

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第34卷 第2期

Vol.34 No.2

2013

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

16 届亚运会期间广州城区 PM _{2.5} 化学组分特征及其对霾天气的影响	陶俊, 柴发合, 高健, 曹军骥, 刘随心, 张仁健 (409)
北京地区秋季雾霾天 PM _{2.5} 污染与气溶胶光学特征分析	赵秀娟, 蒲维维, 孟伟, 马志强, 董璠, 何迪 (416)
上海市秋季大气 VOCs 对二次有机气溶胶的生成贡献及来源研究	王倩, 陈长虹, 王红丽, 周敏, 楼晟荣, 乔利平, 黄成, 李莉, 苏雷燕, 牟莹莹, 陈宜然, 陈明华 (424)
杭州市大气超细颗粒物浓度谱季节性特征	谢小芳, 孙在, 付志民, 杨文俊, 林建忠 (434)
保定市大气气溶胶中正构烷烃的污染水平及来源识别	李杏茹, 杜熙强, 王英锋, 王跃思 (441)
春节期间西安城区碳气溶胶污染特征研究	周变红, 张承中, 王格慧 (448)
华东区域高山背景点 PM ₁₀ 和 PM _{2.5} 背景值及污染特征	苏彬彬, 刘心东, 陶俊 (455)
基于电子鼻土壤与地下水污染修复现场 TVOC 和恶臭的评估	田秀英, 蔡强, 刘锐, 张永明 (462)
积融雪控制下土壤大气间汞交换通量特征	张刚, 王宁, 艾建超, 张蕾, 杨净, 刘子琪 (468)
靖海湾重金属污染及铅稳定同位素溯源研究	徐林波, 高勤峰, 董双林, 刘佳, 傅秀娟 (476)
正构烷烃及单体碳同位素记录的石臼湖生态环境演变研究	欧杰, 王延华, 杨浩, 胡建芳, 陈霞, 邹军, 谢云 (484)
干旱区城市昌吉降雪及积雪中 PGEs 含量分布及其影响因素	刘玉燕, 刘浩峰, 张兰 (494)
降尘收集方法对降尘效率的影响	张正偲, 董治宝 (499)
海河流域水生生态功能一级二级分区	孙然好, 汲玉河, 尚林源, 张海萍, 陈利顶 (509)
长江中下游浅水湖泊水下辐照度漫射衰减特征研究	时志强, 张运林, 王明珠, 刘笑茵 (517)
内陆水体叶绿素反演模型普适性及其影响因素研究	黄昌春, 李云梅, 徐良将, 杨浩, 吕恒, 陈霞, 王延华 (525)
溶氧对富集培养的河口湿地表层沉积物氨氧化菌多样性及氨氧化速率的影响	邱昭政, 罗专溪, 赵艳玲, 颜昌宙 (532)
自然条件下盐城海滨湿地土壤水分/盐度空间分异及其与植被关系研究	张华兵, 刘红玉, 李玉凤, 安静, 薛星宇, 侯明行 (540)
淮河流域农业非点源污染空间特征解析及分类控制	周亮, 徐建刚, 孙东琪, 倪天华 (547)
高岚河不同降雨径流类型磷素输出特征	崔玉洁, 刘德富, 宋林旭, 陈玲, 肖尚斌, 向坤, 张涛 (555)
城市雨水径流水质演变过程监测与分析	董雯, 李怀恩, 李家科 (561)
复合人工湿地系统强化处理单元的运行特性与效果	任峰, 陆忆夏, 刘琴, 汤杨杨, 王世和, 高海鹰, 乔红杰, 王为进 (570)
给水管网中耐氯分枝杆菌的灭活特性及机制研究	郑琦, 陈超, 张晓健, 陆品品, 刘源源, 陈雨乔 (576)
1 株溶藻菌的部分生物学特性及溶鱼腥藻作用	李三华, 张奇亚 (583)
水生植物热解生物油中对肋骨藻抗氧化酶活性的影响	姚远, 李锋民, 李媛媛, 单时, 李杰, 王震宇 (589)
TiO ₂ 光催化联合技术降解苯酚机制及动力学	张轶, 黄若男, 王晓敏, 王齐, 丛燕青 (596)
皮革废水有机污染物生物降解特性研究	王勇, 李伟光, 杨力, 宿程远 (604)
链霉菌 FX645 对偶氮染料红 AR30 的降解机制研究	谢练武, 方继前, 郭亚平 (611)
一种负载型生物载体的制备及性能研究	杨基先, 曾红云, 周义, 邱珊, 马放, 王蕾, 肖大伟 (616)
基于污泥资源化利用的蛋白核小球藻 (<i>Chlorella pyrenoidosa</i>) 培养研究	嵇雯雯, 夏会龙, 方治国, 刘惠君 (622)
温和热处理对低有机质污泥厌氧消化性能的影响	陈汉龙, 严媛媛, 何群彪, 戴晓虎, 周琪 (629)
天然和水热合成针铁矿对有机物厌氧分解释放 CH ₄ 的影响	姚敦璠, 陈天虎, 王进, 周飞跃, 岳正波 (635)
蚀刻废液及其回收后生产的铜盐产品中 PCDD/Fs 含量水平及分布特征	青宪, 韩静磊, 温炎桑 (642)
基于特定场地污染概念模型的健康风险评估案例研究	钟茂生, 姜林, 姚珏君, 夏天翔, 朱笑盈, 韩丹, 张丽娜 (647)
区域地下水污染风险评价方法研究	杨彦, 于云江, 王宗庆, 李定龙, 孙宏伟 (653)
地下水有机污染源识别技术体系研究与示范	王晓红, 魏加华, 成志能, 刘培斌, 纪轶群, 张干 (662)
祁连山不同海拔土壤有机碳库及分解特征研究	朱凌宇, 潘剑君, 张威 (668)
黑土有机碳、氮及其活性对长期施肥的响应	骆坤, 胡荣桂, 张文菊, 周宝库, 徐明岗, 张敬业, 夏平 (676)
根茬连续还田对镉污染农田土壤中镉赋存形态和生物有效性的影响	张晶, 于玲玲, 辛木贞, 苏德纯 (685)
长期施肥措施下稻田土壤有机质稳定性研究	罗璐, 周萍, 童成立, 石辉, 吴金水, 黄铁平 (692)
外源 Cr(Ⅲ) 在我国 22 种典型土壤中的老化特征及关键影响因子研究	郑顺安, 郑向群, 李晓辰, 刘书田, 姚秀荣 (698)
某林丹生产企业搬迁遗留场地土壤中六六六的残留特征	潘峰, 王利利, 赵浩, 尤奇中, 刘林 (705)
大型炼锌厂周边土壤及蔬菜的汞污染评价及来源分析	刘芳, 王书肖, 吴清茹, 林海 (712)
天津成人头发指甲中有机氟污染物的残留特征	姚丹, 张鸿, 柴之芳, 沈金灿, 杨波, 王艳萍, 刘国卿 (718)
沉积物中雌激素及壬基酚、辛基酚、双酚 A 的测定	吴唯, 史江红, 陈庆彩, 张晖, 刘晓薇 (724)
动物饲料中砷、铜和锌调查及分析	姚丽贤, 黄连喜, 蒋宗勇, 何兆桓, 周昌敏, 李国良 (732)
氟虫双酰胺在水稻和稻田中的残留动态研究	王点点, 宋宁慧, 吴文铸, 由宗政, 何健, 石利利 (740)
2 株降解菲的植物内生细菌筛选及其降解特性	倪雪, 刘娟, 高彦征, 朱雪竹, 孙凯 (746)
嗜盐拟香味菌 Y6 降解硝基苯的特性研究	厉阗, 钱坤, 肖伟, 王进军, 邓新平 (753)
固定化条件对苯系物细胞传感器检测效果的影响	唐阔, 马安周, 于清, 邓雪梅, 吕迪, 庄国强 (760)
16S rDNA 克隆文库分析高含盐生物脱硫系统细菌多样性	刘卫国, 梁存珍, 杨金生, 王桂萍, 刘苗苗 (767)
氨氮浓度对 CANON 工艺功能微生物丰度和群落结构的影响	刘涛, 李冬, 曾辉平, 畅晓燕, 张杰 (773)
筒青霉 (<i>Penicillium simplicissimum</i>) 对木质纤维素的降解及相关酶活性特征	沈莹, 胡天觉, 曾光明, 黄丹莲, 尹璐, 刘杨, 吴娟娟, 刘晖 (781)
石油污染土壤微生物群落结构与分布特性研究	杨萌青, 李立明, 李川, 李广贺 (789)
土霉素在鸡粪好氧堆肥过程中的降解及其对相关参数的影响	王桂珍, 李兆君, 张树清, 马晓彤, 梁永超 (795)
生活垃圾填埋过程含水率变化研究	李睿, 刘建国, 薛玉伟, 张媛媛, 岳东北, 聂永丰 (804)
动物消化机制用于木质纤维素的厌氧消化	吴昊, 张盼月, 郭建斌, 吴永杰 (810)
《环境科学》征订启事 (447)	《环境科学》征稿简则 (493)
信息 (508, 588, 610, 731)	专辑征稿通知 (788)

沉积物中雌激素及壬基酚、辛基酚、双酚 A 的测定

吴唯, 史江红*, 陈庆彩, 张晖, 刘晓薇

(北京师范大学环境学院, 水环境模拟与污染控制国家重点实验室, 北京 100875)

摘要: 近些年来雌激素及烷基酚类化合物由于其对水生生物的内分泌干扰作用越来越受到广泛关注. 沉积物作为环境中有机污染物的重要储存库, 研究目标物在其中的浓度分布对于探明此类物质在环境中的迁移转化具有重要意义. 但沉积物中基质组成复杂而雌激素又痕量存在, 这增加了前处理的难度. 本研究从雌激素及烷基酚类化合物的理化性质入手, 采用碱液提取、液液萃取和 LC-MS/MS 分析测定沉积物样品中的雌激素及壬基酚、辛基酚、双酚 A. 结果表明, 经过优化的方法对 7 种目标物的回收率介于 61.9% ~ 93.7% 之间. 该方法能有效去除沉积物中那些不溶于强碱和既溶于酸又溶于碱的有机污染物, 同时操作简单、成本低, 但回收率高、检出限低, 可广泛适用于河流沉积物样品及土壤样品的前处理.

关键词: 雌激素; 沉积物; 液液萃取; 碱液提取; LC-MS/MS

中图分类号: X132; X502 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2013)02-0724-08

Analysis of Estrogens, Nonylphenol, 4-tert-Octylphenol and Bisphenol A in the Sediments

WU Wei, SHI Jiang-hong, CHEN Qing-cai, ZHANG Hui, LIU Xiao-wei

(State Key Laboratory of Water Environment Simulation and Pollution Control, School of Environment, Beijing Normal University, Beijing 100875, China)

Abstract: Estrogens and alkylphenols have received much attention because of its endocrine disrupting effects to aquatic ecosystem in recent years. The fate of these compounds in sediments which is a repository of many organic pollutants has an important significance on the study of behaviors of target compounds in the environment. It is difficult to separate trace estrogens from sediments with complex matrices. Alkali extraction, liquid-liquid extraction and LC-MS/MS were used to analyze estrogens, nonylphenol, 4-tert-octylphenol and bisphenol A in sediments based on their physicochemical properties. The results showed that recoveries of the seven target compounds were 61.3% - 93.7%. The established pretreatment method can effectively remove pollutants that cannot dissolve in alkali solution or that cannot dissolve in both acid and alkali solution. It can widely be used to analyze sediments and soil samples because of its low cost and simple operation but with high recoveries and low detection limit.

Key words: estrogen; sediment; liquid-liquid extraction; alkali extraction; LC-MS/MS

近年来,天然与合成雌激素雌酮(Estrone, E1)、17 β -雌二醇(17 β -Estradiol, E2)、雌三醇(Estriol, E3)、17 α -乙炔基雌二醇(17 α -Ethinylestradiol, EE2),以及类雌激素活性物质双酚 A (Bisphenol A, BPA)、壬基酚(Nonylphenol, NP)和辛基酚(4-tert-Octylphenol, OP)作为典型的环境中内分泌干扰物(EDCs)引起了人们的广泛关注^[1~4]. 研究报道,水体中 ng·L⁻¹浓度水平的 E1、E2 和 EE2 就可以导致雄性虹鳟鱼的雌性化现象^[5~7]. 一项近期的研究表明,河流中 E2 浓度和鱼体内卵黄蛋白原(VTG)呈现显著正相关^[8]. 这些越来越多的报道^[9~11],告诉人们雌激素可能会对人类生殖健康等产生潜在危害^[12]. 至今,已经有很多的学者调查研究了世界各地河流、湖泊等水体中雌激素的浓度水平及分布,结果表明环境水体中存在的雌激素浓度低至 ng·L⁻¹水平^[13~16]. 由于雌激素在环境介质的浓度很低,因此分析雌激素时环境样品前处理及仪器分析的技术

要求就变得更加严格. 建立高回收率和低成本的分析检测技术,成为了当前研究的热点问题和进一步研究雌激素在环境介质中的浓度分布特征以及迁移转化规律的瓶颈之处.

尽管目前国内外关于水相中雌激素浓度调查的研究比较多,但对于水体沉积物中雌激素含量的调查研究相对较少. 由于雌激素的疏水特性,雌激素易于存在于沉积物中. 并且,环境条件的变化可以引起沉积物中雌激素的释放,造成水相雌激素浓度升高. 因此,水体沉积物中雌激素含量的调查研究,对其生态风险评价具有重要的意义. 然而,由于沉积物中基质组成复杂,如果在仪器分析前这些基质没有得到

收稿日期: 2012-05-11; 修订日期: 2012-06-29

基金项目: 环境保护公益性行业科研专项(200909042); 环境化学与生态毒理学国家重点实验室开放基金项目(KF2009-18); 国家自然科学基金项目(20877009)

作者简介: 吴唯(1987~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为环境污染化学, E-mail: wu_wei2010@126.com

* 通讯联系人, E-mail: shijianghong@bnu.edu.cn

很好的净化,分析时由于基质效应抑制或放大了雌激素的信号强度^[17~20],使分析方法回收率降低,重现性变差.因此,如何通过有效的样品前处理技术和仪器分析技术,建立一种回收率高、重现性好、精确度及精密度高、同时测定水体沉积物中痕量存在的雌激素以及壬基酚、辛基酚、双酚 A 的前处理方法,成为研究的关键.

通过研究雌激素以及壬基酚、辛基酚和双酚 A 的分子结构特征,发现都有酚羟基的存在,有微弱的酸性.据报道,碱性溶液可以溶解提取残渣中的 EE2 并使之离子化,有利于进一步衍生化^[21];碱性的氢氧化钠溶液可以从氯仿中高回收率的提取 E2^[22].这是因为在碱性条件下雌激素可以解离成离子,增大了溶解度,而中性或碱性有机物的溶解度会由于盐析作用而减小^[23].本研究基于 7 种目标化合物的这一理化性质,从理论上建立了目标化合物的分析流程.然后,通过实验优化和验证,最终建立了一种检测限低、回收率高、重现性好,能够快速进行分析的样品前处理过程和检测方法,实现了对沉积物样品中雌激素及壬基酚、辛基酚、双酚 A 的定量测定.

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

雌酮、17 β -雌二醇、雌三醇、17 α -乙炔基雌二醇、壬基酚、辛基酚、双酚 A 标准品购自美国 Sigma 公司;色谱纯乙酸乙酯、色谱纯丙酮、色谱纯乙腈购自美国 J&T Baker 公司;优级纯氢氧化钠、优级纯 HCl 购自北京化学试剂公司;实验用水由 Milli-Q 净化系统(美国 Millipore 公司)提供;ASE300 型加速溶剂萃取仪(美国 Dionex 公司);旋转蒸发仪(上海亚荣仪器厂).

1.2 样品采集

于 2010 年 7 月于长江口水域采集水体沉积物,采样点位于黄浦江和长江交汇处的吴淞口(121°32'27.57"E,31°24'15.31"N).用抓斗采样器采集的沉积物样品,盛放于洁净铁质饭盒里,采集好的沉积物放入保温箱内(<4℃)并迅速带回实验室,在-20℃温度下冷冻.

1.3 原理及分析程序

分析沉积物样品中的 7 种目标化合物,最重要的是样品净化步骤.而净化步骤的核心技术是既要保持目标化合物能够很好地被回收,又要使得其它杂质从净化过程中去除.因此,这就必须要从目标化

合物的理化性质入手分析雌激素及烷基酚类化合物的分子结构,它们均具有酚羟基,其 pK_a 介于 9.8 ~ 10.8 之间.这使得雌激素在碱溶液中易于解离成离子态而溶于水溶液中.而此时部分碱不溶的污染物(如胡敏素等)则可通过离心去除.若将沉积物经过 ASE 萃取并经氮吹干后的残渣用碱液反复提取,接着离心,可有效去除那些碱不溶的杂质,达到初步净化的目的.因此,可以设计用碱液提取的方法除去碱液不溶性杂质,而保留目标化合物(图 1 中的净化 1).但这必须用碱溶液调节溶液至适当的 pH,以保证残渣中的雌激素充分提取.下一步骤,考虑用液液萃取的方法萃取碱溶液中的目标化合物.为了便于液液萃取,需要将溶液中离子态的目标物转变为分子态,使其更容易进入萃取溶剂中.而当水溶液呈酸性时,雌激素主要以分子态形式存在.因此首先需要对溶液进行酸化.用酸性溶液调节 pH 值时,由于酸碱中和反应会生成无机盐.因此,可以利用无机盐的盐析效应,在液液萃取过程中能有效降低雌激素和萃取溶剂在水中的溶解度,促使萃取溶剂将雌激素从水溶液中完全萃取出来.

因为 7 种目标化合物在水相中和有机相之间的分配受 pH 值的影响, K_{ow} 也就不同.若用 D_{ow} 表示考虑 pH 影响后的辛醇-水分配系数,根据公式^[23]:

$$\lg D_{ow} = \lg K_{ow} + \lg \frac{1}{1 + 10^{pH - pK_a}} \quad (1)$$

可得出 pH 与实际的 D_{ow} 之间的关系,如图 1 所示.

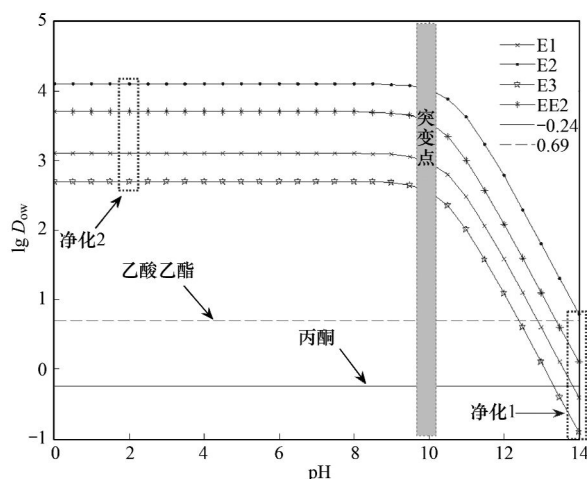


图 1 D_{ow} 随 pH 变化示意

Fig. 1 Schematic diagram of D_{ow} variation with pH

液液萃取是一种经典的分离技术,曾广泛运用于各种有机物的前处理^[24].由图 1 可知,雌激素在水溶液中实际的 K_{ow} 是随着溶液 pH 逐渐变化的,当 $pH < 10$ 时 K_{ow} 基本维持不变,但 $pH = 10$ 时出现突

变,随着 pH 的进一步增大 K_{ow} 急剧下降. 产生这种现象的原因在于雌激素的 pK_a 介于 10.2 ~ 10.8 之间^[25],当溶液 $pH < pK_a$ 时雌激素主要以分子态形式存在,易于被有机相富集,但当 $pH > pK_a$ 时,溶液中离子态雌激素迅速增多,导致 K_{ow} 下降. 因此,选择一种合适的有机萃取溶剂在酸性条件下反复多次萃取,能将溶液中分子态的雌激素尽可能萃取出来. 而经过液液萃取,那些溶于酸的杂质继续残留在水溶液中(图 1 中的净化 2). 该过程能有效去除那些既溶于碱、又溶于酸的杂质(如富里酸等),起到二次净化的作用.

基于上述原理和讨论建立了如图 2 所示的分析流程.

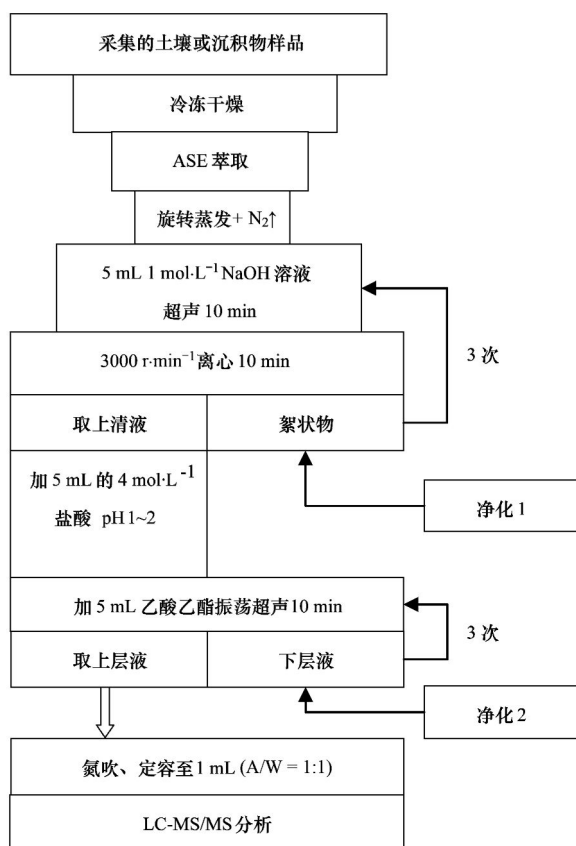


图 2 分析方法流程示意

Fig. 2 Flowchart of analysis procedure

1.4 分析方法优化与验证

沉积物样品经冷冻干燥后,进行适当研磨,过 60 目筛,以丙酮为溶剂进行 ASE 萃取. ASE 萃取温度设置为 100℃,萃取体积为 60 mL. 然后采用旋转蒸发仪将萃取液浓缩至 1 mL 左右,用氮气吹干. 用不同浓度的 NaOH 溶液超声溶解残渣,借此选择合适 pH 的碱溶液;离心并将上清液调节 pH = 2 左右,分别用乙酸乙酯和正己烷萃取水溶液中的雌激

素及壬基酚、辛基酚、双酚 A,用以选择合适的萃取溶剂,并在选定萃取溶剂的基础上进行液液萃取体积优化;将萃取液在氮气下吹干,用 1 mL 乙腈:水 = 1:1 (体积比)定容后漩涡混合,冷藏等待浓度测定. 测定时每个样品均做 3 个平行.

1.5 LC-MS/MS 测定

7 种目标化合物雌酮、17β-雌二醇、雌三醇、17α-乙炔基雌二醇以及壬基酚、辛基酚、双酚 A 的浓度使用 LC-MS/MS 进行测定. 液相色谱-串联质谱联用 3200 QTRAP 型液相色谱/串联质谱仪,配有电喷雾离子化源 (ESI) 以及 Analyst 1.4.1 数据处理软件(美国 Applied Biosystem 公司); Agilent 1100 高效液相色谱系统,包括四元输液泵,自动进样器(美国 Agilent 公司). 色谱柱: Nova-Pak C18, 3.9 mm × 150 mm × 4 μm(美国 Waters 公司). 离子源:电喷雾离子化源 (ESI),负离子方式检测;离子喷射电压: -4 500 V; 温度: 450℃; 源内气体 1 (GS1, N₂) 压力: 45 × 6.894 × 10³ Pa; 气体 2 (GS2, N₂) 压力: 45 × 6.894 × 10³ Pa; 气帘气体 (N₂) 压力: 20 × 6.894 × 10³ Pa; 扫描方式为多重反应监测 (MRM); 碰撞气 (N₂) 压力: Medium. 采用甲醇和氨水 (pH = 10) 为流动相,梯度洗脱条件详见表 1.

表 1 流动相梯度条件

Table 1 Gradient condition of mobile phase				
序号	时间 /min	流速 /μL·min ⁻¹	氨水 (pH = 10) /%	甲醇 /%
0	0.00	650	85.0	15.0
1	0.20	650	85.0	15.0
2	1.20	650	30.0	70.0
3	2.00	650	10.0	90.0
4	3.00	650	2.0	98.0
5	6.10	650	2.0	98.0
6	6.20	650	85.0	15.0
7	10.00	650	85.0	15.0

目标化合物的定量采用外标法. 利用分析天平准确称量 4 种雌激素及壬基酚、辛基酚、双酚 A,溶于色谱纯乙腈内,配置成系列浓度的标准溶液,采用液相色谱-串联质谱联用进行分析,分别以浓度为横坐标,峰面积为纵坐标进行回归,得到 7 条标准曲线. 7 种目标物在 0.2 ~ 50 μg·L⁻¹ 浓度范围内线性关系良好, R^2 均大于 0.999.

2 结果与讨论

2.1 液液萃取溶剂条件优化

液液萃取条件优化包括两部分:萃取溶剂优化、

萃取体积优化. 首先选择合适的萃取溶剂, 分别采用实验室常见的有机溶剂正己烷和乙酸乙酯各 15 mL, 分 3 次液液萃取, 萃取完成后将萃取液氮吹干, 直接用 1 mL 乙腈: 水 = 1: 1 (体积比) 定容, 得到的加标回收率如图 3 所示.

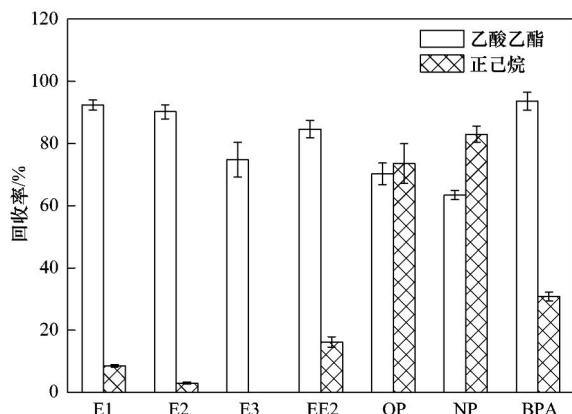


图 3 两种不同萃取溶剂的回收率

Fig. 3 Recoveries of two extraction solvents

由图 3 可知, 乙酸乙酯能较好地萃取水溶液中的 7 种目标物, 得到的回收率均在 60% 以上, 而正己烷仅能有效萃取 OP 和 NP, 而无法将其它目标物有效萃取出来. 产生这种现象的原因在于 4 种雌激素 E1、E2、E3、EE2 和 BPA 的正辛醇-水分配系数 ($\lg K_{ow}$) 介于 3 ~ 4 之间, 而 OP、NP 的 $\lg K_{ow}$ 则更高 (分别为 5.7 和 6.2), 说明这两种物质非极性更强, 因此更易被非极性较强的正己烷萃取. 因此, 综合考虑 7 种目标物的回收率, 本研究选取乙酸乙酯为液液萃取的溶剂.

紧接着进行萃取体积优化. 每次用 5 mL 乙酸乙酯萃取加标后的水溶液, 为了优化萃取体积和次数, 将水溶液分别萃取 1、2 和 3 次, 即萃取体积分别为 5、10 和 15 mL. 萃取体积优化回收率结果如图 4 所示. 从中可知, 5 mL 乙酸乙酯的萃取步骤仅能将目标物萃取 30% 左右, 而 10 mL 萃取能使回收率达到 60%, 经过 3 次萃取 (15 mL), 大多数目标物均能萃取 80% 以上, 对于 E1、E2 和 EE2 及 BPA 的回收率已达到 90% 以上. 然而, E3 却表现出较低的回收率 ($< 60\%$), 这是因为 E3 的极性要比其他物质大 ($\lg K_{ow}$ 为 2.8), 用乙酸乙酯不能很好地萃取. 即便再增加 5 mL 或 10 mL 萃取溶剂体积, 也很难使 E3 的回收率提高至 80%. 因此, 基于这一结果, 液液萃取环节采用乙酸乙酯 15 mL 分 3 次进行萃取, 能够获得较好的回收率.

2.2 碱液提取条件优化

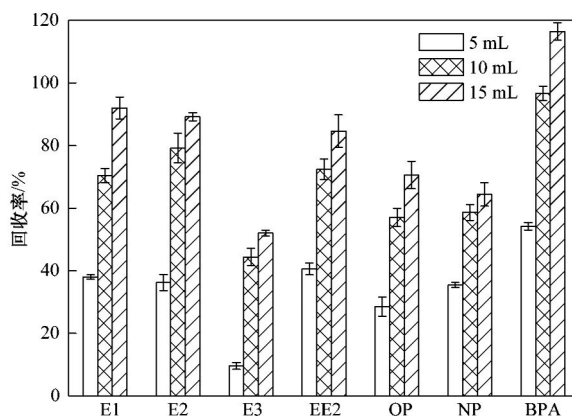


图 4 不同萃取体积得到的回收率

Fig. 4 Recoveries of different volumes of extraction solvent

碱液提取是本方法最核心的部分, 也是通过碱液提取去除样品中大部分的杂质. 本部分优化的主要内容是碱液提取的 pH 问题, 即用何种 pH 的碱溶液能最有效提取 ASE 萃取液氮吹后的残渣中的雌激素. 但首先要考虑超声能否降解雌激素, 因为加入碱液后需要对溶液进行超声提取, 以使目标化合物能够较好地溶解在溶液中. 然而如果超声能降解雌激素, 那无疑会影响本方法的回收率. 因此将 $50 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 7 种目标化合物的混合标准溶液置于超声波清洗仪中超声数小时, 在第 1、3、5、8 h 时分别取样分析, 进而验证分析方法的可行性. 结果如图 5 所示, 经过长达 8 h 的超声, 溶液中 7 种目标化合物并没有明显变化, 说明超声并不能降解雌激素. 因此, 可以在碱液提取时采用超声辅助提取.

此外, 为了获得碱液提取的最优 pH, 采用浓度分别为 0、0.01、0.1、1、2.5、5、10 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液 (分 3 次, 每次 5 mL) 提取加标后的 ASE

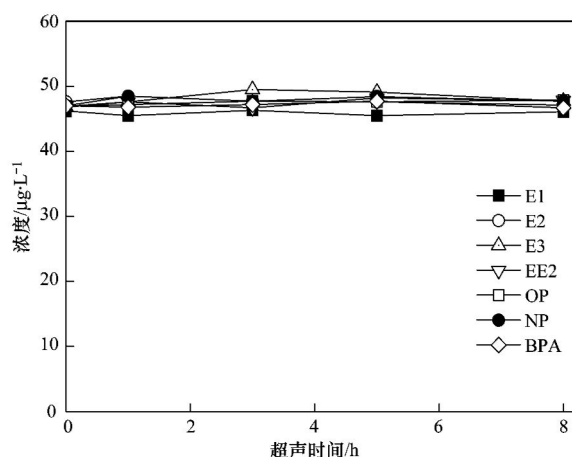


图 5 标准溶液浓度随超声时间变化

Fig. 5 Concentration variation of standard solution with ultrasonic time

萃取液残渣,提取完成后用盐酸将提取液调节至 pH = 2,并用优化后的液液萃取条件进行萃取,得到的回收率情况如图 6 所示. 从中可知, 7 种目标化合物的回收率随着 NaOH 浓度的升高呈现先增大后减小的趋势,NaOH 浓度为 1 mol·L⁻¹ 时回收率最高,故在本方法中采用 1 mol·L⁻¹ 的 NaOH 进行碱液超声提取.

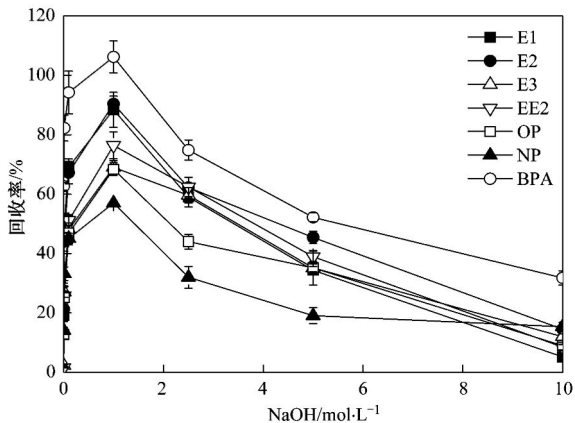


图 6 不同浓度 NaOH 溶液提取得到的回收率

Fig. 6 Recoveries of NaOH extraction with different concentrations

产生这种现象的原因可以用目标化合物的解离及盐析作用来解释. 雌激素在水溶液中本身存在一个溶解度,并且会由于解离度的增加,使溶解度增大;但另一方面 NaOH 作为无机盐由于盐析效应将抑制雌激素的溶解,因此雌激素在 NaOH 溶液中的实际溶解度受这两方面因素控制,由此可推导出碱液溶解和盐析双重作用的原理公式^[26]:

$$\sum E = (1 + 10^{\text{pH} - \text{pK}_a}) \cdot c_E^\theta \cdot 10^{-K_i^s \cdot c_{\text{SM}}} \quad (2)$$

式中, $\text{pH} = 14 + \lg(c_{\text{SM}})$; c_{SM} 为 NaOH 溶液浓度, mol·L⁻¹; K_i^s 为盐析系数, L·mol⁻¹; c_E^θ 为雌激素在标况下的饱和溶解度, mol·L⁻¹. 由公式(2)可以得出理想状况下雌激素饱和溶解度与氢氧化钠浓度、盐析系数的关系(如图 7). 图 7 中显示在 NaOH 浓

度一定的情况下随着盐析系数的增加,雌激素饱和溶解度逐渐减小;而在盐析系数一定的情况下,雌激素饱和溶解度随着 NaOH 溶液浓度的增大呈现先增大后减小的趋势,此时存在一个最大饱和溶解度. 图 6 中 1 mol·L⁻¹ NaOH 溶液提取回收率最高,正是因为在此时的盐析系数和 NaOH 浓度条件下雌激素饱和溶解度最大,有利于雌激素的提取.

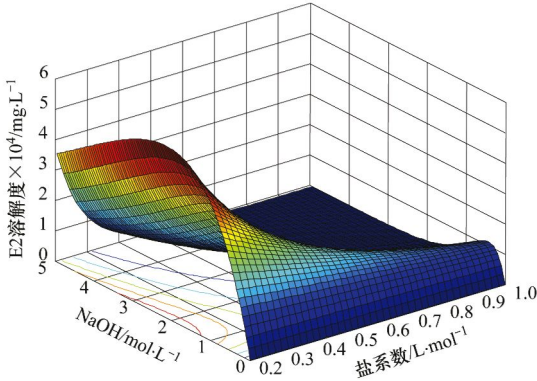


图 7 雌激素饱和溶解度和 NaOH 浓度及其盐系数的关系(以 E2 为例)

Fig. 7 Relationships between the saturation solubility of estrogens, the concentration of NaOH and the salting-out constant (using E2 as an example)

2.3 回收率的验证及实际样品测定结果

取 5 g 冷冻干燥后的沉积物样品按 10 ng·g⁻¹ 的添加量加入标准溶液,按照优化后的前处理步骤进行预处理并测定 4 种雌激素及壬基酚、辛基酚、双酚 A 含量,进行回收率计算,结果如表 2 所示. 本方法中 7 种目标化合物的回收率介于 58% ~ 94% 之间,方法检测限介于 0.04 ~ 0.1 ng·g⁻¹,相对标准偏差(RSD)小于 10%,说明该方法回收率高,检测限低且重现性好. 壬基酚和辛基酚回收率略低,主要原因在于液液萃取阶段选用的乙酸乙酯非极性不够强,不能将溶液中的 OP、NP 完全萃取出来.

取冷冻干燥好的长江口沉积物样品 5 g,按照上

表 2 长江口沉积物中雌激素及壬基酚、辛基酚、双酚 A 的含量¹⁾/ng·g⁻¹

物质名称	样品含量				回收率 (以 10 ng·g ⁻¹ 计)/%	方法检测限 /ng·g ⁻¹
	1-1	1-2	1-3	Mean ± RSD/%		
雌酮	73.2	71.8	71.6	72.20 ± 1.2	78.0 ± 5.3	0.1
17β-雌二醇	4.23	4.87	4.91	4.67 ± 8.2	90.1 ± 4.7	0.05
雌三醇	n. d.	n. d.	n. d.	—	73.1 ± 5.1	0.05
17α-乙炔基雌二醇	0.41	0.55	0.38	0.45 ± 20.3	78.8 ± 7.4	0.05
壬基酚	8.34	3.28	5.76	5.79 ± 43.7	61.9 ± 6.1	0.04
辛基酚	4.1	2.92	3.91	3.64 ± 17.4	58.9 ± 2.6	0.04
双酚 A	1.5	1.1	1.3	1.30 ± 15.6	93.7 ± 4.8	0.1

1) n. d. 表示未检出

述经优化后的步骤进行前处理,每个样品做 3 个平行样,并用 LC-MS/MS 检测,外标法定量,测定结果如表 2 所示.从中可知,该采样点的长江口沉积物中以 E1 居多,含量高达 $70 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$,是最主要的污染物;其次是 E2,含量为 $4 \sim 5 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$;而 E3 在 3 个平行样中均未检出,说明环境中检出频率较低;OP、

NP、BPA 在环境中也能全部检出,含量介于 $1 \sim 6 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$.

样品净化前后的色谱-质谱图如图 8 所示.从中可以看出,沉积物样品经过净化,杂峰明显减少,仪器对目标化合物的响应信号明显增强.这说明经过优化的方法对沉积物样品净化效果较好,能有效降

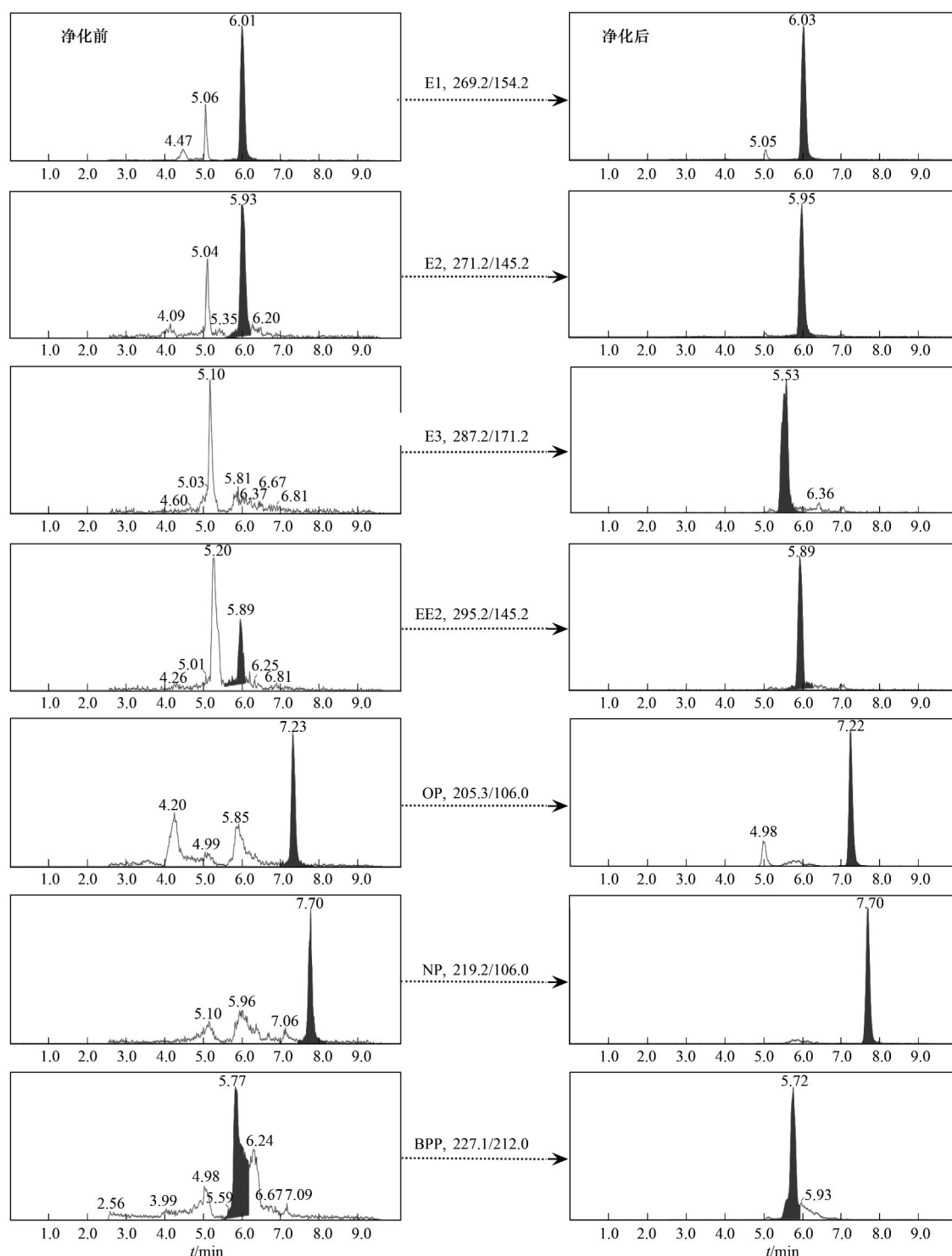


图 8 样品净化前后目标化合物的 LC-MS/MS 信号强度比较(加标 $10 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$)

Fig. 8 Contrast of LC-MS/MS signals of target compounds before and after the purification

低样品基质对目标化合物定量分析的干扰. 因此, 该前处理方法是合理可行的.

3 结论

从 7 种目标化合物的理化性质入手, 针对其易溶于强碱的特性, 采用碱液提取和液液萃取相结合的方法, 对各步骤进行优化, 最终选用 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液分 3 次超声提取沉积物 ASE 萃取液氮吹干后的残渣, 提取液离心后调节 $\text{pH} = 2$, 再用乙酸乙酯分 3 次液液萃取, 氮吹定容后用 LC-MS/MS 分析. 该方法既能保证将沉积物中 4 种雌激素及壬基酚、辛基酚、双酚 A 被较好地萃取出来, 回收率介于 61.9% ~ 93.7% 之间, 又能去除水体沉积物中不溶于强碱和既溶于酸又溶于碱的有机污染物, 有效降低样品基质对仪器定量分析的干扰. 此外, 该方法操作简单, 成本低, 但回收率高, 重现性好, 检出限低, 可广泛适用于河流沉积物样品及土壤样品的前处理. 该方法的建立为复杂环境样品中雌激素的分析与检测提供了新的借鉴和参考.

参考文献:

- [1] Petrovic M, Eljarrat E, López de Alda M J, *et al.* Endocrine disrupting compounds and other emerging contaminants in the environment: a survey on new monitoring strategies and occurrence data [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2004, **378**(3): 549-562.
- [2] Khetan S K, Collins T J. Human pharmaceuticals in the aquatic environment: a challenge to green chemistry [J]. *Chemical Reviews*, 2007, **107**(6): 2319-2364.
- [3] 段菁春, 陈兵, 麦碧娴, 等. 洪季珠江三角洲水系烷基酚污染状况研究[J]. *环境科学*, 2004, **25**(3): 48-52.
- [4] 邵晓玲, 马军, 文刚. 松花江流域某自来水厂中内分泌干扰物的调查[J]. *环境科学*, 2008, **29**(10): 2723-2728.
- [5] Desbrow C, Routledge E J, Brighty G C, *et al.* Identification of estrogenic chemicals in STW effluent. 1. chemical fractionation and in vitro biological screening [J]. *Environmental Science & Technology*, 1998, **32**(11): 1549-1558.
- [6] Routledge E J, Sheahan D, Desbrow C, *et al.* Identification of estrogenic chemicals in STW effluent. 2. in vivo responses in trout and roach [J]. *Environmental Science & Technology*, 1998, **32**(11): 1559-1565.
- [7] Vajda A M, Barber L B, Gray J L, *et al.* Reproductive disruption in fish downstream from an estrogenic wastewater effluent [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, **42**(9): 3407-3414.
- [8] Song W T, Lu G H, Wang C, *et al.* Study on environmental estrogen pollution in Yangtze River (Nanjing Section) by an in vivo bioassay [J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2010, **84**(4): 406-412.
- [9] Fernandez M P, Campbell P M, Ikonou M G, *et al.* Assessment of environmental estrogens and the intersex/sex reversal capacity for chinook salmon (*Oncorhynchus tshawytscha*) in primary and final municipal wastewater effluents [J]. *Environment International*, 2007, **33**(3): 391-396.
- [10] Gunnarsson L, Adolfsson-Erici M, Björdenius B, *et al.* Comparison of six different sewage treatment processes-reduction of estrogenic substances and effects on gene expression in exposed male fish [J]. *Science of the Total Environment*, 2009, **407**(19): 5235-5242.
- [11] Aoki J Y, Nagae M, Takao Y, *et al.* Survey of contamination of estrogenic chemicals in Japanese and Korean coastal waters using the wild grey mullet (*Mugil cephalus*) [J]. *Science of the Total Environment*, 2010, **408**(3): 660-665.
- [12] Travison T G, Araujo A B, O'Donnell A B, *et al.* A population-level decline in serum testosterone levels in American men [J]. *The Journal of Clinical Endocrinology & Metabolism* January, 2007, **92**(1): 196-202.
- [13] Braga O, Smythe G A, Schäfer A I, *et al.* Steroid estrogens in ocean sediments [J]. *Chemosphere*, 2005, **61**(6): 827-833.
- [14] Lei B L, Huang S B, Zhou Y Q, *et al.* Levels of six estrogens in water and sediment from three rivers in Tianjin area, China [J]. *Chemosphere*, 2009, **76**(1): 36-42.
- [15] Robinson B J, Hui J P M, Soo E C, *et al.* Estrogenic compounds in seawater and sediment from Halifax Harbour, Nova Scotia, Canada [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2009, **28**(1): 18-25.
- [16] Cao J L, Shi J H, Han R, *et al.* Seasonal variations in the occurrence and distribution of estrogens and pharmaceuticals in the Zhangweinyun River System [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2010, **55**(27-28): 3138-3144.
- [17] Choi B K, Hercules D M, Gusev A I. Effect of liquid chromatography separation of complex matrices on liquid chromatography-tandem mass spectrometry signal suppression [J]. *Journal of Chromatography A*, 2001, **907**(1-2): 337-342.
- [18] Gómez M J, Petrović M, Fernández-Alba A R, *et al.* Determination of pharmaceuticals of various therapeutic classes by solid-phase extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry analysis in hospital effluent wastewaters [J]. *Journal of Chromatography A*, 2001, **1114**(2): 224-233.
- [19] Hibberd A, Maskaoui K, Zhang Z, *et al.* An improved method for the simultaneous analysis of phenolic and steroidal estrogens in water and sediment [J]. *Talanta*, 2009, **77**(4): 1315-1321.
- [20] Yu Y Y, Huang Q X, Cui J L, *et al.* Determination of pharmaceuticals, steroid hormones, and endocrine-disrupting personal care products in sewage sludge by ultra-high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2011, **399**(2): 891-902.
- [21] Anari M R, Bakhtiar R, Zhu B, *et al.* Derivatization of ethinylestradiol with dansyl chloride to enhance electrospray ionization: application in trace analysis of ethinylestradiol in rhesus monkey plasma [J]. *Analytical Chemistry*, 2002, **74**

- (16): 4136-4144.
- [22] Zhao Z, Knowlton K F, Love N G, *et al.* The removal of estrogens in different dairy manure treatments [C]. ASCE Conference Proceedings, doi: 10.1061/40927(243)133.
- [23] Schwarzenbach R P, Gschwend P M, Imboden D M. Environmental organic chemistry [M]. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons Inc., 2003. 103-107.
- [24] Kolpin D W, Furlong E T, Meyer M T, *et al.* Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in U. S. streams, 1999- 2000: a national reconnaissance [J]. Environmental Science & Technology, 2002, **36** (6): 1202-1211.
- [25] Zhou Y Y, Zhou J, Xu Y P, *et al.* An alternative method for the determination of estrogens in surface water and wastewater treatment plant effluent using pre-column trimethylsilyl derivatization and gas chromatography/mass spectrometry [J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2009, **158** (1-4): 35-49.
- [26] Chen Q C, Shi J H, Wu W, *et al.* A new pretreatment and improved method for determination of selected estrogens in high matrix solid sewage samples by liquid chromatography mass spectrometry [J]. Microchemical Journal, 2012, **104**: 49-55.

《环境科学》编辑部关于启用编辑信息管理系统公告

《环境科学》编辑部已经开通本刊网站并启用编辑信息管理系统(网站地址: <http://www.hjcx.ac.cn>). 该系统能实现在线投稿、在线审稿、期刊浏览检索等功能, 欢迎广大作者、读者和审稿专家使用. 目前我刊所有来稿都通过网站编辑信息管理系统进行. 作者使用编辑信息管理系统投稿时请先进行注册, 注册完毕后以作者身份登录, 按照页面上给出的提示投稿即可. 如果您在使用过程中有问题, 请及时与我刊编辑部联系.

邮政地址: 北京市海淀区双清路 18 号《环境科学》编辑部

邮 编: 100085

电 话: 010-62941102, 010-62849343

传 真: 010-62849343

E-mail: hjcx@rcees.ac.cn

网 址: www.hjcx.ac.cn

CONTENTS

Characterization of Chemical Compositions in PM _{2.5} and Its Impact on Hazy Weather During 16 th Asian Games in Guangzhou	TAO Jun, CHAI Fa-he, GAO Jian, <i>et al.</i> (409)
PM _{2.5} Pollution and Aerosol Optical Properties in Fog and Haze Days During Autumn and Winter in Beijing Area	ZHAO Xiu-juan, PU Wei-wei, MENG Wei, <i>et al.</i> (416)
Forming Potential of Secondary Organic Aerosols and Sources Apportionment of VOCs in Autumn of Shanghai, China	WANG Qian, CHEN Chang-hong, WANG Hong-li, <i>et al.</i> (424)
Study on Number Concentration Distribution of Atmospheric Ultrafine Particles in Hangzhou	XIE Xiao-fang, SUN Zai, FU Zhi-min, <i>et al.</i> (434)
Pollution Characteristics and Source Identification of Atmospheric Particulate Matters <i>n</i> -Alkanes in Baoding City	LI Xing-ru, DU Xi-qiang, WANG Ying-feng, <i>et al.</i> (441)
Study on Pollution Characteristics of Carbonaceous Aerosols in Xi'an City During the Spring Festival	ZHOU Bian-hong, ZHANG Cheng-zhong, WANG Ge-hui (448)
Characteristics of PM ₁₀ and PM _{2.5} Concentrations in Mountain Background Region of East China	SU Bin-bin, LIU Xin-dong, TAO Jun (455)
Assessment of TVOC and Odor in the Remediation Site of Contaminated Soil and Groundwater Using Electronic Nose	TIAN Xiu-ying, CAI Qiang, LIU Rui, <i>et al.</i> (462)
Characteristics of Mercury Exchange Flux Between Soil and Atmosphere Under the Snow Retention and Snow Melting Control	ZHANG Gang, WANG Ning, AI Jian-chao, <i>et al.</i> (468)
Study on Heavy Metal Contaminations and the Sources of Pb Pollution in Jinghai Bay Using the Stable Isotope Technique	XU Lin-bo, GAO Qin-feng, DONG Shuang-lin, <i>et al.</i> (476)
Eco-environmental Evolution Inferred from <i>n</i> -Alkanes and $\delta^{13}\text{C}$ Records in the Sediments of Shijiu Lake	OU Jie, WANG Yan-hua, YANG Hao, <i>et al.</i> (484)
Distribution of PGEs Contents and Its Factors in Snowfall and Snow Cover over the Arid Region in Changji City	LIU Yu-yan, LIU Hao-feng, ZHANG Lan (494)
Effect of Dust Deposition Collection Methods on Collection Efficiency	ZHANG Zheng-cai, DONG Zhi-bao (499)
Regionalization of the Freshwater Eco-regions in the Haihe River Basin of China	SUN Ran-hao, JI Yu-he, SHANG Lin-yuan, <i>et al.</i> (509)
Characteristics of Diffuse Attenuation Coefficient of Underwater Irradiance in the Lakes in the Middle and Lower Reaches of Yangtze River	SHI Zhi-qiang, ZHANG Yun-lin, WANG Ming-zhu, <i>et al.</i> (517)
Study on Influencing Factors and Universality of Chlorophyll- <i>a</i> Retrieval Model in Inland Water Body	HUANG Chang-chun, LI Yun-mei, XU Liang-qiang, <i>et al.</i> (525)
Effect of Dissolved Oxygen on Diversity of Ammonia-Oxidizing Microorganisms in Enrichment Culture from Estuarine Wetland Surface Sediments and Ammonia-oxidizing Rate	QIU Zhao-zheng, LUO Zhuan-xi, ZHAO Yan-ling, <i>et al.</i> (532)
Spatial Variation of Soil Moisture/Salinity and the Relationship with Vegetation Under Natural Conditions in Yancheng Coastal Wetland	ZHANG Hua-bing, LIU Hong-yu, LI Yu-feng, <i>et al.</i> (540)
Spatial Heterogeneity and Classified Control of Agricultural Non-Point Source Pollution in Huaihe River Basin	ZHOU Liang, XU Jian-gang, SUN Dong-qi, <i>et al.</i> (547)
Phosphorus Output Characteristics Under Different Rainfall-Runoffs in Gaolan River	CUI Yu-jie, LIU De-fu, SONG Lin-xu, <i>et al.</i> (555)
Monitoring and Analysis on Evolution Process of Rainfall Runoff Water Quality in Urban Area	DONG Wen, LI Huai-en, LI Jia-ke (561)
Characteristics and Contribution of the Strengthening Units of Composite Constructed Wetland for Treating Urban Sewage	REN Feng, LU Yi-xia, LIU Qin, <i>et al.</i> (570)
Inactivation of <i>Mycobacteria mucogenicum</i> in Drinking Water: Chlorine Resistance and Mechanism Analysis	ZHENG Qi, CHEN Chao, ZHANG Xiao-jian, <i>et al.</i> (576)
Partial Biological Characteristics and Algicidal Activity of an Algicidal Bacterium	LI San-hua, ZHANG Qi-ya (583)
Effects of Macrophytes Pyrolysis Bio-oil on <i>Skeletonema costatum</i> Antioxidant Enzyme Activities	YAO Yuan, LI Feng-min, LI Yuan-yuan, <i>et al.</i> (589)
Mechanism and Kinetics of Phenol Degradation by TiO ₂ Photocatalytic Combined Technologies	ZHANG Yi, HUANG Ruo-nan, WANG Xiao-min, <i>et al.</i> (596)
Biodegradation Characteristics of Organic Pollutants Contained in Tannery Wastewater	WANG Yong, LI Wei-guang, YANG Li, <i>et al.</i> (604)
Microbial Degradation Mechanism of Disperse Azo Dye Red 30 by <i>Streptomyces</i> sp. FX645	XIE Lian-wu, FANG Ji-qian, GUO Ya-ping (611)
Study on Preparation and Performance of a Biological Carrier with Tourmaline	YANG Ji-xian, ZENG Hong-yun, ZHOU Yi, <i>et al.</i> (616)
Study on the <i>Chlorella pyrenoidosa</i> Cultivation Technology Based on the Excess Sludge Utilization	JI Wen-wen, XIA Hui-long, FANG Zhi-guo, <i>et al.</i> (622)
Effects of Mild Thermal Pretreatment on Anaerobic Digestibility of Sludge with Low Organic Content	CHEN Han-long, YAN Yuan-yuan, HE Qun-biao, <i>et al.</i> (629)
Effect of Natural and Hydrothermal Synthetic Goethite on the Release of Methane in the Anaerobic Decomposition Process of Organic Matter	YAO Dun-fan, CHEN Tian-hu, WANG Jin, <i>et al.</i> (635)
Concentrations and Distribution Characteristics of PCDD/Fs in Spent Etching Solution and Its Copper Salt Recycling Products	QING Xian, HAN Jing-lei, WEN Yan-shen (642)
Case Study on Health Risk Assessment Based on Site-Specific Conceptual Model	ZHONG Mao-sheng, JIANG Lin, YAO Jue-jun, <i>et al.</i> (647)
Study on the Risk Assessment Method of Regional Groundwater Pollution	YANG Yan, YU Yun-jiang, WANG Zong-qing, <i>et al.</i> (653)
Groundwater Organic Pollution Source Identification Technology System Research and Application	WANG Xiao-hong, WEI Jia-hua, CHENG Zhi-neng, <i>et al.</i> (662)
Study on Soil Organic Carbon Pools and Turnover Characteristics Along an Elevation Gradient in Qilian Mountain	ZHU Ling-yu, PAN Jian-jun, ZHANG Wei (668)
Response of Black Soil Organic Carbon, Nitrogen and Its Availability to Long-term Fertilization	LUO Kun, HU Rong-gui, ZHANG Wen-ju, <i>et al.</i> (676)
Phytoavailability and Chemical Speciation of Cadmium in Different Cd-Contaminated Soils with Crop Root Return	ZHANG Jing, YU Ling-ling, XIN Shu-zhen, <i>et al.</i> (685)
Study on Mechanism of SOM Stabilization of Paddy Soils Under Long-term Fertilizations	LUO Lu, ZHOU Ping, TONG Cheng-li, <i>et al.</i> (692)
Aging Process of Cr(III) in 22 Typical Soils of China and Influence Factors Analysis	ZHENG Shun-an, ZHENG Xiang-qun, LI Xiao-zheng, <i>et al.</i> (698)
Residual Characteristics of HCHs in Soils of a Former Lindane Production Enterprise	PAN Feng, WANG Li-li, ZHAO Hao, <i>et al.</i> (705)
Evaluation and Source Analysis of the Mercury Pollution in Soils and Vegetables Around a Large-scale Zinc Smelting Plant	LIU Fang, WANG Shu-xiao, WU Qing-ru, <i>et al.</i> (712)
Residue of Organic Fluorine Pollutants in Hair and Nails Collected from Tianjin	YAO Dan, ZHANG Hong, CHAI Zhi-fang, <i>et al.</i> (718)
Analysis of Estrogens, Nonylphenol, 4-tert-Octylphenol and Bisphenol A in the Sediments	WU Wei, SHI Jiang-hong, CHEN Qing-cai, <i>et al.</i> (724)
Investigation of As, Cu and Zn Species and Concentrations in Animal Feeds	YAO Li-xian, HUANG Lian-xi, JIANG Zong-yong, <i>et al.</i> (732)
Residue Dynamics of Flubendiamide in Paddy Field	WANG Dian-dian, SONG Ning-hui, WU Wen-zhu, <i>et al.</i> (740)
Isolation of Two Endophytic Phenanthrene-Degrading Strains and Their Degradation Capacity	NI Xue, LIU Juan, GAO Yan-zheng, <i>et al.</i> (746)
Biodegradation of Nitrobenzene by a Halophilic <i>Myroides odoratimimus</i> Strain Y6	LI Tian, QIAN Kun, XIAO Wei, <i>et al.</i> (753)
Effect of Immobilization on Biosensor for Benzene Derivates Detection	TANG Kuo, MA An-zhou, YU Qing, <i>et al.</i> (760)
Investigation of Bacterial Diversity in the Biological Desulfurization Reactor for Treating High Salinity Wastewater by the 16S rDNA Cloning Method	LIU Wei-guo, LIANG Cun-zhen, YANG Jin-sheng, <i>et al.</i> (767)
Assessment of the Effect of Influent NH ₄ ⁺ -N Concentration on the Abundance and Community Structure of Functional Bacteria in CANON Process	LIU Tao, LI Dong, ZENG Hui-ping, <i>et al.</i> (773)
Biodegradation of Lignocellulose by <i>Penicillium simplicissimum</i> and Characters of Lignocellulolytic Enzymes	SHEN Ying, HU Tian-jue, ZENG Guang-ming, <i>et al.</i> (781)
Microbial Community Structure and Distribution Characteristics in Oil Contaminated Soil	YANG Meng-qing, LI Li-ming, LI Chuan, <i>et al.</i> (789)
Degradation of Oxytetracycline in Chicken Feces Aerobic-Composting and Its Effects on Their Related Parameters	WANG Gui-zhen, LI Zhao-jun, ZHANG Shu-qing, <i>et al.</i> (795)
Research of Moisture Content Variation in MSW Landfill	LI Rui, LIU Jian-guo, XUE Yu-wei, <i>et al.</i> (804)
Anaerobic Digestion of Lignocellulosic Biomass with Animal Digestion Mechanisms	WU Hao, ZHANG Pan-yue, GUO Jian-ben, <i>et al.</i> (810)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军
朱永官 刘志培 汤鸿霄 陈吉宁 孟 伟 周宗灿 林金明
欧阳自远 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2013年2月15日 34卷 第2期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 34 No. 2 Feb. 15, 2013

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	欧阳自远	Editor-in-Chief		OUYANG Zi-yuan
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市2871信箱(海淀区双清路 18号, 邮政编码:100085) 电话:010-62941102, 010-62849343 传真:010-62849343 E-mail: hjkx@rcees.ac.cn http://www.hjkx.ac.cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel: 010-62941102, 010-62849343; Fax: 010-62849343 E-mail: hjkx@rcees.ac.cn http://www.hjkx.ac.cn
出 版	科学出版社 北京东黄城根北街16号 邮政编码:100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印刷装订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科学出版社 电话:010-64017032 E-mail: journal@mail.sciencep.com	Distributed	by	Science Press Tel: 010-64017032 E-mail: journal@mail.sciencep.com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易总公司 (北京399信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 90.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行