

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第35卷 第10期

Vol.35 No.10

2014

中国科学院生态环境研究中心 主办

科学出版社 出版



目次

基于虚拟撞击原理的固定源 PM₁₀/PM_{2.5} 采样器的研制 蒋靖坤, 邓建国, 段雷, 张强, 李振, 陈小彤, 李兴华, 郝吉明 (3639)

1992~2012年福州市和厦门市酸雨变化特征及影响因素 郑秋萍, 王宏, 陈彬彬, 隋平, 林文 (3644)

青岛近海不同天气状况下大气气溶胶中金属元素浓度分布特征研究 陈晓静, 祁建华, 刘宁, 张翔宇, 申恒青, 刘明旭 (3651)

化学合成类制药行业工艺废气 VOCs 排放特征与危害评估分析 李嫣, 王浙明, 宋爽, 徐志荣, 许明珠, 徐威力 (3663)

烧结过程 NO_x 和 SO₂ 形成规律及烧结料组成对 NO_x 排放的影响 任重培, 朱天乐, 朱廷钰, 吕栋 (3669)

废茶活性炭脱硫脱硝性能的应用研究 宋磊, 张彬, 邓文 (3674)

黑河中游边缘荒漠-绿洲非饱和带土壤质地对土壤氮积累与地下水氮污染的影响 苏永中, 杨晓, 杨荣 (3683)

海河流域河流生态系统健康评价 郝利霞, 孙然好, 陈利顶 (3692)

台州长潭水库铁锰质量浓度变化特征及其成因分析 刘树元, 郑晨, 袁琪, 王先兵, 王稀炎 (3702)

山地城市新建湖库氮磷营养盐时空特征研究 包静玥, 鲍建国, 李立青 (3709)

岩溶地下水水文地球化学对降雨的响应: 以重庆雪玉洞地下河系统为例 王凤康, 梁作兵, 于正良, 江泽丽 (3716)

岩溶地下河流域水中多环芳烃污染特征及生态风险评价 蓝家程, 孙玉川, 田萍, 卢丙清, 师阳, 徐昕, 梁作兵, 杨平恒 (3722)

废旧电器拆解区河流沉积物中多溴联苯醚 (PBDEs) 的污染特征与生态风险 陈宣宇, 薛南冬, 张石磊, 李发生, 龚道新, 刘博, 孟磊 (3731)

海河流域中南部河流沉积物的重金属生态风险评价 王瑞霖, 程先, 孙然好 (3740)

大辽河口 COD 与 DO 的分布特征及其影响因素 杨福霞, 简慧敏, 田琳, 姚庆祯 (3748)

辽河下游 CDOM 吸收与荧光特性的季节变化研究 邵田田, 赵莹, 宋开山, 杜嘉, 丁智 (3755)

伊乐藻和氮循环菌技术对太湖氮素吸收和反硝化的影响 刘丹丹, 李正魁, 叶忠香, 张万广 (3764)

地表水体放线菌分离鉴定与致嗅能力研究 陈娇, 白晓慧, 卢宁, 王先云, 章永辉, 吴潘成, 郭心驰 (3769)

地下水循环井技术修复硝基苯污染含水层效果模拟 白静, 赵勇胜, 孙超, 秦传玉, 于凌 (3775)

茶叶基水合氧化铁吸附水体中 Pb(II) 的性能 万顺利, 薛瑶, 马钊钊, 刘国斌, 余艳霞, 马明海 (3782)

紫外辐射对小分子有机酸化学凝聚性作用途径探讨 王文东, 王亚博, 范庆海, 丁真真, 王文, 宋珊, 张银婷 (3789)

水中普萘洛尔的紫外光降解机制及其产物毒性 彭娜, 王开峰, 刘国光, 曾令泽, 姚锟, 吕文英 (3794)

二氧化钛 (P25) 光催化降解二苯砷酸的研究 王阿楠, 滕应, 骆永明 (3800)

碳氮比对聚氨基酯生物膜反应器短程硝化反硝化的影响 谭冲, 刘颖杰, 王薇, 邱珊, 马放 (3807)

城市污泥中温厌氧消化过程中厌氧耐药菌的分布与去除研究 佟娟, 王元月, 魏源送 (3814)

快速城市化区域表层土壤中杀虫剂的空间分布及风险评估 韦燕莉, 鲍志君, 巫承洲, 曾永平 (3821)

重庆铁山坪马尾松林土壤汞排放特征的现场测试 杜宝玉, 王琼, 罗遥, 段雷 (3830)

应用 X 射线吸收近边结构谱研究东北农耕地土壤中的氯种态及含量 李晶, 郎春燕, 马玲玲, 徐殿斗, 郑雷, 路雨楠, 崔丽瑞, 张晓萌 (3836)

植被重建下煤矿排土场土壤熟化过程中碳储量变化 李俊超, 党廷辉, 郭胜利, 薛江, 唐骏 (3842)

硫素对氧化还原条件下水稻土氧化铁和砷形态影响 唐冰培, 杨世杰, 王代长, 饶伟, 张亚楠, 王丹, 朱云集 (3851)

外生菌根真菌对 Al³⁺ 胁迫和低钾土壤的响应 张薇, 黄建国, 袁玲, 李阳波, 何林卫 (3862)

长期施用猪粪水稻土抗生素抗性基因污染研究 黄福义, 李虎, 韦蓓, 欧阳纬莹, 苏建强 (3869)

外源添加磷和有机酸模拟铅污染土壤钝化效果及产物的稳定性研究 左继超, 高婷婷, 苏小娟, 万田英, 胡红青 (3874)

污染场地六价铬的还原和微生物稳定化研究 郑家传, 张建荣, 刘希雯, 许倩, 施维林 (3882)

热强化气相抽提对不同质地土壤中苯去除的影响 李鹏, 廖晓勇, 阎秀兰, 崔骁勇, 马栋 (3888)

O₃ 浓度升高对南方城市绿化树种氮素的影响 杨田田, 张巍巍, 胡恩柱, 王效科, 田媛, 冯兆忠 (3896)

施氮强度对不同土壤有机碳水平按树林温室气体通量的影响 李睿达, 张凯, 苏丹, 逯非, 万五星, 王效科, 郑华 (3903)

¹³C₁₈O₂ 示踪臭氧胁迫对水稻土壤微生物的影响 陈展, 王效科, 尚鹤 (3911)

表面活性剂 *Burkholderia xenovorans* LB400 体系对低氯代 PCBs 的好氧强化降解 陈少毅, 张静, 汪涵, 任源 (3918)

耐高氨氮异养硝化-好氧反硝化菌 TN-14 的鉴定及其脱氮性能 信欣, 姚力, 鲁磊, 冷璐, 周迎芹, 郭俊元 (3926)

微氧环境中电化学活性微生物的分离与鉴定 吴松, 肖勇, 郑志勇, 郑越, 杨朝晖, 赵峰 (3933)

电极活性菌分离过程中微生物群落结构动态特征解析 王敏, 赵阳国, 卢珊珊 (3940)

铜对草鱼及花鲢的毒性预测: 基于生物配体模型 王万宾, 陈莎, 吴敏, 赵婧 (3947)

天鹅洲故道底栖动物群落特征及水质生物学评价 马秀娟, 沈建忠, 王腾, 王海生, 黄丹, 孙广文, 龚成 (3952)

水生生物基准推导中物种选择方法研究 张铃松, 王业耀, 孟凡生, 周岳溪, 于海斌 (3959)

生产源区人血清中六溴环十二烷水平与甲状腺激素相关性研究 李鹏, 杨从巧, 金军, 王英, 刘伟志, 丁问微 (3970)

金属氧化物-Laponite 黏土复合材料负载氧化钴催化剂的制备及对苯的催化消除性能 牟真, 麻春艳, 程杰, 李进军 (3977)

CuO(-CeO₂)/Al₂O₃ 催化剂对苯催化氧化性能研究 查键, 周宏仓, 何都良, 单龙, 张露, 谢婕 (3984)

生物毒性检测在水质安全评价中的应用 徐建英, 赵春桃, 魏东斌 (3991)

某城市城镇污水处理厂 COD 排放现状评价分析 周羽化, 卢延娜, 张虞, 朱静, 雷晶, 申晨, 武雪芳 (3998)

北京市再生水利用生态环境效益评估 范育鹏, 陈卫平 (4003)

我国持久性有机污染物污染事故预警指标体系构建 王琳, 吕永龙, 贺桂珍, 王铁宇 (4009)

环境损害评估: 构建中国制度框架 张红振, 王金南, 牛坤玉, 董璟琦, 曹东, 张天柱, 骆永明 (4015)

《环境科学》征稿简则 (3887) 《环境科学》征订启事 (4008) 信息 (3730, 3739, 3774, 3895)

生产源区人血清中六溴环十二烷水平与甲状腺激素相关性研究

李鹏¹, 杨从巧¹, 金军^{1,2*}, 王英¹, 刘伟志¹, 丁问微¹

(1. 中央民族大学生命与环境科学学院, 北京 100081; 2. 北京市食品环境与健康工程中心, 北京 100081)

摘要: 采用超高效液相色谱-电喷雾离子源-串联三重四极质谱(UPLC-ESI-MS/MS)检测了六溴环十二烷(HBCD)在生产源区人血清中的浓度. 80 个人血清样品中 \sum HBCD 含量(以脂重计,下同)为 nd ~ 2 702.5 ng·g⁻¹, 均值和中值分别为 104.9 ng·g⁻¹ 和 5.9 ng·g⁻¹, 其中 42 个样品中 γ -HBCD 丰度最高, 26 个样品中 α -HBCD 丰度最高. \sum HBCD 浓度与年龄、性别无显著性相关. 本研究中, 生产源区人群血清甲状腺 5 项指标异常率高达 33%. 且检出 HBCD 异构体的人血清样本中 TSH、T3、FT3、T4 及 FT4 这 5 项指标出现异常的概率显著高于未检出 HBCD 的血清样本. 本研究认为生产源区居民属于 HBCD 高暴露人群, 人群暴露 HBCD 可能会显著增加甲状腺五项指标异常的发生率.

关键词: 六溴环十二烷; 人血清; 甲状腺激素; 生产源区; 相关性

中图分类号: X131 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2014)10-3970-07 DOI: 10.13227/j.hjxx.2014.10.046

Correlations Between HBCD and Thyroid Hormone Concentrations in Human Serum from Production Source Area

LI Peng¹, YANG Cong-qiao¹, JIN Jun^{1,2}, WANG Ying¹, LIU Wei-zhi¹, DING Wen-wei¹

(1. College of Life and Environmental Sciences, Minzu University of China, Beijing 100081, China; 2. Beijing Engineering Research Center of Food Environment and Public Health, Beijing 100081, China)

Abstract: The levels of hexabromocyclododecane (HBCD) in human serum from the HBCD production source region were detected by UPLC-ESI-MS/MS. The concentrations (lipid weight) of \sum HBCD in 80 serum samples ranged from not detectable to 2 702.5 ng·g⁻¹. The mean and median values were 104.9 ng·g⁻¹ and 5.9 ng·g⁻¹, respectively. The most abundant HBCD isomer in 42 samples was γ -HBCD, while α -HBCD was the most abundant isomer in the other 26 serum samples. There was no significant difference in \sum HBCD concentration among different age and gender. In this study, the thyroid hormone abnormality rate in the 80 residents was up to 33%. The thyroid hormone abnormality rate of the residents whose serum HBCD was detected was significantly higher than those without HBCD in serum. Since the local residents were highly exposed to HBCD, the probability of thyroid abnormality might be significantly increased.

Key words: hexabromocyclododecane(HBCD); human serum; thyroid hormone; production source region; correlation

六溴环十二烷(HBCD, 1, 2, 5, 6, 9, 10-hexabromocyclododecane)作为添加型溴代阻燃剂已经在全世界范围内广泛使用,被广泛应用于建筑热绝缘材料、纺织品、塑料、电子电器产品中. 2001 年其全球产量已达 16 700 t, 欧洲用量 9 500 t, 日本和美国分别为 2 200 t 和 2 800 t^[1], 目前全球 HBCD 年均消耗量已超过 22 000 t^[2]. 由于 HBCD 具有稳定的环状结构、亲脂性以及持久性,已在环境多介质(大气、土壤、水及底泥)和生物体、人体中检出^[3]. HBCD 能够对动物体内分泌和免疫参数产生影响,可能和多氯联苯一样,能够造成人体基因破坏,从而导致包括癌症在内的一系列疾病^[4]. 现有的毒理学研究显示出 HBCD 的一个重要的毒性效应为甲状腺毒性, HBCD 的暴露会造成大鼠及鱼类

的甲状腺滤泡上皮细胞增生、甲状腺激素循环改变^[5]. 有研究表明溴代阻燃剂会造成动物内分泌紊乱,其作用的靶器官主要为甲状腺轴^[6]. 李明园等^[7]研究了多溴联苯醚与甲状腺激素间的相关性,认为 BDE-28、-47 等与 TSH 水平间存在显著的负相关性. BDE-28、-47 与 T3, BDE-153、-183 与 FT3 水平之间呈现显著地正相关性. Kuiper 等^[8]研究了 HBCD 对实验雌鼠的内分泌以及免疫系统的影响,认为 HBCD 的暴露对最敏感的生物体参数甲状腺

收稿日期: 2014-03-24; 修订日期: 2014-05-05

基金项目: 教育部新世纪优秀人才支持计划项目(NCET-10-0106); 中央民族大学“985”工程项目(MUC985-9); 高等学校学科创新引智计划项目(B08044)

作者简介: 李鹏(1991~),男,硕士研究生,主要研究方向为持久性有机污染物, E-mail: lp910218@sina.com

* 通讯联系人, E-mail: junjin3799@126.com

产生影响的最低基准剂量(以体重计)为 $1.6 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 相当于(以肝重计) $43 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 总甲状腺激素减少的标准剂量为 $55.5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 且 HBCD 对甲状腺轴的影响剂量与效果有显著的相关性. 从现有研究结论来看, HBCD 对小鼠和鱼的急性毒性作用并不明显, 而长期暴露会导致肝重增加、四碘甲状腺原氨酸水平降低、促甲状腺激素水平升高及基因重组^[9]. HBCD 还会对小鼠学习行为、记忆能力产生一定影响^[10]. 但 HBCD 对人体甲状腺激素的影响方面的研究还鲜见相关报道.

目前我国对 HBCD 的生产、使用量已达到一定规模, 据统计我国 2007 年 HBCD 生产能力约为 7 500 t, 年均增长率约为 7%^[11]. 生产厂家主要集中在山东、河北等地. 本研究以我国溴代阻燃剂主要生产基地——山东省潍坊滨海经济技术开发区为研究区域, 探讨了生产源区居民血清中 3 种 HBCD 异构体(α -、 β -、 γ -HBCD)的水平, 测定了相应人体的三碘甲状腺原氨酸(T3)、游离三碘甲状腺原氨酸(FT3)、四碘甲状腺原氨酸(T4)、血清游离甲状腺素(FT4)、促甲状腺激素(TSH)这 5 项甲状腺指标, 并分析了人体血清中 HBCD 暴露水平与 5 项甲状腺指标间的相关关系, 进一步了解人体中 HBCD 暴露水平对甲状腺激素水平的潜在影响.

1 材料与方法

1.1 血清样品的采集

2009 年 2~4 月间, 在当地医院帮助下随机采集了 80 个居民前臂血清样品, 献血者均来自 HBCD 生产工厂附近村庄(不排除其中包含有 HBCD 生产工厂工人), 样品在 $3000 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心机中离心 15 min, 得到 2~4 mL 血清. 采集到样品的年龄范围为 30~50 岁, 平均年龄 42 岁. 其中, 男性样品 32 份, 平均年龄 41 岁; 女性样品 48 份, 平均年龄 42 岁. 采集到的血清放在医疗专用聚丙烯管中, 存放于冰箱, 运送到实验室后存放于 -20°C 冰箱中.

1.2 仪器与试剂

UPLC-ESI-MS/MS(Waters Acquity, USA); BEH C_{18} 反相柱, $2.1 \times 50 \text{ mm}$, $1.7 \text{ }\mu\text{m}$ (Waters, USA); 高速离心机(Beckman, USA); BCD-289K/A 型冰箱(海尔); 涡旋混合器(海门市其林贝尔仪器制造有限公司); BF2000 氮气吹干仪(北京八方世纪科技有限公司); AUX120 电子天平(Shimadzu Corporation); 化学发光免疫分析仪(郑州安图生物工程股份有限公司). 丙酮、正己烷、二氯甲烷(J. T.

Baker 公司)均为农残级; 甲醇、甲基叔丁基醚、乙腈、异丙醇(J. T. Baker 公司)均为色谱级; 无水乙醇、壬烷、二氯甲烷石油醚、浓 H_2SO_4 、浓 HCl(分析纯级, 北京北化精细化学品有限公司); 标准物质: $^{13}\text{C}_{12}$ - α -HBCD、 $^{12}\text{C}_{12}$ - α -、 β -、 γ -HBCD 标准样品, 均购自美国 Cambridge Isotope Laboratories.

1.3 血清样品前处理

取出 3.0 mL 血清(不足 3.0 mL 的样本, 将管内血清全部取出)样品于 20.0 mL 的比色管中, 准确记录下血清样品的体积和质量. 加入 $^{13}\text{C}_{12}$ - α -HBCD 内标后, 加入 1 mL $6.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 浓 HCl, 均匀混合后加入 6.0 mL 异丙醇. 再用 6.0 mL 体积比为 1:1 的正己烷-甲基叔丁基醚萃取. 使用涡旋混合器混合 1 min, 在高速离心机中($5000 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$)离心 5 min 后将有机层转移到另一个 20.0 mL 的比色管中, 并加入 4 mL 1% 的 KCl 水溶液. 血清样品继续用 4.0 mL 体积比为 1:1 的正己烷-甲基叔丁基醚萃取 3 次, 萃取液合并. 再次离心后, 有机相转移到已称好恒重的试管中, 用 4.0 mL 体积比为 1:1 的正己烷-甲基叔丁基醚萃取下层 KCl 水溶液 3 次, 合并有机层于之前恒重过的试管中. 用高纯氮气吹至近干, 利用重量分析法测定血清中脂肪质量. 称量完成后立即加入 4.0 mL 正己烷、2.0 mL KOH 溶液($0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 溶于 50% 乙醇), 混合后离心, 将上层有机层转移到比色管中, 下层用 4.0 mL 正己烷萃取 3 次, 萃取液合并于上述比色管内. 将比色管中的样品氮吹到 10.0 mL 左右. 之后加入 4.0 mL 浓硫酸, 混合均匀. 离心后, 将有机相转入到新试管中, 余下部分再用 4.0 mL 正己烷重复萃取 3 次, 萃取液移入新试管中. 用高纯氮将萃取液浓缩至 1 mL.

使用复合硅胶柱对样品进行纯化, 由下往上依次加入 0.1 g 中性硅胶、0.5 g 酸性硅胶、1.5 g 无水硫酸钠, 除去残余水分和脂类成分. 复合硅胶柱先用 5 mL 正己烷活化, 上样后用 12 mL 体积比为 1:1 的正己烷-二氯甲烷洗脱, 用离心管收集洗脱液. 最终氮吹定容至 30 μL 左右, 进行测定.

1.4 仪器分析

液相色谱条件为进样量: 3 μL ; 流动相: 80% 甲醇: 20% [乙腈: 水(体积比 2: 8)]; 流速: $0.25 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$; 色谱柱温度: 35°C .

质谱条件为电喷雾负离子扫描模式(ESI⁻); 多重反应监测(MRM). 监测离子通道: m/z 640.6 \rightarrow m/z 78.9、 m/z 652.4 \rightarrow m/z 78.9; 离子源温度: 120°C ; 锥孔电压: 20 V; 毛细管电压: 2.5 kV;

脱溶剂气温度: 400℃; 脱溶剂气流速: 9.2 L·min⁻¹; 碰撞气电压: 40 V; 碰撞气流速 0.15 mL·min⁻¹. 锥孔气流速: 2.2 L·min⁻¹;

1.5 质量控制与保证

回收率实验: 根据血清样品的处理方法, 平行操作 3 份血清样品, 加入¹³C₁₂-α-HBCD 内标, 同时做一份空白样品. 平均回收率为 79.7% ± 5.8%. 每 20 个样品做一个空白实验, 空白实验样品中未检出¹³C₁₂-α-HBCD 及 HBCD 异构体, 符合痕量分析要求. α-、β-、γ-HBCD 采用同位素内标法定量以及 5 点校正曲线法, 所有异构体校准曲线的可决系数 ≥ 0.999 0. α-、β-、γ-HBCD 的仪器检出限分别为 2.4、2.4、1.2 pg·g⁻¹, 方法检出限分别为 20、20、10 pg·g⁻¹.

2 结果与分析

2.1 血清样本中 HBCD 水平

在 80 个人血样本中 α-、β-、γ-HBCD 及 ∑ HBCD 含量呈现正态分布 (Kolmogorov-Smirnov

test, $P < 0.001$). 其中 12 个人血样品中 α-、β-、γ-HBCD 均未检出. 其余 68 个检出 HBCD 的样品中, α-HBCD 含量占主导的有 26 个, 另外 42 个样品中 γ-HBCD 丰度最高, 而 β-HBCD 对人血中 ∑ HBCD 含量贡献最低. 80 个血清样品中 ∑ HBCD 含量 (以脂重计, 下同) 在 nd ~ 2 702.5 ng·g⁻¹ 之间, 均值和中值分别为 104.9 ng·g⁻¹ 和 5.9 ng·g⁻¹, 男、女样本血清中 HBCD 含量如表 1 所示. 两个极高值出现在女性样品中, ∑ HBCD 含量分别为: 2 702.5 ng·g⁻¹ 和 2 304.7 ng·g⁻¹, 女性 ∑ HBCD 平均含量为 146.4 ng·g⁻¹, 中值为 5.9 ng·g⁻¹. 男性组中最高含量为 382.77 ng·g⁻¹, 均值和中值分别为 42.6 ng·g⁻¹ 和 5.6 ng·g⁻¹.

2.2 血清样品中甲状腺激素水平

甲状腺激素指标是鉴别有无甲状腺功能疾病的重要依据. 本研究采用微粒子化学发光免疫分析法对血清样品中甲状腺激素水平进行了测定. 在医学

表 1 人血清样品中 α-、β-、γ-及 ∑ HBCD 含量 (以脂重计)¹⁾ / ng·g⁻¹

Table 1 Concentrations of α-, β-, γ-HBCD isomers and ∑ HBCD in human serum samples (lipid weight) / ng·g⁻¹

性别年龄范围	女性组 30 ~ 50 岁				男性组 30 ~ 50 岁			
	α-HBCD	β-HBCD	γ-HBCD	∑ HBCD	α-HBCD	β-HBCD	γ-HBCD	∑ HBCD
浓度范围	nd ~ 30.1	nd ~ 24.7	nd ~ 2 702.5	nd ~ 2 702.5	nd ~ 182.9	nd ~ 39.0	nd ~ 342.2	nd ~ 382.8
均值	4.7	1.9	139.8	146.4	9.0	1.7	31.9	42.6
中值	2.0	0.6	3.0	5.9	2.0	nd	1.5	5.6
5th 百分位值	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
95th 百分位值	26.8	14.1	1 463.6	1 469.8	80.1	17.6	224.4	361.6

1) nd 代表低于检出限

上通常认为甲状腺激素指标中有一项异常即认为甲状腺激素异常, 其中 TSH 在诊断甲亢和甲低时都非常灵敏, 而游离类激素比总激素能更好地反映甲状腺功能的实际水平, 5 项指标的联合使用, 对甲状腺疾病的诊断和治疗都有着非常重要的指导作用^[12].

80 个随机采取的血清样品中, 有 26 个样品至少 1 项甲状腺指标超出正常范围 (高于上限值或低于下限值), 异常率高达 33%. 甲状腺指标异常数据统计见表 2, TSH 升高的 1 个; T3 下降的 6 个, 升高的 2 个; FT3 下降的 6 个; T4 下降的 12 个, 升高的 1 个; FT4 下降的 4 个, 升高的 3 个.

3 讨论

3.1 与世界水平的比较

加拿大普通百姓血清样本中 ($n =$

57) ∑ HBCD 的浓度为 0.33 ~ 8.9 ng·g⁻¹, 均值为 1.0 ng·g⁻¹^[13]. 采自希腊某电脑公司职员的血清中 ($n = 61$) ∑ HBCD 的浓度为 0.49 ~ 38.8 ng·g⁻¹, 均值和中值分别为 3.39 ng·g⁻¹ 和 1.32 ng·g⁻¹^[14]. 采自韩国的孕妇和婴儿的配对血清样本 ($n = 76$) 中 ∑ HBCD 含量在 < MDL ~ 156.6 ng·g⁻¹, 均值为 15.1 ng·g⁻¹^[15]. 荷兰普通居民脐带血血清样本 ($n = 12$) 中 ∑ HBCD 浓度为 < 0.16 ~ 4.2 ng·g⁻¹, 均值和中值分别为 1.7 ng·g⁻¹ 和 0.32 ng·g⁻¹, 而产妇血清 ($n = 78$) 中 ∑ HBCD 浓度为 < 0.16 ~ 7.0 ng·g⁻¹, 均值和中值分别为 1.3 ng·g⁻¹ 和 1.1 ng·g⁻¹^[16]. 挪威普通人群血清中 ($n = 41$) ∑ HBCD 含量在 < 1.0 ~ 52 ng·g⁻¹, 均值及中

表 2 人血样中甲状腺指标数据统计¹⁾

Table 2 Data of thyroid hormone in human serum samples

编号	性别	年龄	TSH/ $\mu\text{IU}\cdot\text{mL}^{-1}$ (0.4~5.3)	T3/ $\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ (0.8~1.9)	FT3/ $\text{pg}\cdot\text{mL}^{-1}$ (3.0~6.5)	T4/ $\mu\text{g}\cdot\text{dL}^{-1}$ (5.0~13.0)	FT4/ $\text{ng}\cdot\text{dL}^{-1}$ (0.9~1.9)
DJW1	男	48	2.93	1.04	2.50 ↓	7.55	1.15
DJW5	男	47	2.42	0.93	2.89 ↓	5.46	1.31
HT6	女	32	2.46	0.87	2.06 ↓	4.96 ↓	1.26
HT7	女	48	2.98	0.73 ↓	1.77 ↓	4.99 ↓	1.14
HT10	女	47	2.11	0.96	3.24	4.99 ↓	1.25
HT17	女	43	3.57	1.59	3.93	10.31	2.37 ↑
HT28	男	46	7.62 ↑	1.11	4.10	6.06	1.08
HT35	男	43	1.89	0.87	3.79	4.94 ↓	0.89
HT37	男	40	2.69	0.86	2.93 ↓	5.39	0.75 ↓
FZK20	女	47	2.05	1.30	4.54	4.93 ↓	1.01
FZK3	女	44	4.96	1.32	4.59	11.61	1.95 ↑
FZK36	男	40	1.13	0.69 ↓	3.75	6.22	1.08
FZK34	男	34	0.79	0.66 ↓	2.78 ↓	7.51	1.01
XX2	女	40	1.63	0.85	4.01	4.78 ↓	0.92
XX6	女	35	0.94	0.79 ↓	4.11	5.60	0.89
XX8	男	47	1.31	1.12	4.32	5.20	0.83 ↓
XX10	男	33	2.19	0.72 ↓	3.81	4.60 ↓	1.32
XX11	女	42	1.58	1.02	3.57	3.08 ↓	0.58 ↓
XX12	女	43	0.78	0.58 ↓	4.4	3.81 ↓	0.99
XX14	女	43	1.44	0.89	4.35	5.30	0.85 ↓
XX22	男	47	1.30	1.10	4.13	4.69 ↓	0.94
XX23	女	49	2.37	1.38	3.94	13.05 ↑	2.14 ↑
XX24	男	45	1.22	1.35	4.05	4.72 ↓	1.05
XX29	女	50	1.34	1.28	4.26	4.91 ↓	0.95
ZX1	男	48	1.13	1.95 ↑	3.69	9.28	1.27
ZX9	女	33	2.37	2.32 ↑	4.76	11.22	1.29

1) ↑ 表示高于上限值, ↓ 表示低于下限值; 括号内表示正常值范围

值分别为 $9.6 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $4.1 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ^[17]. 瑞典居民血清中 ($n = 50$) \sum HBCD 浓度为 $< 0.24 \sim 3.4 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$, 中值为 $0.46 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ^[18]. 采集自中国天津的包括学生、警察和室内清洁工在内的居民 ($n = 128$) 血清样本中, 仅在一名男性清洁工血清中检测出 HBCD, \sum HBCD 浓度为 $133 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ^[19]. 在挪威一个生产发泡聚苯乙烯工厂的工人血清中, 检测出 \sum HBCD 浓度为 $6.0 \sim 856.0 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$, 均值及中值分别为 $218 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $117 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ^[20]. 本研究中 \sum HBCD 最高含量高于挪威职业暴露人群中 \sum HBCD 含量, 均值 ($103.85 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$) 和中值 ($5.98 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$) 均低于上述职业工人暴露水平, 但是却显著高于世界其他地区普通居民血清中 \sum HBCD 浓度, 说明与职业暴露人群相比, 当地居民 HBCD 暴露程度存在很大的个体差异, 与普通人群相比, 当地居民 HBCD 暴露程度仍然处于较高水平. 整体来

看, 山东潍坊滨海经济开发区当地居民 \sum HBCD 暴露水平低于职业暴露水平, 但却高于普通人群暴露水平. 这可能与个人暴露程度不同及个人对 HBCD 代谢速率不同等因素相关联.

3.2 人血清样本中 HBCD 异构体组成比例分析

工业上生产的 HBCD 主要包含了 16 种异构体, 其中以 α -HBCD (10%~13%)、 β -HBCD ($< 0.5\% \sim 12\%$) 和 γ -HBCD (75%~89%) 这 3 种非对映异构体为主^[21]. 本研究中 α -HBCD、 β -HBCD、 γ -HBCD 的检出率分别为 73%、45%、81%. 68 个检出 HBCD 的人血清样本中, γ -HBCD 占主导的有 42 个样品, α -HBCD 占主导的有 26 个. 这与工业品中 HBCD 异构体的组成有一定差异, 这一差异在其它学者的研究中也得以证明. 在加拿大人体血清样本中 ($n = 57$) α -HBCD 检出率为 100%, β -HBCD 和 γ -HBCD 的检出率分别为 23% 和 35%, 在检出 HBCD 的样本中 α -HBCD 的贡献率最高^[9]. 瑞典一个老人混合血清的样本中, α -HBCD 的含量对总量

贡献率高达 97% ~ 99%^[14]. 有研究认为,在 CYP 450 酶的作用下,生物体对 β -、 γ -HBCD 的代谢速率比 α -HBCD 快^[22],因此人体通过饮食、呼吸等途径摄入的 γ -HBCD 会在人体内转化为 α -HBCD^[23]. 上述结论可能是造成部分人体样本中 α -HBCD 含量升高的一个重要原因.

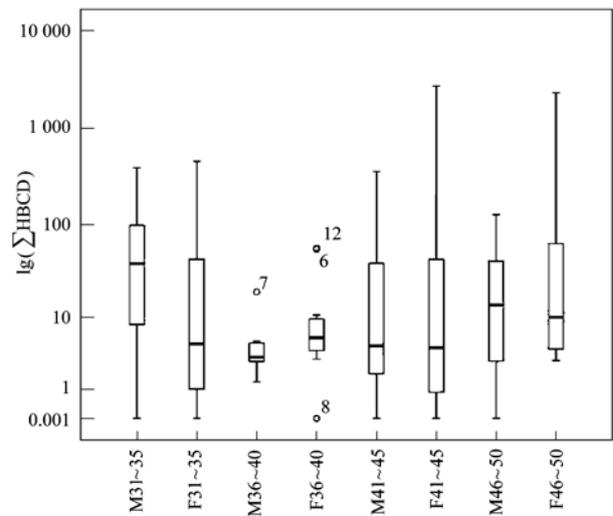
其他研究结果同样也表明在人体组织样本中 HBCD 异构体的含量比例有很大的个体差异. 采自北京的人乳样本 ($n = 103$) 中 α -HBCD、 β -HBCD、 γ -HBCD 的检出率分别为 89%、27%、20%. 其中 α -HBCD 的平均贡献率最高 (92%), γ -HBCD 次之 (24%), β -HBCD 最少^[24]. 英国人乳样本 ($n = 34$) 中 α -HBCD 占总量的 62% ~ 95%, β -HBCD、 γ -HBCD 分别占总量的 2% ~ 18% 和 3% ~ 33%^[25]. 在加拿大胎儿肝脏组织样本中 ($n = 51$) 中, α -HBCD 占总量的 55.8% \pm 31.4%, β -HBCD、 γ -HBCD 分别占总量的 10.5% \pm 16.7% 和 33.7% \pm 32.9%. 在胎盘组织样本中 ($n = 142$) 中, α -HBCD 占总量的 67.6% \pm 32.8%, β -HBCD 和 γ -HBCD 分别占总量的 5.97% \pm 14.3% 和 26.4% \pm 31.2%^[26]. 在美国人体脂肪组织样本中, γ -HBCD 含量占主导趋势 (83%), 但仍有 17% 样品中 α -HBCD 含量高于 γ -HBCD^[27]. 挪威一个生产发泡聚苯乙烯工厂的工人血清中, α -和 γ -HBCD 分别占总量的 60% 和 39%^[20]. 从目前研究结果来看,人体组织样本中 HBCD 异构体组成比例的差异可能是由外部环境包括个体暴露程度、暴露环境中 HBCD 异构体组成及个体体质的差异 (对 HBCD 异构体代谢能力、选择性代谢) 等因素综合决定.

3.3 HBCD 含量随年龄、性别变化趋势

将本研究中血清样本按性别、年龄分为 8 组, 不同年龄组血清中 \sum HBCD 的浓度对比见图 1. 其中 46 ~ 50 岁的人群血清中 HBCD 浓度处于 4 个年龄段中的较高水平, 而另一个浓度较高的是 31 ~ 35 岁人群, 男性血清中 HBCD 浓度在 31 ~ 35 岁、41 ~ 45 岁、46 ~ 50 岁年龄段中均高于女性血清中 HBCD 浓度. 但统计学检验无显著相关性 (Independent samples test, $P = 0.148$), 这与 Rawn 等^[13] 得出的 \sum HBCD 与年龄、性别没有显著相关性的结论相一致.

3.4 HBCD 含量与甲状腺激素水平的相关性

将 α -、 β -、 γ -HBCD、 \sum HBCD 含量及甲状腺 5 项指标之间做皮尔森相关性分析 (Pearson



低于检出的按检出限的一半计算; M 31 ~ 35 代表男性 31 ~ 35 岁, F 31 ~ 35 代表女性 31 ~ 35 岁, 以此类推
图 1 不同年龄、性别组血清样品中 \sum HBCD 浓度对比

Fig. 1 Comparison of HBCD concentrations in serum among different age and gender groups

correlation coefficient), 相关系数见表 3. 研究结果表明 T3 与 FT3 ($r = 0.353, P = 0.001$)、T4 与 FT4 ($r = 0.627, P \leq 0.001$) 之间具有显著性正相关. 实际上, 甲状腺生成的 T3、T4 运送到血液循环中后与蛋白质结合, 而 FT3、FT4 是循环血中甲状腺激素的活性部分, 不与蛋白质结合, 呈游离态, 与 T3、T4 在血液中保持相对恒定, 维持其正常的生理功能, 这与本研究中得出的相关性结论一致. 另外, T4 在外周组织经脱碘可以形成生物活性较强的 T3, 有研究认为 T3 除在甲状腺制造外, 正常人中约有 70% ~ 90% 由 T4 转换而来^[28], 这也符合本研究中 T3 与 T4 之间呈现的显著性相关 ($r = 0.502, P \leq 0.001$).

研究结果显示 HBCD 含量与甲状腺激素水平无统计学意义上的相关性 ($P > 0.05$). 同时, 将 α -、 β -、 γ -HBCD 及 \sum HBCD 含量按人体甲状腺指标是否正常分组, 做独立样本 t 检验 (Independent t -test), P 值均大于 0.05, 结果表明甲状腺指标正常组和异常组血清中 HBCD 含量水平无显著差异性. 但是, 将 HBCD 检出组和 HBCD 未检出组的 5 项甲状腺指标出现异常的个数进行配对样本 T 检验 (Paired sample T test), 配对数据如表 4. 结果表明, 检出 HBCD 异构体的样本中, 5 项指标出现异常的概率显著高于未检出 HBCD 的血清样品 (双侧, $P < 0.05$). 说明人群 HBCD 暴露会显著增加甲状腺指标的异常率.

表 3 80 个血清样品中 HBCDs 与甲状腺指标间的 Pearson 相关性系数¹⁾

Table 3 Pearson correlation coefficient between HBCD and thyroid indicators in the 80 human serum samples

		α	β	γ	TSH	T3	FT3	T4	FT4
α	Pearson 相关性	1	0.848 **	0.030	-0.173	-0.114	-0.061	-0.055	-0.141
	显著性(双侧)		0.000	0.791	0.125	0.316	0.592	0.631	0.214
β	Pearson 相关性	0.848 **	1	0.057	-0.175	-0.113	-0.047	-0.036	-0.117
	显著性(双侧)	0.000		0.615	0.121	0.318	0.677	0.749	0.302
γ	Pearson 相关性	0.030	0.057	1	0.034	0.146	0.124	-0.168	-0.100
	显著性(双侧)	0.791	0.615		0.764	0.198	0.274	0.137	0.378
TSH	Pearson 相关性	-0.173	-0.175	0.034	1	0.117	-0.048	0.195	0.285 *
	显著性(双侧)	0.125	0.121	0.764		0.301	0.672	0.084	0.010
T3	Pearson 相关性	-0.114	-0.113	0.146	0.117	1	0.353 **	0.502 **	0.369 **
	显著性(双侧)	0.316	0.318	0.198	0.301		0.001	0.000	0.001
FT3	Pearson 相关性	-0.061	-0.047	0.124	-0.048	0.353 **	1	0.183	0.042
	显著性(双侧)	0.592	0.677	0.274	0.672	0.001		0.104	0.714
T4	Pearson 相关性	-0.055	-0.036	-0.168	0.195	0.502 **	0.183	1	0.627 **
	显著性(双侧)	0.631	0.749	0.137	0.084	0.000	0.104		0.000
FT4	Pearson 相关性	-0.141	-0.117	-0.100	0.285 *	0.369 **	0.042	0.627 **	1
	显著性(双侧)	0.214	0.302	0.378	0.010	0.001	0.714	0.000	

1) * * 在 0.01 水平(双侧)上显著相关; * 在 0.05 水平(双侧)上显著相关

表 4 HBCD 检出组与未检出组甲状腺指标异常样本数

Table 4 Abnormal sample size of thyroid indicators in HBCD

配对指标	detected group and undetected group	
	甲状腺指标异常的样本数	
	HBCD 检出组	HBCD 未检出组
TSH	2	0
T3	8	0
FT3	7	0
T4	13	0
FT4	6	1

本研究认为 3 种 HBCD 异构体水平与 5 项甲状腺激素指标之间没有显著的相关性,这与冀秀玲等^[29]的研究认为 HBCD 的甲状腺激素干扰机制有别于传统的环境干扰物相一致. 这可能缘于 HBCD 封闭的环状结构与甲状腺激素的结构存在较大的差异,较难产生竞争结合,从而导致其通过其它途径产生甲状腺毒性. 但 Okazaki 等^[4]和 Olsen 等^[30]的研究则认为 β -HBCDs 和 TSH 之间有弱相关性. 可见,目前不同研究中对 HBCD 对甲状腺激素水平的影响尚有不同的结论,这可能与不同的环境暴露条件和个体对 HBCD 的代谢差异有关. 但是,本研究 80 名受试者甲状腺指标异常率显著偏高,以及人血清中检出 HBCD 异构体的人群中甲状腺激素水平异常率显著高于未检出 HBCD 的人群,由此需要进一步开展有关 HBCD 对人体甲状腺激素水平的影响机制的研究.

4 结论

本研究结果显示,生产源区人体血清中 HBCD 水平处于较高的暴露水平,个体血清样本中 HBCD 异构体组成具有一定的差异性. 人血清 \sum HBCD 浓度与年龄、性别无显著相关性. 检出 HBCD 异构体的人血清样本中, TSH、T3、FT3、T4 及 FT4 这 5 项指标出现异常的概率显著高于未检出 HBCD 的血清样本. 本研究地区的当地居民属于 HBCD 高暴露人群,有关 HBCD 对该地区人体健康的影响需进一步开展研究.

参考文献:

- [1] Covaci A, Gerecke A C, Law R J, et al. Hexabromocyclododecanes (HBCDs) in the environment and humans: A review [J]. Environmental Science & Technology, 2006, 40(12): 3679-3688.
- [2] Bignert A, Danielsson S, Nyberg E. Hexabromocyclododecane (HBCD) concentrations in herring muscle and Guillemot egg [EB/OL]. Contaminant Research Group, Swedish Museum of Natural History, available at http://www.helcom.fi/environment2/ifs/en_GB/cover/.
- [3] Shi Z X, Wu Y N, Li J G, et al. Dietary exposure assessment of Chinese adults and nursing infants to tetrabromobisphenol-a and hexabromocyclododecanes: occurrence measurements in foods and human milk [J]. Environmental Science & Technology, 2009, 43(12): 4314-4319.
- [4] Okazaki K, Okazaki S, Nakamura H, et al. A repeated 28-day oral dose toxicity study of genistein in rats, based on the 'Enhanced OECD Test Guideline 407' for screening endocrine-

- disrupting chemicals [J]. Archives of Toxicology, 2002, **76** (10): 553-559.
- [5] Palace V P, Pleskach K, Halldorson T, *et al.* Biotransformation enzymes and thyroid axis disruption in juvenile rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) exposed to hexabromocyclododecane diastereoisomers [J]. Environmental Science & Technology, 2008, **42**(6): 1967-1972.
- [6] UK Food Standards Agency. Brominated chemicals; UK dietary intakes [EB/OL]. available at <http://www.food.gov.uk/multimedia/pdfs/fsis1006.pdf>, 2010.
- [7] 李明园, 金军, 杨从巧, 等. 生产源区人血中多溴联苯醚水平与甲状腺激素相关性研究[J]. 环境科学, 2011, **32**(11): 3271-3276.
- [8] Kuiper R V, Canton R F, Leonards P E G, *et al.* Long-term exposure of European flounder (*Platichthys flesus*) to the flame-retardants tetrabromobisphenol A (TBBPA) and hexabromocyclododecane (HBCD) [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2007, **67**(3): 349-360.
- [9] Ema M, Fujii S, Hirata-Koizumi M, *et al.* Two-generation reproductive toxicity study of the flame retardant hexabromocyclododecane in rats [J]. Reproductive Toxicology, 2008, **25**(3): 335-351.
- [10] Eriksson P, Fischer C, Wallin M, *et al.* Impaired behaviour, learning and memory, in adult mice neonatally exposed to hexabromocyclododecane (HBCDD) [J]. Environmental Toxicology and Pharmacology, 2006, **21**(3): 317-322.
- [11] 姜玉起. 溴系阻燃剂的现状及发展趋势[J]. 化工技术经济, 2006, **24**(9): 14-18, 24.
- [12] 丁文, 薛庆欢, 吴文金, 等. 血清5种甲状腺激素测定在甲状腺疾病诊疗中的应用分析[J]. 中国实验诊断学, 2009, **13**(10): 1419-1420.
- [13] Rawn D F K, Ryan J J, Sadler A R, *et al.* Brominated flame retardant concentrations in sera from the Canadian Health Measures Survey (CHMS) from 2007 to 2009 [J]. Environment International, 2014, **63**: 26-34.
- [14] Kalantzi O I, Geens T, Covaci A, *et al.* Distribution of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and other persistent organic pollutants in human serum from Greece [J]. Environment International, 2011, **37**(2): 349-353.
- [15] Kim U J, Oh J E. Tetrabromobisphenol A and hexabromocyclododecane flame retardants in infant-mother paired serum samples, and their relationships with thyroid hormones and environmental factors [J]. Environmental Pollution, 2013, **184**: 193-200.
- [16] Draft of the EU risk, Assessment report on hexabromocyclododecane. National Chemicals Inspectorate (KEMI) [R]. Sundbyberg, Sweden, 2005.
- [17] Thomsen C, Knutsen H K, Liane V H, *et al.* Consumption of fish from a contaminated lake strongly affects the concentrations of polybrominated diphenyl ethers and hexabromocyclododecane in serum [J]. Molecular Nutrition & Food Research, 2008, **52** (2): 228-237.
- [18] Weiss J, Wallin E, Axmon A, *et al.* Hydroxy-PCBs, PBDEs, and HBCDDs in serum from an elderly population of Swedish fishermen's wives and associations with bone density [J]. Environmental Science & Technology, 2006, **40**(20): 6282-6289.
- [19] Zhu L Y, Ma B L, Hites R A. Brominated Flame Retardants in Serum from the General Population in Northern China [J]. Environmental Science & Technology, 2009, **43** (18): 6963-6968.
- [20] Thomsen C, Molander P, Daae H L, *et al.* Occupational exposure to hexabromocyclododecane at an industrial plant [J]. Environmental Science & Technology, 2007, **41** (15): 5210-5216.
- [21] De Wit C A, Alaei M, Muir D C G. Levels and trends of brominated flame retardants in the Arctic [J]. Chemosphere, 2006, **64**(2): 209-233.
- [22] Zegers B N, Mets A, Van Bommel R, *et al.* Levels of Hexabromocyclododecane in harbor porpoises and common dolphins from western European seas, with evidence for stereoisomer-specific biotransformation by cytochrome P450 [J]. Environmental Science & Technology, 2005, **39** (7): 2095-2100.
- [23] Roosens L, Abdallah M A E, Harrad S, *et al.* Exposure to hexabromocyclododecanes (HBCDs) via dust ingestion, but not diet, correlates with concentrations in human serum; preliminary results [J]. Environmental Health Perspectives, 2009, **117** (11): 1707-1712.
- [24] Shi Z X, Jiao Y, Hu Y, *et al.* Levels of tetrabromobisphenol A, hexabromocyclododecanes and polybrominated diphenyl ethers in human milk from the general population in Beijing, China [J]. Science of the Total Environment, 2013, **452-453**: 10-18.
- [25] Abdallah M A, Harrad S. Tetrabromobisphenol-A, hexabromocyclododecane and its degradation products in UK human milk; relationship to external exposure [J]. Environment International, 2011, **37**(2): 443-448.
- [26] Rawn D F K, Gaertner D W, Weber D, *et al.* Hexabromocyclododecane concentrations in Canadian human fetal liver and placental tissues [J]. Science of the Total Environment, 2014, **468-469**: 622-629.
- [27] Johnson-Restrepo B, Adams D H, Kannan K. Tetrabromobisphenol A (TBBPA) and hexabromocyclododecanes (HBCDs) in tissues of humans, dolphins, and sharks from the United States [J]. Chemosphere, 2008, **70**(11): 1935-1944.
- [28] Jenssen B M, Sørmo E G, Salmer M P, *et al.* Brominated flame retardants (BFRs) in the Arctic marine food chain [EB/OL]. The Third International Workshop on Brominated Flame Retardants, http://dtsc.ca.gov/bfr2013/abstract_download/2004/upload/Individual%20Papers/BFR2004%20Abstract%20046%20Jenssen.pdf.
- [29] 冀秀玲, 刘洋, 刘芳, 等. 六溴环十二烷转甲状腺素蛋白结合活性及其发育期暴露的甲状腺激素干扰效应研究 [J]. 环境科学, 2010, **31**(9): 2191-2195.
- [30] Olsen C M, Meussen-Elholm E T M, Samuelsen M, *et al.* Effects of the environmental oestrogens bisphenol A, tetrachlorobisphenol A, tetrabromobisphenol A, 4-hydroxybiphenyl and 4,4'-dihydroxybiphenyl on oestrogen receptor binding, cell proliferation and regulation of oestrogen sensitive proteins in the human breast cancer cell line MCF-7 [J]. Pharmacology & Toxicology, 2003, **92**(4): 180-188.

CONTENTS

Development of a Two Stage Virtual Impactor for Stationary Source PM ₁₀ and PM _{2.5} Sampling	JIANG Jing-kun, DENG Jian-guo, DUAN Lei, <i>et al.</i> (3639)
Characteristics and the Impact Factors of Acid Rain in Fuzhou and Xiamen 1992-2012	ZHENG Qiu-ping, WANG Hong, CHEN Bin-bin, <i>et al.</i> (3644)
Concentration Distribution of Metal Elements in Atmospheric Aerosol Under Different Weather Conditions in Qingdao Coastal Region	CHEN Xiao-jing, QI Jian-hua, LIU Ning, <i>et al.</i> (3651)
Emission Characteristics and Hazard Assessment Analysis of Volatile Organic Compounds from Chemical Synthesis Pharmaceutical Industry	LI Yan, WANG Zhe-ming, SONG Shuang, <i>et al.</i> (3663)
NO _x and SO ₂ Formation in the Sintering Process and Influence of Sintering Material Composition on NO _x Emissions	REN Zhong-pei, ZHU Tian-le, ZHU Ting-yu, <i>et al.</i> (3669)
Application of Activated Carbon from Waste Tea in Desulfurization and Denitrification	SONG Lei, ZHANG Bin, DENG Wen (3674)
Effect of Soil Texture in Unsaturated Zone on Soil Nitrate Accumulation and Groundwater Nitrate Contamination in a Marginal Oasis in the Middle of Heihe River Basin	SU Yong-zhong, YANG Xiao, YANG Rong (3683)
Health Assessment of River Ecosystem in Haihe River Basin, China	HAO Li-xia, SUN Ran-hao, CHEN Li-ding (3692)
Analysis on the Variation Characteristics of Iron and Manganese Concentration and Its Genesis in Changtan Reservoir in Taizhou, Zhejiang Province	LIU Shu-yuan, ZHENG Chen, YUAN Qi, <i>et al.</i> (3702)
Spatiotemporal Characteristics of Nitrogen and Phosphorus in a Mountainous Urban Lake	BAO Jing-yue, BAO Jian-guo, LI Li-qing (3709)
Formation of Geochemistry in Underground River Under Rainfall Conditions: An Example for Underground River at Xueyu Cave, Chongqing	WANG Feng-kang, LIANG Zuo-bing, YU Zheng-liang, <i>et al.</i> (3716)
Contamination and Ecological Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Water and in Karst Underground River Catchment	LAN Jia-cheng, SUN Yu-chuan, TIAN Ping, <i>et al.</i> (3722)
Pollution Characteristics and Ecological Risk of Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) in River Sediments from an Electrical Equipment Dismantling Area	CHEN Xuan-yu, XUE Nan-dong, ZHANG Shi-lei, <i>et al.</i> (3731)
Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in Surface Sediments in the Southern and Central Haihe River Basin	WANG Rui-lin, CHENG Xian, SUN Ran-hao (3740)
Distribution Characteristics of COD and DO and Its Influencing Factors in the Daliaohe Estuary	YANG Fu-xia, JIAN Hui-min, TIAN Lin, <i>et al.</i> (3748)
Seasonal Variation in the Absorption and Fluorescence Characteristics of CDOM in Downstream of Liaohe River	SHAO Tian-tian, ZHAO Ying, SONG Kai-shan, <i>et al.</i> (3755)
Nitrogen Uptake and Denitrification Study on the Joint Treatment of Aquatic Vegetation and Immobilized Nitrogen Cycling Bacteria in Taihu Lake	LIU Dan-dan, LI Zheng-kui, YE Zhong-xiang, <i>et al.</i> (3764)
Actinobacteria and Their Odor-producing Capacities in a Surface Water in Shanghai	CHEN Jiao, BAI Xiao-hui, LU Ning, <i>et al.</i> (3769)
Laboratory Evaluation of Remediation of Nitrobenzene Contaminated Aquifer by Using Groundwater Circulation Well	BAI Jing, ZHAO Yong-sheng, SUN Chao, <i>et al.</i> (3775)
Sorption Characteristics of Tea Waste Modified by Hydrated Ferric Oxide Toward Pb(II) in Water	WAN Shun-li, XUE Yao, MA Zhao-zhao, <i>et al.</i> (3782)
Effects of UV Radiation on the Aggregation Performance of Small Molecular Organic Acids	WANG Wen-dong, WANG Ya-bo, FAN Qing-hai, <i>et al.</i> (3789)
UV Photolysis of Propranolol in Aqueous Solution: Mechanism and Toxicity of Photoproducts	PENG Na, WANG Kai-feng, LIU Guo-guang, <i>et al.</i> (3794)
Photo-catalytic Degradation of Diphenylarsinic Acid by TiO ₂ (P25)	WANG A-nan, TENG Ying, LUO Yong-ming (3800)
Effect of Carbon/Nitrogen Ratio on Short-Cut Nitrification and Denitrification of Polyurethane Biofilm Reactor	TAN Chong, LIU Ying-jie, WANG Wei, <i>et al.</i> (3807)
Distribution and Removal of Anaerobic Antibiotic Resistant Bacteria During Mesophilic Anaerobic Digestion of Sewage Sludge	TONG Juan, WANG Yuan-yue, WEI Yuan-song (3814)
Spatial Distribution and Risk Assessment of Insecticides in Surface Soil from a Rapidly Urbanizing Region	WEI Yan-li, BAO Lian-jun, WU Cheng-zhou, <i>et al.</i> (3821)
Field Measurement of Soil Mercury Emission in a Masson Pine Forest in Tieshanping, Chongqing in Southwestern China	DU Bao-yu, WANG Qiong, LUO Yao, <i>et al.</i> (3830)
Chlorine Speciation and Concentration in Cultivated Soil in the Northeastern China Studied by X-Ray Absorption Near Edge Structure	LI Jing, LANG Chun-yan, MA Ling-ling, <i>et al.</i> (3836)
Soil Organic Carbon Storage Changes with Land Reclamation Under Vegetation Reconstruction on Opencast Coal Mine Dump	LI Jun-chao, DANG Ting-hui, GUO Sheng-li, <i>et al.</i> (3842)
Effect of Sulfur on the Species of Fe and As Under Redox Condition in Paddy Soil	TANG Bing-pei, YANG Shi-jie, WANG Dai-zhang, <i>et al.</i> (3851)
Response of Ectomycorrhizal Fungi to Aluminum Stress and Low Potassium Soil	ZHANG Wei, HUANG Jian-guo, YUAN Ling, <i>et al.</i> (3862)
Long-Term Manure Application Induced Shift of Diversity and Abundance of Antibiotic Resistance Genes in Paddy Soil	HUANG Fu-yi, LI Hu, WEI Bei, <i>et al.</i> (3869)
Effect of Phosphate and Organic Acid Addition on Passivation of Simulated Pb Contaminated Soil and the Stability of the Product	ZUO Ji-chao, GAO Ting-ting, SU Xiao-juan, <i>et al.</i> (3874)
Bioremediation of Chromium(VI) Contaminated Site by Reduction and Microbial Stabilization of Chromium	ZHENG Jia-chuan, ZHANG Jian-rong, LIU Xi-wen, <i>et al.</i> (3882)
Effect of Thermal Enhanced Soil Vapor Extraction on Benzene Removal in Different Soil Textures	LI Peng, LIAO Xiao-yong, YAN Xiu-lan, <i>et al.</i> (3888)
Effects of Elevated O ₃ Concentration on Nitrogen in Greening Tree Species in Southern China	YANG Tian-tian, ZHANG Wei-wei, HU En-zhu, <i>et al.</i> (3896)
Effects of Nitrogen Application on Soil Greenhouse Gas Fluxes in <i>Eucalyptus</i> Plantations with Different Soil Organic Carbon Content	LI Rui-da, ZHANG Kai, SU Dan, <i>et al.</i> (3903)
Ozone Effects on Soil Microbial Community of Rice Investigated by ¹³ C Isotope Labeling	CHEN Zhan, WANG Xiao-ke, SHANG He (3911)
Enhanced Aerobic Degradation of Low Chlorinated Biphenyls by Constructing Surfactants <i>Burkholderia xenovorans</i> LB400 Based System	CHEN Shao-yi, ZHANG Jing, WANG Han, <i>et al.</i> (3918)
Identification of a High Ammonia Nitrogen Tolerant and Heterotrophic Nitrification-Aerobic Denitrification Bacterial Strain TN-14 and Its Nitrogen Removal Capabilities	XIN Xin, YAO Li, LU Lei, <i>et al.</i> (3926)
Isolation and Identification of Electrochemically Active Microorganism from Micro-Aerobic Environment	WU Song, XIAO Yong, ZHENG Zhi-yong, <i>et al.</i> (3933)
Characteristics of Microbial Community Structure During Isolation of Electrical Active Bacteria	WANG Min, ZHAO Yang-guo, LU Shan-shan (3940)
Predicting Copper Toxicity to <i>Hypophthalmichthys molitrix</i> and <i>Ctenopharyngodon idellus</i> Based on Biotic Ligand Model	WANG Wan-bin, CHEN Sha, WU Min, <i>et al.</i> (3947)
Macrozoobenthos Community Structure and Water Quality Evaluation of Tian'e Zhou Oxbows	MA Xiu-juan, SHEN Jian-zhong, WANG Teng, <i>et al.</i> (3952)
Species Selection Methods in Deriving Water Quality Criteria for Aquatic Life	ZHANG Ling-song, WANG Ye-yao, MENG Fan-sheng, <i>et al.</i> (3959)
Correlations Between HBCD and Thyroid Hormone Concentrations in Human Serum from Production Source Area	LI Peng, YANG Cong-qiao, JIN Jun, <i>et al.</i> (3970)
Preparation of Cobalt Oxide Mesoporous Metallic Oxide-Clay Composites and Their Catalytic Performance in the Oxidation of Benzene	MU Zhen, MA Chun-yan, CHENG Jie, <i>et al.</i> (3977)
Catalytic Degradation of Naphthalene by CuO(-CeO ₂)/Al ₂ O ₃	ZHA Jian, ZHOU Hong-cang, HE Du-liang, <i>et al.</i> (3984)
Toxicity Tests and Their Application in Safety Assessment of Water Quality	XU Jian-ying, ZHAO Chun-tao, WEI Dong-bin (3991)
Assessment on the COD Discharge Status of Municipal Wastewater Treatment Plant in a City of China	ZHOU Yu-hua, LU Yan-na, ZHANG Yu, <i>et al.</i> (3998)
Assessment of Ecological Environment Benefits of Reclaimed Water Reuse in Beijing	FAN Yu-peng, CHEN Wei-ping (4003)
Construction of Index System for Early Warning of Persistent Organic Pollutants (POPs) Pollution Incidents in China	WANG Lin, LÜ Yong-long, HE Gui-zhen, <i>et al.</i> (4009)
Environmental Damages Assessment: Establishment of System Framework in China	ZHANG Hong-zhen, WANG Jin-nan, NIU Kun-yu, <i>et al.</i> (4015)

《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)

2014年10月15日 第35卷 第10期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 35 No. 10 Oct. 15, 2014

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