey 后多重比较. $P<0.05$ 为具有统计意义上的显著性差异. 标准化去除率(standardized removal efficiency, SRE)按公式(1)进行计算[15,16]：

$$SRE = [(x-\mu)/\sigma] \times n/N \quad (1)$$

式中，x 为某一污染物在某一处理工艺中的去除率，%；μ 为某一污染物在所有处理工艺的平均去除率，%；σ 为某一污染物在所有处理工艺去除率的标准偏差，%；n 为某一污染物在某一处理工艺获得的去除率数据的个数；N 为某一污染物在所有处理工艺中获得去除率数据的个数.

表观有机碳归一化分配系数 lgK_{oc} 按公式(2)计算：

$$\lg K_{oc} = \lg\left(K_d \times \frac{100}{f_{oc}}\right) = \lg\left(\frac{C_s}{C_w} \times \frac{100}{f_{oc}}\right) \quad (2)$$

式中，K_d 为分配系数，L·kg^{-1}；C_s 和 C_w 分别为某一激素在污泥和水相的含量，单位分别为 ng·kg^{-1} 和 ng·L^{-1}，其中厌氧池、缺氧池和好氧池中的污泥和回流污泥为泥水混合物经滤膜过滤截留所得颗粒物；f_{oc} 为污泥中总有机碳的质量分数，%.

2　结果与讨论

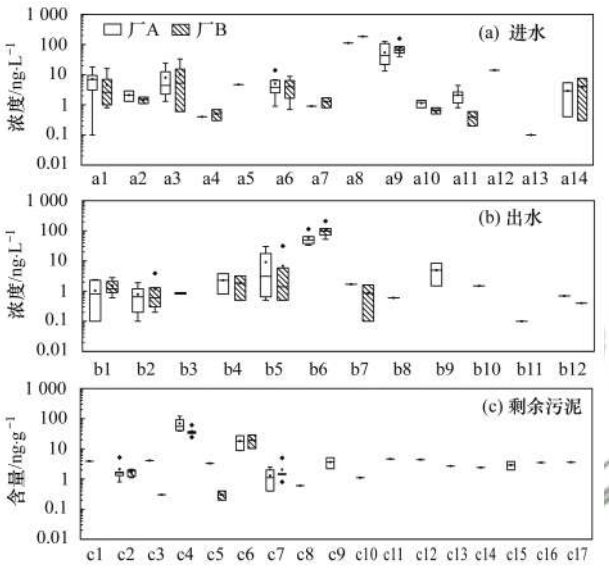
2.1 污水处理厂中甾体激素的整体检出情况

两座污水处理厂进水中的甾体激素检出情况如图 2(a)所示. 厂 A 和厂 B 分别检出 14 种和 11 种激素，其中，厂 A 的 E1、E3、ADD、ADR 和 PGT 检出率高于 80%，厂 B 的 E1、ADD 和 ADR 检出率高于 80%. 在检出率较高的激素中，雄激素 ADR 的检出浓度显著高于其它激素，两个厂进水中的浓度范围分别为 13.2～125.3 ng·L^{-1}(中位数为 42.7

ng·L^{-1})和 39.8 ~ 156.8 ng·L^{-1}(中位数为 64.8 ng·L^{-1}). EADR 的检出浓度最高,分别为 111.8 ng·L^{-1}和 184.2 ng·L^{-1},但检出率仅为 12.5%. 一项调研了国内 12 座污水厂中 8 种雄激素的研究表明 ADR 和 ADD 的检出率均达到 100%,ADR 的浓度最高,这和本文的结果一致[17]. 此外,天然雌激素 E1 和 E3 在两个污水处理厂进水的检出率均不低于 75%,浓度范围分别为 0.1 ~ 18.1 ng·L^{-1}(中位数为 4.7 ng·L^{-1})和 0.6 ~ 33.1 ng·L^{-1}(中位数为 4.7 ng·L^{-1}),这一检出水平与 Chang 等[18]和 Tang 等[19]报道的一致,而低于 Ben 等[15,20]报道的浓度. 此外,厂 A 进水中 PGT 的检出率为 100%,但检出浓度不高. 由此可见,两座污水处理厂进水中的主要激素为雄激素和雌激素,且多为天然激素,作为药物成分的合成激素如 EE2、NDL 和 MTTR 的检出率和浓度均不高. 对 4 类激素进行系统调研的研究不多,Fan 等[7]对北京某一污水厂的研究结果也证实了雌、雄激素为污水厂进水中浓度最高的两类激素,但他们检出的孕激素和糖皮质激素浓度达到 40 ng·L^{-1}以上,高于本文的检出浓度.

两个厂出水中雄激素仍然是最主要的检出种类,其中 ADR 的检出率达 87% 以上,浓度范围分别为 33.4 ~ 114.5 ng·L^{-1}和 52.4 ~ 210.3 ng·L^{-1}; ADD 的检出率高于 57%,最高浓度高于 30 ng·L^{-1},中位数浓度分别为 3.1 和 1.4 ng·L^{-1}[图 2(b)],说明污水处理厂的常规处理对于该激素的去除效果甚微,这和 Yu 等[17]对国内 12 座污水厂的调研结果一致. 雌激素中 E1 的检出率仍比较高,但浓度降低一个数量级,E3 的去除率和浓度均有明显降低. 厂 A 出水中雄激素 NDL、TTR、EADR 和糖皮质激素 CRN 的浓度降至未检出,厂 B 的雌激素 E3、雄激素 TTR、EADR 和孕激素 PGT 也被完全去除. 说明两污水厂对部分雌激素、孕激素和糖皮质激素有良好的去除效果. 值得注意的是,虽然雌激素的去除效果良好, 出水浓度均不超过 4 ng·L^{-1},但对受纳水体的水生生物仍具有潜在危害[21]. ADD 的预测无效应浓度为 14 ng·L^{-1},污水厂出水和地表水中 ADD 产生高风险的情况仍可能发生[17,22]; ADR 相关的毒性数据目前仍比较缺乏,其潜在生态风险有待进一步研究.

在剩余污泥中[图 2(c)],ADD、EADR 和 PGT 在两个厂的检出率均为 100%,其中,EADR 的含量最高,中位数分别为 55.1 ng·g^{-1}和 35.2 ng·g^{-1}; ADD 的含量最高不超过 5.2 ng·g^{-1},PGT 不超过 5.0 ng·g^{-1}. 其余激素的检出率均不超过 40%,其中合成孕激素 LNG 是避孕药的主要成分之一,检出含量为 8.8 ~ 28.9 ng·g^{-1}. EADR 和 LNG 在进出水中几乎未检出,而在剩余污泥中的含量较高,厂 A 的剩余污泥中还零星发现进水中未检出的 2 种孕激素和 5 种糖皮质激素,这可能是由于这些激素易于被固体颗粒吸附,随悬浮固体进入污水厂,最终也随固体颗粒富集于剩余污泥中. 由此可见,进一步分析不同激素在固液介质的分配和吸附行为十分必要,有助于进一步了解此类物质在污水厂中的归趋和处理机制,本文将在后面部分进行深入讨论.



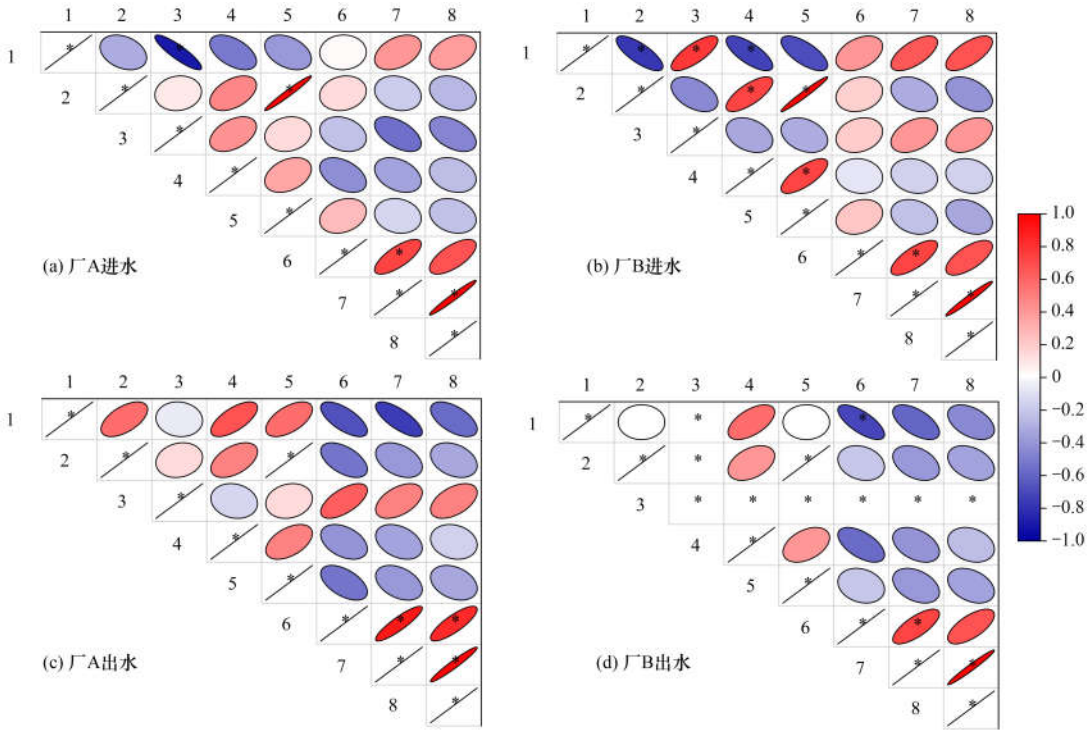
a1. E1, a2. E2, a3. E3, a4. EE2, a5. NDL, a6. ADD, a7. TTR, a8. EADR, a9. ADR, a10. MTTR, a11. PGT, a12. HPT, a13. CRN, a14. CRL; b1. E1, b2. E2, b3. E3, b4. EE2, b5. ADD, b6. ADR, b7. MTTR, b8. PGT, b9. HPT, b10. MPA, b11. CRL, b12. DEX; c1. NDL, c2. ADD, c3. TTR, c4. EADR, c5. MTTR, c6. LNG, c7. PGT, c8. MTA, c9. HPT, c10. MPA, c11. PRE, c12. PREL, c13. CRN, c14. CRL, c15. CORT, c16. MPREL, c17. DEX

图 2 厂 A 和厂 B 进出水和剩余污泥中甾体激素的整体检出情况

Fig. 2 Occurrence of steroid hormones in the influent, effluent, and excess sludge of STP A and STP B

2.2 降雨量和温度的影响

已有涉及 4 类激素的研究并未关注季节性变化的影响,仅少量研究对雌激素、药物和个人护理品(PPCPs)等的季节性变化做了分析. 本研究对各类激素的进出水浓度与降雨量和温度做了相关性分析,结果如图 3 所示. 两个厂进出水激素的总浓度均和雄激素浓度呈显著正相关($P < 0.05$),这是由于雄激素浓度远高于其它 3 类激素,在总激素中占主导. 此外,厂 B 的进水激素总浓度还和糖皮质激素呈显著正相关,雄激素和糖皮质激素、雌激素和孕激素的浓度呈正相关($P < 0.05$),说明两组激素分别具有同源性. 进水中各类激素和激素总浓度与降雨量和温度的关系不具备统计学意义上的显著性($P > 0.05$),这是由于进水浓度受不同激素的代谢



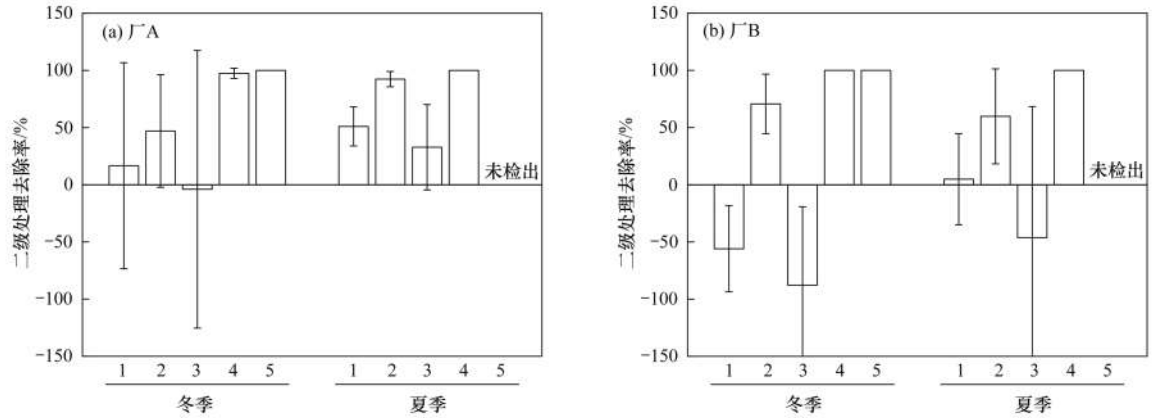
1. 雌激素,2. 雄激素,3. 孕激素,4. 糖皮质激素,5. 总激素,6. 降雨量,7. 平均低温,8. 平均高温；* 表示具有显著差异($P<0.05$),椭圆形状表示显著程度,越扁表示越显著(P 越小),越圆越不显著(P 越大),椭圆向右上方倾斜表示正相关,向右下方倾斜表示负相关,色柱表示相关系数,红色表示正相关,蓝色表示负相关,颜色越深相关系数绝对值越大

图 3　进出水中各类激素浓度和环境因子间的相关性分析

Fig. 3　Correlation analysis between steroid concentrations and environmental factors

周期、使用量和代谢率、衰减速率等诸多因素的影响,季节性变化的降雨量或温度并未起到主导作用. 由于两座污水厂的进水均来自于市政污水管网,进水量保持稳定,因而受降雨量的影响较小. 一些文献报道了污水厂进水中 PPCPs 的浓度冬季高于夏季,可能是由于冬季人类消耗更多的药物而夏季化合物的降解更快[11,23],本研究两个厂进水中的激素总量和其中的雄激素和糖皮质激素浓度也呈现随温度升高而降低的趋势.

除了孕激素,其余 4 类激素和总激素出水浓度具有随降雨量和温度升高而降低的趋势,其中,厂 B 的雌激素和降雨量呈显著负相关($P<0.05$). 据报道,雨量增加具有稀释效应,而高温会促进微生物降解从而提高雌激素和 PPCPs 等污染物的去除率,因此在高温和雨量充沛的夏季,污水厂对许多微污染物的去除率通常较冬季高、出水浓度较低[11,24,25]. 本文对降雨量和温度的影响观察到类似的趋势,但二级(生物)处理段的去除率在冬夏两季没有显示出显著的差异(图 4). 从平均去除率看,厂 A 的雌、雄激素和厂 B 的雄激素夏季高于冬季,但由于包含



1. 总激素,2. 雌激素,3. 雄激素,4. 孕激素,5. 糖皮质激素

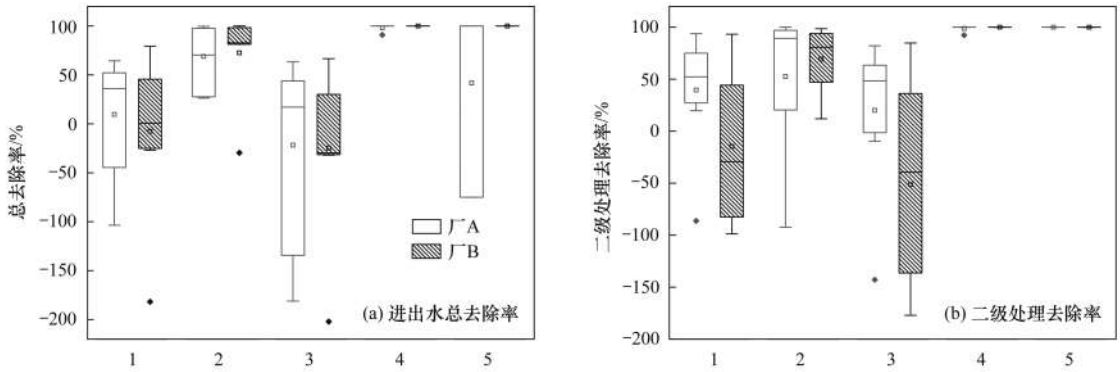
图 4　不同季节各类激素的二级处理去除率对比

Fig. 4　Comparison of secondary treatment removal rates in different seasons

的化合物多、性质差异大、监测时间跨度较长,导致去除率的标准偏差大. 而孕激素和糖皮质激素本身检出率和检出浓度较低,去除率均接近 100%. 值得注意的是,雄激素(本研究中主要为 ADR 和 ADD)的去除率较高频率地出现负值,因雄激素在总激素中占主导,激素总量的去除率也呈现较多负值. 前人的研究也报道了雄激素在生物处理阶段去除率出现负值的情况,说明活性污泥微生物对雄激素的去除效果有限,随悬浮颗粒物进入处理系统的雄激素在过程中可能再释放,或其它激素被微生物转化为雄激素[7,17].

2.3 不同工艺对甾体激素的去除效果比较

过去的研究也比较过不同处理工艺对激素、药物等微污染有机物的去除效果,但很少涉及倒置 A^2/O 工艺. 本研究所监测的两座污水处理厂二级处理工艺主要区别在于传统的和倒置 A^2/O,这为探讨倒置 A^2/O 对甾体激素的处理效果提供了良好的机会. 倒置 A^2/O 将厌氧池和缺氧池顺序交换,一方面使得位于首段缺氧池的反硝化菌优先获得碳源,另一反面促进厌氧池中聚磷菌释放磷并直接进入好氧环境吸收磷[26],目的在于提高系统的脱氮除磷效果. 但根据本研究的结果,倒置 A^2/O 并未在去除甾体激素方面体现出明显的优势. 从水相的总去除率看[图 5(a)],厂 B(倒置 A^2/O)对雌激素的平均去除率略高于厂 A,而对雄激素和总激素的去除率则是厂 B 比厂 A 低,从二级处理去除率看,[图 5(b)]这些差异则更明显. Zhang 等[27]对广东省 10 座污水厂的调研表明,厌氧-缺氧-好氧的工艺流程对雄激素的生化处理效果优于其它工艺,这和本文的结果一致. 此外,多项研究证实,甾体激素在污水厂中主要通过生物处理进行去除[7,27~29],因此需要进一步比较激素在各工艺段的去除情况来探讨二者的效能差异. 这里采用标准化去除率 SRE 进行比较,以尽量减少不同类别激素和不同数据量造成的潜在偏差[15],结果如图 6 所示. 无论厂 A 还是厂 B,一级处理对甾体激素的去除效果最差,这可能是由于在这一阶段的停留时间最短,曝气和水流的扰动使得悬浮颗粒中吸附的甾体激素释放出来. 二级处理阶段,两个厂的厌氧池之间、缺氧池之间 SRE 无显著差异,说明缺氧池和厌氧池的先后顺序对这两个工艺段去除甾体激素的效果没有影响. 虽然统计学上并不显著,但两个厂的厌氧和缺氧段的 SRE 均略高于各自好氧段,而在前人的研究中,对于好氧和厌/缺氧对激素的处理效果的结论并不一致[7,17,28],这可能受污水处理系统中激素的组成、在各工艺段的赋存形态和实际运行参数的差异等多种因素影响. 图 6 中厂 B 的好氧池 SRE 低于厂 A 好氧池,这可能是厂 B 整体上对激素的去除效果不及厂 A 的原因. 厂 B 的泥龄为 13 d,比厂 A 长 1 d,水力停留时间几乎为厂 A 的两倍,理论上长泥龄和长水力停留有利于污染物的微生物降解,然而根据本研究的结果,在去除微量的甾体激素方面厂 B 并未显示出显著优势,因此去除甾体激素的关键机制和影响因素有待进一步探讨. 三级处理对去除甾体激素的贡献十分有限,厂 A 和厂 B 分别使用 NaClO 和 UV 消毒,对激素的平均去除率分别为 7% 和 30%,NaClO 消毒的 SRE 高于一级处理但低于二级处理的所有工艺段,UV 消毒 SRE 与缺氧和厌氧段几乎一样,均高于一级处理和好氧池. Xu 等[28]对多个污水厂处理雌激素的效果进行研究,结果也发现 UV 消毒对雌激素的去除率高于氯消毒,但最高约为 33%.



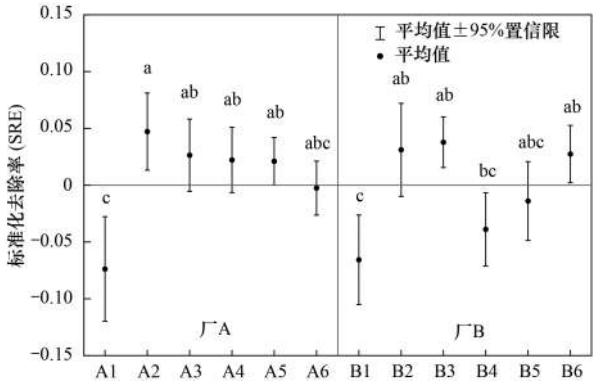
1. 总激素,2. 雌激素,3. 雄激素,4. 孕激素,5. 糖皮质激素

图 5 两座污水处理厂对甾体激素去除效果的比较

Fig. 5 Removal efficiencies of steroid hormones in STP A versus STP B

2.4 甾体激素在泥水两相的分配

由于许多激素在多数样品中未检出,两相浓度均具备的数据有限,仅对能够计算出表观分配系数的 5 种激素展开讨论,结果如图 7 所示. 对于数据量较多的 ADR、ADD 和 E1,它们的表观 lg K_{oc} 在不同工艺段的差异并不明显,而E2和PGT的数据点较

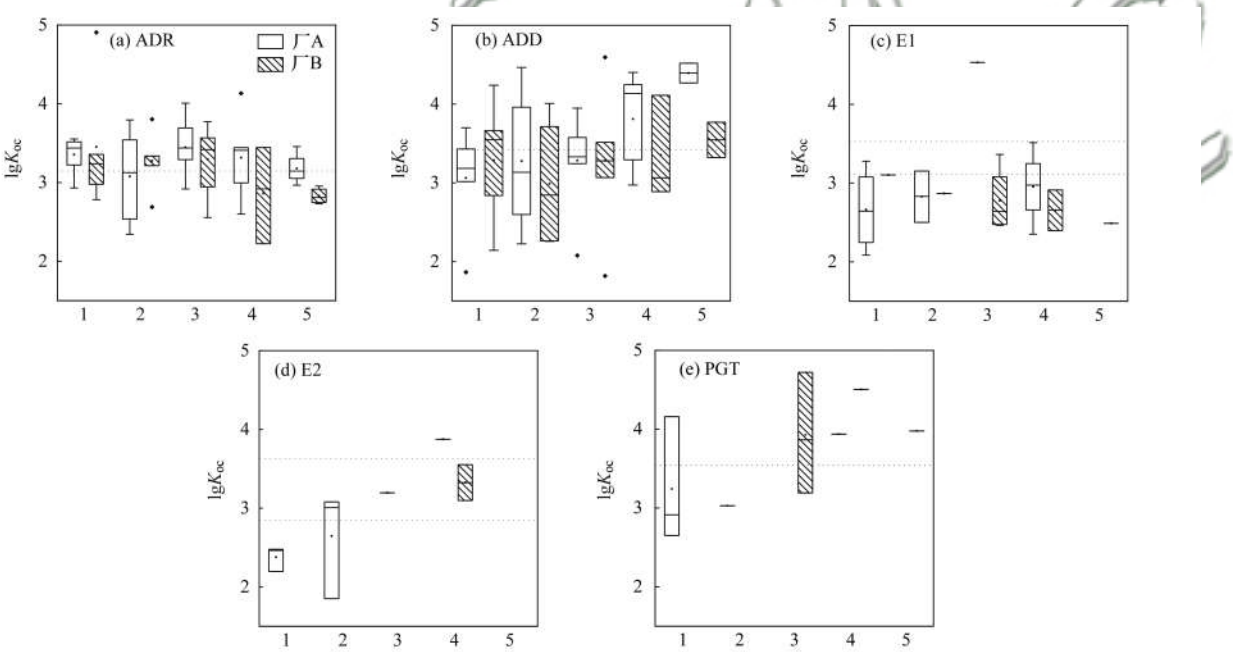


A1. 一级处理,A2. 厌氧池,A3. 缺氧池,A4. 好氧池,A5. 二沉池,A6. NaClO 消毒池,B1. 一级处理,B2. 缺氧池,B3. 厌氧池,B4. 好氧池,B5. 二沉池,B6. UV 消毒池;小写字母表示 ANOVA 后多重比较的显著性,含有相同小写字母的两组间没有显著差异($P>0.05$)

图 6　不同工艺段对甾体激素的标准化去除率

Fig. 6　Standardized removal efficiencies of steroid hormones by different treatment processes

少,表现出较大的波动. 从亲疏水性看,5 种激素的 $\lg K_{ow}$ 在 2.75 ~ 4.12 一个较窄范围内(见表 1),性质比较接近,因此在污水厂中的表观 $\lg K_{oc}$ 也是在 2 ~ 4.5 较小范围内波动,这一范围与预测的 $\lg K_{oc}$ 理论值和文献报道的一些测定值接近[30,31]. ADD 在后端的回流污泥和剩余污泥中 $\lg K_{oc}$ 略高于前端的厌氧、缺氧和好氧阶段,E2 和 PGT 也呈现类似的趋势,这表明在前端处理中这些激素处于持续从水相转移至泥相的动态过程,同时泥相中激素不断降解,保持了持续的吸附动力[32],到后端二沉池后在泥相接近饱和或稳定. Wang 等[33]通过对污水厂中 84 种微污染物的去除效果进行聚类和建模分析,提出分配系数 K_d 是影响微污染物生物转化的关键因素之一,污泥吸附得多(K_d 大)增加了和活性污泥的接触因而去除率越高. 从图 7 可以看出,5 种激素在厂 B 的 $\lg K_{oc}$ 几乎均低于厂 A,这可能是厂 B 对激素的处理效果略低于厂 A 的原因之一.



1. 厌氧池,2. 缺氧池,3. 好氧池,4. 回流污泥,5. 剩余污泥;虚线表示 lg K_{oc} 的理论值或文献报道值

图 7　甾体激素在不同工艺段的表观有机碳归一化分配系数

Fig. 7　Pseudo lg K_{oc} of steroid hormones in different treatment processes

3　结论

(1)在无锡市两座市政污水处理厂进出水和剩余污泥中检测到 22 种甾体激素,其中雄激素 ADR 和 ADD、雌激素 E1 和 E3 和孕激素 PGT 是检出率和检出浓度相对较高的主要物质. 进出水激素总浓度分别为 27.7 ~ 256.8 ng·L^{-1} 和 5.7 ~ 211.0 ng·L^{-1},剩余污泥中激素总含量为 36.3 ~ 123.6 ng·g^{-1}.

(2)污水处理厂进出水中甾体激素浓度受到降雨量和温度的一定影响,大体上有随降雨量和温度升高而降低的趋势,但冬季和夏季二级处理阶段的去除率无明显差异.

(3)两座污水处理厂中一级处理对甾体激素的去除效果均比二级和三级处理差. 在二级处理阶段,倒置 A^2/O 工艺虽然在脱氮除磷方面有一定优势,但对甾体激素的去除较之传统 A^2/O 并无显著优势.

(4)甾体激素在污水处理厂不同工艺段的 $\lg K_{oc}$ 在 2 ~ 4.5 范围内波动,ADD、E2 和 PGT 在回流污

泥和剩余污泥中的 $\lg K_{oc}$ 略高于厌氧、缺氧和好氧池,多数激素处于持续从水相转移至泥相的动态过程. 厂 B 中激素的 $\lg K_{oc}$ 大体上低于厂 A,不利于激素的生物降解和转化.

参考文献:

[1] Metcalfe C D, Bayen S, Desrosiers M, *et al*. An introduction to the sources, fate, occurrence and effects of endocrine disrupting chemicals released into the environment [J]. Environmental Research, 2022, **207**, doi: 10.1016/j.envres.2021.112658.

[2] Tao Y, Li Z X, Yang Y, *et al*. Effects of common environmental endocrine-disrupting chemicals on zebrafish behavior[J]. Water Research, 2022, **208**, doi: 10.1016/j.watres.2021.117826.

[3] Kidd K A, Blanchfield P J, Mills K H, *et al*. Collapse of a fish population after exposure to a synthetic estrogen[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2007, **104**(21): 8897-8901.

[4] Gao J C, Liu S Z, Zhang Y Y, *et al*. Effects of 17 α-methyltestosterone on transcriptome, gonadal histology and sex steroid hormones in rare minnow *Gobiocypris rarus* [J]. Comparative Biochemistry and Physiology Part D: Genomics and Proteomics, 2015, **15**: 20-27.

[5] Fent K. Progestins as endocrine disrupters in aquatic ecosystems: Concentrations, effects and risk assessment [J]. Environment International, 2015, **84**: 115-130.

[6] 张云, 舒抒, 罗鑫, 等. 水环境中糖皮质激素的环境行为及生态风险研究进展[J]. 生态环境学报, 2022, **31**(2): 400-408.
Zhang Y, Shu S, Luo X, *et al*. Fate and ecological risks of glucocorticoids in aquatic environment: a review [J]. Ecology and Environmental Sciences, 2022, **31**(2): 400-408.

[7] Fan Z L, Wu S M, Chang H, *et al*. Behaviors of glucocorticoids, androgens and progestogens in a municipal sewage treatment plant: comparison to estrogens [J]. Environmental Science & Technology, 2011, **45**(7): 2725-2733.

[8] Liu S, Ying G G, Zhao J L, *et al*. Occurrence and fate of androgens, estrogens, glucocorticoids and progestagens in two different types of municipal wastewater treatment plants [J]. Journal of Environmental Monitoring, 2012, **14**(2): 482-491.

[9] Fang T Y, Praveena S M, Aris A Z, *et al*. Quantification of selected steroid hormones (17β-Estradiol and 17α-Ethynylestradiol) in wastewater treatment plants in Klang Valley (Malaysia)[J]. Chemosphere, 2019, **215**: 153-162.

[10] Manickum T, John W. Occurrence, fate and environmental risk assessment of endocrine disrupting compounds at the wastewater treatment works in Pietermaritzburg (South Africa)[J]. Science of the Total Environment, 2014, **468-469**: 584-597.

[11] Sui Q, Huang J, Deng S B, *et al*. Seasonal variation in the occurrence and removal of pharmaceuticals and personal care products in different biological wastewater treatment processes [J]. Environmental Science & Technology, 2011, **45**(8): 3341-3348.

[12] Du J, Fan Y, Qian X. Occurrence and behavior of pharmaceuticals in sewage treatment plants in eastern China[J]. Frontiers of Environmental Science & Engineering, 2015, **9**(4): 725-730.

[13] Liu R, Luo X, Shu S, *et al*. Impact of rainfall on the occurrence, spatiotemporal distribution, and partition trend of micropollutants in Taihu Lake, China: Bisphenol A and 4-nonylphenol as examples[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2020, **204**, doi: 10.1016/j.ecoenv.2020.111064.

[14] 邹华, 罗鑫, 代瑞华, 等. 一种超声辅助萃取沉积物中多种甾体激素的预处理方法[P]. 中国专利: CN 110132707B, 2020-06-09.

[15] Ben W, Zhu B, Yuan X J, *et al*. Occurrence, removal and risk of organic micropollutants in wastewater treatment plants across China: Comparison of wastewater treatment processes[J]. Water Research, 2018, **130**: 38-46.

[16] Melvin S D, Leusch F D L. Removal of trace organic contaminants from domestic wastewater: A meta-analysis comparison of sewage treatment technologies [J]. Environment International, 2016, **92-93**: 183-188.

[17] Yu Q M, Geng J J, Ren H Q. Occurrence and fate of androgens in municipal wastewater treatment plants in China [J]. Chemosphere, 2019, **237**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2019.124371.

[18] Chang H, Wan Y, Wu S M, *et al*. Occurrence of androgens and progestogens in wastewater treatment plants and receiving river waters: comparison to estrogens[J]. Water Research, 2011, **45**(2): 732-740.

[19] Tang Z, Liu Z H, Wang H, *et al*. Trace determination of eleven natural estrogens and insights from their occurrence in a municipal wastewater treatment plant and river water[J]. Water Research, 2020, **182**, doi: 10.1016/j.watres.2020.115976.

[20] Ben W, Zhu B, Yuan X J, *et al*. Transformation and fate of natural estrogens and their conjugates in wastewater treatment plants: Influence of operational parameters and removal pathways [J]. Water Research, 2017, **124**: 244-250.

[21] 张秋亚, 马晓妍, 王晓昌, 等. 典型生活污水处理工艺对雌激素效应的去除[J]. 环境科学, 2017, **38**(4): 1506-1512.
Zhang Q Y, Ma X Y, Wang X C, *et al*. Removal of Estrogenic effect by typical domestic wastewater treatment processes [J]. Environmental Science, 2017, **38**(4): 1506-1512.

[22] Zhong R Y, Zou H Y, Gao J, *et al*. A critical review on the distribution and ecological risk assessment of steroid hormones in the environment in China[J]. Science of the Total Environment, 2021, **786**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2021.147452.

[23] Yu Y, Wu L S, Chang A C. Seasonal variation of endocrine disrupting compounds, pharmaceuticals and personal care products in wastewater treatment plants[J]. Science of the Total Environment, 2013, **442**: 310-316.

[24] Nam S W, Jo B I, Yoon Y, *et al*. Occurrence and removal of selected micropollutants in a water treatment plant [J]. Chemosphere, 2014, **95**: 156-165.

[25] Sun Q, Li M Y, Ma C, *et al*. Seasonal and spatial variations of PPCP occurrence, removal and mass loading in three wastewater treatment plants located in different urbanization areas in Xiamen, China [J]. Environmental Pollution, 2016, **208**: 371-381.

[26] 刘岩, 张亚莉, 张宏亮, 等. 无锡市太湖新城污水处理厂二期工程设计[J]. 中国给水排水, 2010, **26**(8): 33-36.
Liu Y, Zhang Y L, Zhang H L, *et al*. Design of second-stage project of Taihu Xincheng wastewater treatment plant[J]. China Water & Wastewater, 2010, **26**(8): 33-36.

[27] Zhang J N, Ying G G, Yang Y Y, *et al*. Occurrence, fate and risk assessment of androgens in ten wastewater treatment plants and receiving rivers of South China[J]. Chemosphere, 2018, **201**: 644-654.

[28] Xu Y F, Xu N, Llewellyn N R, *et al*. Occurrence and removal of

free and conjugated estrogens in wastewater and sludge in five sewage treatment plants[J]. Environmental Science: Processes & Impacts, 2014, **16**(2): 262-270.

[29] Shen X Y, Chang H, Shao B, *et al*. Occurrence and mass balance of sixty-two progestins in a municipal sewage treatment plant[J]. Water Research, 2019, **165**, doi: 10.1016/j.watres.2019.114991.

[30] ChemSpider, search and share chemistry[EB/OL]. http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.5668.html?rid=09490cd9-dcd8-4171-8315-375ecafed60d, 2022-07-29.

[31] Sangster J L, Oke H, Zhang Y, *et al*. The effect of particle size on sorption of estrogens, androgens and progestagens in aquatic sediment[J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, **299**: 112-121.

[32] Martín J, Camacho-Muñoz D, Santos J L, *et al*. Occurrence of pharmaceutical compounds in wastewater and sludge from wastewater treatment plants: removal and ecotoxicological impact of wastewater discharges and sludge disposal[J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, **239-240**: 40-47.

[33] Wang Y X, Fenner K, Helbling D E. Clustering micropollutants based on initial biotransformations for improved prediction of micropollutant removal during conventional activated sludge treatment[J]. Environmental Science: Water Research & Technology, 2020, **6**(3): 554-565.

HUANJING KEXUE

Environmental Science (monthly)

Vol. 44 No. 8

Aug. 15, 2023

CONTENTS

Analysis of Change Trend and Influencing Factors of $PM_{2.5}$-O_3 Pollution in Tianjin from 2013 to 2020 ····· XIAO Zhi-mei, LI Ya-fei, GAO Jing-yun, *et al.* (4211)

Changes in Ozone Pollution Trend Characteristics and Sensitivity in Jinan from 2015 to 2020 ····· SUN Xiao-yan, SUN Jun, GUO Meng-meng, *et al.* (4220)

Analysis of O_3 Pollution Characteristics, Formation Sensitivity, and Transport Impact in Southern Nanjing ····· ZHENG Xin-mei, HU Kun, WANG Ming, *et al.* (4231)

Characteristics and Driving Factors of O_3 Pollution During 13th Five-Year Period in Tianjin ····· LI Yuan, XIAO Zhi-mei, BI Xiao-hui, *et al.* (4241)

Response of $PM_{2.5}$ and O_3 to Emission Reductions in Nanjing Based on Random Forest Algorithm ····· SHANG Yong-jie, MAO Yu-hao, LIAO Hong, *et al.* (4250)

Quantification of Ozone Pollution Transport Based on Four-dimensional Flux Method in Foshan, China ····· WU Li-ping, MO Hai-hua, YANG Li-ting, *et al.* (4262)

Effects of Source Depletion on Vapor Intrusion Risk Assessment ····· ZHONG Mao-sheng, WANG Yang, JIANG Lin, *et al.* (4271)

Spatiotemporal Variation Characteristics of Main Pollutant Fluxes in the Yangtze River Basin from 2017 to 2020 ····· GUO Chao-chen, LEI Kun, LI Xiao-guang, *et al.* (4279)

Spatial Variation Characteristics, Influencing Factors, and Sources of Hydrogeochemical of Surface Water and Groundwater in Mountainous Area of Hutuo River ····· KONG Xiao-le, CHANG Yu-ru, LIU Xia, *et al.* (4292)

Spatial Distribution, Source Analysis, and Health Risk Assessment of Metal Elements in Karst Water in Southeastern Chongqing ····· XIE Hao, ZOU Sheng-zhang, LI Jun, *et al.* (4304)

Mechanism of Salinization of Shallow Groundwater in Taocheng District, Hengshui City ····· HE Jin, ZHANG Huai-sheng, CAI Wu-tian, *et al.* (4314)

Assessment of Groundwater Contamination Risk in the Plain Area of Southern Turpan Basin ····· BAI Fan, ZHOU Jin-long, ZHOU Yin-zhu, *et al.* (4325)

Microbial Community Composition and Diversity in Metal Sulfide Mine Water Systems ····· DING Cong-cong, ZHU Xu-yan, ZHAO Xing-qing, *et al.* (4334)

Occurrence Characteristics of Microplastics in Baiyangdian Lake Water and Sediments ····· CHENG Xin-yu, YANG Li-hu, SONG Xian-fang (4344)

Analyzing the Pollution Sources and Mechanisms of Urban Rivers Based on Identifying the Molecular Signature of Dissolved Organic Matter ··· ZHU Yi, YE Jian-feng, SUN Xiao-nan, *et al.* (4353)

Occurrence and Fate of Steroid Hormones in Sewage Treatment Plants ····· LIU Yuan-yuan, FENG Hui, ZHANG Yun, *et al.* (4364)

Distribution, Source, and Ecological Risk Assessment of Persistent Organic Pollutants in Surface Sediments of Boao Coastal Waters ····· HAO Run-bo, FU Guo-wei, SONG Yan-wei, *et al.* (4374)

Content, Distribution, Source Analysis, and Risk Assessment of PAHs in Arable Soils of Taiyuan ····· WU Zhang-wei, DUAN Yong-hong, LIU Li-wen, *et al.* (4387)

Potential Ecological Risk Assessment and Source Analysis of Heavy Metals in Soil-crop System in Xiong'an New District ····· GUO Zhi-juan, LIU Fei, ZHOU Ya-long, *et al.* (4397)

Pollution Characteristics and Source Analysis of Heavy Metals in Soils in Yellow River Cultural Park Based on APCS-MLR and PMF Receptor Model ····· DUAN Hai-jing, MA Jia-yu, PENG Chao-yue, *et al.* (4406)

Pollution Characteristics, Source Analysis, and Risk Assessment of Heavy Metals in the Surrounding Farmlands of Manganese Mining Area ····· YU Gao, CHEN Fen, ZHANG Xiao-dong, *et al.* (4416)

Translocation, Accumulation, and Comprehensive Risk Assessment of Heavy Metals in Soil-Crop Systems in an Old Industrial City, Shizuishan, Ningxia, Northwest China ····· WANG Ying, DONG Ai-jun, YANG Jian-feng, *et al.* (4429)

Distribution Characteristics and Risk Assessment of Tetracycline Antibiotics (TCs) in Soil-Vegetable System with Soil Fertilized with Animal Manure ····· DING Dan, HUANG Xiao-yi, GU Jing-yi, *et al.* (4440)

Accumulation Pathway of Cd, Pb, and Zn in Chinese Cabbage under the Condition of Exogenous Pollution Superposition in High Geological Background Area ····· JIAN Huai-liang, LIU Hong-yan, MEI Xue, *et al.* (4448)

Effects of Combined Pollution of Microplastics and Lead on Maize Seed Germination and Growth ····· MA Gui, LIAO Cai-yun, ZHOU Yue, *et al.* (4458)

Application of Fe_3O_4/Mulberry Stem Biochar Effects on Soil Arsenic Species and Rice Arsenic Content ····· RUAN Lin-qiao, LIANG Mei-na, DING Yan-mei, *et al.* (4468)

Remediation Effect and Mechanism of Biochar in Combination with Nitrogen Fertilizer on Cd-contaminated Paddy Soil ····· ZHANG Li, LI Ru-xia, HE Yu-lei, *et al.* (4479)

Effects of Combined Application of Different Nitrogen Fertilizers and Biochar on Cadmium Uptake by Pakchoi (*Brassica chinensis* L.) in Cadmium Contaminated Soil ····· LI Ping, NIE Hao, LANG Man, *et al.* (4489)

Effect of Coconut Fiber Biochar and Its Nitrate Modification on Pb Passivation in Paddy Soils ····· HOU Zheng-wei, LI Jian-hong, LI Cai-sheng, *et al.* (4497)

Effects of Biochar Application on Physicochemical Properties and Bacterial Communities of Microplastic-contaminated Calcareous Soil ··· RAN Tai-shan, LONG Jian, LIAO Hong-kai, *et al.* (4507)

Effects of Modified Biochar-Supported Zero-Valent Iron on the Removal of Trichloroethylene and Responses of Microbial Community in Soil ····· LU Hai-nan, LI Peng, GUO Lin, *et al.* (4519)

Effects of Modified Distiller's Lees Biochar on Nutrients and Enzyme Activities in Purple Soil ····· YOU Le-lin, XIE Yong-hong, WANG Zi-fang, *et al.* (4530)

Biochar or Straw Substituting Chemical Fertilizer Increase the Risk of Phosphorus Loss in Subsurface Runoff in Sloping Farmland ····· LAI Jia-xin, DENG Hua, ZHU Hao-yu, *et al.* (4541)

Carbon Loss During Preparation and Aging of Sludge Livestock Manure Biochars ····· ZHANG Ying, ZHANG Chang-hao, ZHANG Xiu-fang, *et al.* (4554)

Effect of Chemical Fertilizer and Manure Combined with Biochar on Denitrification Potential and Denitrifying Bacterial Community in Rhizosphere Soil ····· XIE Jun, WANG Zi-fang, WANG Ying-yan, *et al.* (4565)

Soil Bacterial Community Structure and Function Prediction of Millet/Peanut Intercropping Farmland in the Lower Yellow River ····· LIU Zhu, NAN Zhen-wu, LIN Song-ming, *et al.* (4575)

Effects of Microbial Fertilizer on Physicochemical Properties and Bacterial Communities of Saline Soil Under Brackish Water Irrigation ····· LIU Yue, YANG Shu-qing, ZHANG Wan-feng, *et al.* (4585)

Remediation of Petroleum-contaminated Soil by Highly Efficient Oil-degrading Bacteria and Analysis of Its Enhancement Mechanism ····· YAO Zhen-xian, WANG Li-ping, LI Dan, *et al.* (4599)

Impacts of Land Use Intensification Level on Fluvo-aquic Cropland Soil Microbial Community Abundance and Necromass Accumulation in North China ····· LI Sheng-jun, SHENG Mei-jun, LI Gang, *et al.* (4611)

Pathway and Policy for China's Provincial Carbon Emission Peak ····· MIAO An-kang, YUAN Yue, WU Han, *et al.* (4623)

Carbon Offsetting Mechanism of China Province Based on Carbon Reduction Cost ····· ZHONG Shi-yu, ZHANG Xiao-min, WU Jia, *et al.* (4637)

Analysis on Change in Soil Organic Carbon Content of Farmland in Yangtze River Economic Belt Under Different Fertilizing Measures ····· LIU Xin-yu, LU Jiang, MENG Xuan, *et al.* (4647)

Multi-scenario Land Use Optimization and Carbon Storage Assessment in Northwest China ····· CHEN Ning, XIN Cun-lin, TANG Dao-bin, *et al.* (4655)

Analysis and Simulation of the Spatiotemporal Evolution of Habitat Quality and Carbon Storage in the Weibei Dry Plateau Region of Shaanxi ····· GU Zhen-wei, LIU Jing, CHEN Yi, *et al.* (4666)

Impact of Climate Warming on Paddy Soil Organic Carbon Change in the Sichuan Basin of China ····· LI Ai-wen, SONG Liang-ying, RAN Min, *et al.* (4679)

Stoichiometric Imbalance of Abandoned Grassland Under Precipitation Changes Regulate Soil Respiration ····· WANG Jia-yi, WANG Xing, WANG Yuan-zhuo, *et al.* (4689)

Effects of Water-salt Environment on Freshwater Wetland Soil C, N, and P Ecological Stoichiometric Characteristics in the Yellow River Estuary Wetland ····· QIN Ji-fa, ZHANG Jia-peng, SANG Luan, *et al.* (4698)

Spatial Distribution of Soil Heavy Metals and Regional Control Strategies in China at Province Level ····· SHI Hang-yuan, WANG Peng, ZHENG Jia-tong, *et al.* (4706)

Comprehensive Review on Environmental Biogeochemistry of Nonylphenol and Suggestions for the Management of Emerging Contaminants ····· HONG Ya-jun, FENG Cheng-lian, XU Da-yong, *et al.* (4717)

Research Progress on Distribution Characteristics and Formation Mechanisms of Microplastics in the Environment ····· ZHANG Long-fei, LIU Yu-huan, RUAN Rong-sheng, *et al.* (4728)

Review on the Long-term and Short-term Effects of Biochar Addition on Soil Greenhouse Gas Emissions ····· ZHOU Yong-chun, WU Liu-lin, LI Dan-yang, *et al.* (4742)

Iron-based Bimetallic Catalysts for Persulfate Activation to Remove Antibiotics in Water: A Review ····· WEI Jian, ZHANG Xin-yi, GUO Zhuang, *et al.* (4751)

Analysis of the Environmental Risk of Livestock Manure Pollution and Resource Treatment Technology ····· AN Jing, DING Zi-ming, GAO Cheng-cheng, *et al.* (4764)