

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第36卷 第7期

Vol.36 No.7

2015

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

2013年12月中国中东部地区严重灰霾期间上海市颗粒物的输送途径及潜在源区贡献分析	李莉, 蔡蓓琳, 周敏 (2327)
长三角冬季一次霾过程气溶胶及其水溶性离子的区域分布特征	王曼婷, 朱彬, 王红磊, 薛国强, 何俊, 徐宏辉, 曹锦飞 (2337)
北京城区大气 PM _{2.5} 主要化学组分构成研究	刘保献, 杨懂艳, 张大伟, 陈添, 赵红帅, 陈圆圆, 陆皓昀 (2346)
2014年春季山东省 PM _{2.5} 跨界输送研究	贾海鹰, 程念亮, 何友江, 陈云波, 杜晓惠, 单晓丽 (2353)
燃煤电厂产生和排放的 PM _{2.5} 中水溶性离子特征	马子珍, 李振, 蒋靖坤, 叶芝祥, 邓建国, 段雷 (2361)
南京夏季城市冠层大气 CO ₂ 浓度时空分布规律的观测	高韵秋, 刘寿东, 胡凝, 王淑敏, 邓力琛, 于洲, 张圳, 李旭辉 (2367)
北京市机动车尾气排放因子研究	樊守彬, 田灵娣, 张东旭, 曲松 (2374)
北京不同污染地区园林植物对空气颗粒物的滞纳能力	张维康, 王兵, 牛香 (2381)
长三角地区火电行业主要大气污染物排放估算	丁青青, 魏伟, 沈群, 孙予罕 (2389)
基于区域循环模型 IAP-N 的安徽省农用地 N ₂ O 排放量估算	韩云芳, 韩圣慧, 严平 (2395)
不同源汇信息提取方法对区域 CO ₂ 源汇估算及其季节变化的影响评估	张芳, 周凌晔, 王玉诏 (2405)
实测/预测辽河铬(VI)水生生物基准与风险评估	王晓南, 闫振广, 刘征涛, 张聪, 王伟莉 (2414)
博尔塔拉河河水、表层底泥及河岸土壤重金属的污染和潜在危害评价	张兆永, 吉力力·阿不都外力, 姜逢清 (2422)
岩溶泉水化学性质及 δ ¹³ C _{DIC} 影响因素	赵瑞一, 吕现福, 刘子琦, 吕春艳 (2430)
柳江流域柳州断面水化学特征及无机碳汇通量分析	原雅琼, 何师意, 于爽, 孙平安, 王艳雪, 武招云, 李新桂, 谢明鲜, 刘文, 李瑞, 张华生 (2437)
重庆市主城区次级河流总氮总磷污染特征分析及富营养化评价	庆旭瑶, 任玉芬, 吕志强, 王效科, 庞容, 邓睿, 孟龄, 马慧雅 (2446)
三峡库区消落带土壤邻苯二甲酸二丁酯静态释放特征	王法, 王强, 木志坚, 杨志丹, 宋娇艳 (2453)
干湿循环对三峡支流消落带沉积物中可转化态氮及其形态分布的影响	林俊杰, 张帅, 杨振宇, 何立平, 周依, 张倩茹 (2459)
天山天池夏季叶绿素 a 的分布及富营养化特征研究	王斌, 马健, 王银亚, 尹湘江 (2465)
西大海湖沉积物营养盐垂直分布特征变化分析	段木春, 肖海丰, 臧淑英 (2472)
草街水库蓄水后嘉陵江浮游植物群落特征及水质评价	杨敏, 张晟, 刘朔孺 (2480)
宁波三江口水域原核生物群落结构分析	胡安谊, 李姜维, 杨晓永, 王弘杰, 于昌平 (2487)
全氟化合物对表层沉积物中细菌群落结构的影响	孙雅君, 王铁宇, 彭霞薇, 王佩 (2496)
菹草腐解-金鱼藻生长耦合作用对水质及植物生长的影响	马月, 王国祥, 曹勤, 王小云, 马杰 (2504)
生物滞留设施对城市地表径流低浓度磷吸附基质研究	李立青, 龚燕芳, 颜子钦, 单保庆 (2511)
复合填料生物渗滤系统处理城市雨水径流的研究	王晓璐, 左剑恶, 千里里, 邢薇, 缪恒峰, 阮文权 (2518)
3种典型消毒副产物对细菌抗生素抗性的影响	吕露, 张梦露, 王春明, 林惠荣, 于鑫 (2525)
基于透射光法探讨水流流速对 DNAPL 运移分布的影响	高燕维, 郑菲, 施小清, 孙媛媛, 徐红霞, 吴吉春 (2532)
BDD 和 PbO ₂ 电极电化学氧化苯并三氮唑的对比研究	伍娟丽, 张佳维, 王婷, 倪晋仁 (2540)
开放系统下方解石对邻苯二甲酸的吸附	李振炫, 黄利东, 陈艳芳, 缪晔, 刘大刚, 许正文 (2547)
碳纳米管-羟磷灰石对铅的吸附特性研究	张金利, 李宇 (2554)
刚果红分子印迹聚合物纳米微球的合成及吸附性能	常自强, 陈复彬, 张玉, 时作龙, 杨春艳, 章竹君 (2564)
碱热-酸热法合成二氧化钛-钛酸纳米管复合纳米材料对 Cd(II) 和苯酚的同步去除	雷立, 晋银佳, 王婷, 赵泉, 晏友, 刘文 (2573)
固定化菌剂对污水和牛粪中雌二醇和己烯雌酚的去除作用	李欣, 凌婉婷, 刘静娴, 孙敏霞, 高彦征, 刘娟 (2581)
PN-ANAMMOX 一体化反应器处理电子行业 PCB 废水	袁琬, 李祥, 周呈, 陈宗姮 (2591)
Fenton 氧化深度处理石化废水厂二级出水研究	王翼, 吴昌永, 周岳溪, 张雪, 董波, 陈学民 (2597)
制革废水和印染废水的综合毒性评估及鉴别	黄利, 陈文艳, 万玉山, 郑国娟, 赵远, 蔡强 (2604)
不同溶解氧条件下 A/O 系统的除碳脱氮效果和细菌群落结构变化	陈燕, 刘国华, 范强, 汪俊妍, 齐鲁, 王洪臣 (2610)
利用主要缺氧段 ORP 作为连续流单污泥污水脱氮除磷系统调控参数	王晓玲, 宋铁红, 殷宝勇, 李静文, 李紫棋, 余勇 (2617)
连续流态下以实际低基质生活污水培养好氧颗粒污泥及其脱氮性能	姚力, 信欣, 鲁航, 朱辽东, 谢思建 (2626)
广东清远电子垃圾拆解区农田土壤重金属污染评价	张金莲, 丁疆峰, 卢桂宇, 党志, 易筱筠 (2633)
山东省临沂市土壤有机氯农药滴滴涕残留量与空间分布特征	喻超, 王增辉, 王红晋, 代杰瑞, 庞绪贵, 赵西强, 刘华峰 (2641)
金华市萤石矿区土壤氟污染评价	叶群峰, 周小玲 (2648)
土壤碳收支对秸秆与秸秆生物炭还田的响应及其机制	侯亚红, 王磊, 付小花, 乐毅全 (2655)
黄土区果园和刺槐林生态系统土壤有机碳变化及影响因素	李如剑, 王蕊, 李娜娜, 姜继韶, 张彦军, 王志齐, 刘庆芳, 吴得峰, 郭胜利 (2662)
缙云山土地利用方式对土壤轻组及颗粒态有机碳氮的影响	雷利国, 江长胜, 郝庆菊 (2669)
塔里木河上游典型绿洲土壤酶活性与环境因子相关分析	朱美玲, 贡璐, 张龙龙 (2678)
不同部位玉米秸秆对两种质地黑土 CO ₂ 排放和微生物量的影响	刘四义, 梁爱珍, 杨学明, 张晓平, 贾淑霞, 陈学文, 张士秀, 孙冰洁, 陈升龙 (2686)
1株对叔丁基邻苯二酚降解菌的筛选鉴定及响应面法优化其降解	贺强礼, 刘文斌, 杨海君, 彭晓霞, 关向杰, 黄水娥 (2695)
耐高浓度沼液产油小球藻的分离鉴定与特征分析	杨周, 王文国, 马丹炜, 汤晓玉, 胡启春 (2707)
水介质中 C ₆₀ 纳米晶体颗粒与 Cu ²⁺ 对小鼠腹腔巨噬细胞的复合毒性研究	于叶, 卞为林, 张慧敏, 张波, 何义亮 (2713)
地表水体中同时分析 18 种糖皮质激素方法的建立	郭文景, 常红, 孙德智, 吴丰昌, 杨浩 (2719)
《环境科学》征订启事 (2553) 《环境科学》征稿简则 (2640) 信息 (2546, 2609, 2616, 2647)	

地表水体中同时分析 18 种糖皮质激素方法的建立

郭文景^{1,2,3}, 常红^{1,3*}, 孙德智¹, 吴丰昌³, 杨浩²

(1. 北京林业大学环境科学与工程学院,北京市污染水源地控制技术重点实验室,北京 100083; 2. 南京师范大学地理科学学院,南京 210046; 3. 中国环境科学研究院,环境基准与风险评估国家重点实验室,北京 100012)

摘要:建立了一种采用固相萃取-超高效液相色谱串联质谱联用系统(UPLC-MS/MS)同时测定地表水体中 18 种糖皮质激素的高灵敏分析方法. 样品经过 HLB 固相萃取柱富集净化、 $V(\text{乙腈})/V(\text{乙酸乙酯}) = 1:1$,洗脱后,用 UPLC-MS/MS 测定. 流动相为甲醇和 0.1% 乙酸水溶液(体积比),采用梯度洗脱,实现了 18 种目标物质的基线分离,线性范围为 $1.0 \sim 1\,000\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. 实际水样的加标回收率为 65% ~ 108%. 整个分析的方法检出限(MDL)除醋酸可的松和醋酸氢化可的松为 $10\ \text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 外,其他均在 $0.10\ \text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $1.0\ \text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间. 应用此方法于北京地表水体 5 个样品,检测到 8 种糖皮质激素,浓度范围 $0.20 \sim 476\ \text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$,其中曲安西龙、曲安奈德、醋酸氢化可的松和丙酸氯倍他素在地表水中首次检出,证明了该方法的有效性.

关键词:地表水; 糖皮质激素; 超高效液相色谱串联质谱; 固相萃取; 内分泌干扰物质

中图分类号: X830.2 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2015)07-2719-08 DOI: 10.13227/j.hjks.2015.07.052

Simultaneous Analysis of 18 Glucocorticoids in Surface Water

GUO Wen-jing^{1,2,3}, CHANG Hong^{1,3*}, SUN De-zhi¹, WU Feng-chang³, YANG Hao²

(1. Beijing Key Laboratory for Source Control Technology of Water Pollution, College of Environmental Science and Engineering, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China; 2. School of Geography Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210046, China; 3. State Key Laboratory of Environmental Criteria and Risk Assessment, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China)

Abstract: A method of ultra-performance liquid chromatography tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS) combined with solid-phase extraction (SPE) has been developed for simultaneous analysis of 18 glucocorticoids in surface water. The analytes were first enriched and purified through a HLB cartridge, and eluted with acetonitrile/ethyl acetate (1:1, V/V), then detected by UPLC-MS/MS. The detection used gradient elution process with methanol and 0.1% formic acid/water (V/V) as the mobile phase to achieve baseline separations of these 18 analytes. The linear range was $1.0\sim1\,000\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. The method detection limits (MDLs) were $0.10\sim1.0\ \text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ except for cortisone acetate and cortisol acetate ($10\ \text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$) with overall mean recoveries of 65% - 108% in surface water. Application of this method for 5 surface waters from Beijing area showed that 8 glucocorticoids were detected with the concentration range of $0.20\sim476\ \text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$. Triamcinolone, triamcinolone acetonide, cortisol acetate and clobetasol propionate were detected for the first time in surface water samples, suggesting that this method is efficient for real sample analysis.

Key words: surface water; glucocorticoids; ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS); solid-phase extraction (SPE); endocrine disrupting chemicals (EDCs)

水环境中内分泌干扰物质的污染及其引起的生态健康效应^[1,2],特别是通过干扰性激素信号通道引起发育繁殖异常^[3-7],是过去 20 年国际上关注的热点问题. 随着研究的深入,科学家们发现一些具有激素活性的合成药物和个人护理品等进入环境水体同样可能会影响其他激素受体(如糖皮质激素受体)相关的生命/生理活动. 最新的研究结果显示糖皮质激素效应物质可能普遍存在于环境水体中,并且可能已经达到了对人类和水生生物造成负面影响水平^[8,9]. 然而,与雌激素等性激素的环境行为研究^[10-13]相比,糖皮质激素及其合成药物在环境水体中的浓度水平、来源分布和迁移转化等研究还非常有限,其中一个重要原因就是缺乏识别和定量检测复杂环境介质中该类物质的高灵敏分析方法.

糖皮质激素是一类重要的内分泌激素,几乎参与了人类和动物所有的生命活动^[14,15]. 鉴于其重要的生理功能,大量的糖皮质激素合成药物(30 种以上)被广泛应用于人类医疗和兽药使用^[16-21],而且由于极性较强和不易吸附于生物体的特点,糖皮质激素药物的 50% ~ 90% 很快随着尿液和粪便排出体外,进而通过各种途径进入环境,通常在 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 级别或者甚至更低的浓度水平. 由于糖皮质激素药物结构非常类似,其导致的毒性往往是其混合物共

收稿日期: 2014-11-10; 修订日期: 2015-02-05

基金项目: 国家自然科学基金项目(41322025,41130743); 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2012ZX07503003)

作者简介: 郭文景(1990~),男,硕士研究生,主要研究方向为环境痕量内分泌干扰物的检测和行为, E-mail: gwj1990@163.com

* 通讯联系人, E-mail: changh@bjfu.edu.cn

同作用的结果,所以尽可能多的展现这类污染物的环境含量组成特征非常必要,特别是一些生物效应强的药物化合物,即使环境浓度相对较低也可能对生物造成不容忽视的毒性效应。但是目前关于糖皮质激素的环境分析方法还主要集中于氢化可的松、可的松、泼尼松龙、泼尼松、地塞米松和甲泼尼龙等几种化合物^[22~27]。一些药效或激素效应更强的卤代药物化合物(如氟米松、曲安西龙、曲安奈德、倍氯米松、氟米龙和丙酸氯倍他索),以及一些更加常用的易转化的酯化前体药物(如醋酸氟氢可的松、醋酸可的松、醋酸氢化可的松和醋酸地塞米松)等更广泛的糖皮质激素很少包括在内。因此,本研究针对 18 种糖皮质激素物质,包括 6 种卤代药物和 4 种酯化前体药物,应用固相萃取技术结合超高效液相色谱串联质谱联用系统(ultra performance liquid chromatography-tandam mass spectrometry, UPLC-MS/MS),建立高灵敏同时分析方法,并应用于北京市地表水体,初步调查糖皮质激素的浓度水平及其组成特征,以期为后续的环境行为和风险评估研究奠定基础。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

ACQUITYTM 超高效液相色谱仪, Micromass-Quattro UltimaTM Pt 质谱仪(Waters 公司, 美国), MassLynx V4.1 软件; N-EVAPTM 116 氮吹仪(Organomation 公司, 美国), Oasis HLB 固相萃取柱, 玻璃纤维滤膜(GF/C, 1.2 μm 孔径, Whatman 公司, 英国); 甲醇、乙酸乙酯和乙腈(色谱纯, Dikmapure 公司), 甲酸和乙酸(纯度为 99%, Acros Organics 公司), 实验用水均为超纯水(电阻率 18.2 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$, Millipore 公司超纯水器制备)。

糖皮质激素标准样品: 醛固酮(aldosterone)、泼尼松(prednisone)、可的松(cortisone)、氢化可的松(cortisol)、泼尼松龙(prednisolone)、氟米松(flumethasone)、地塞米松(dexamethasone)、曲安西龙(triamcinolone)、醋酸氟氢可的松(fludrocortisone acetate)、曲安奈德(triamcinolone acetate)、甲泼尼龙(methylprednisolone)、倍氯米松(beclomethasone)、醋酸可的松(cortisone acetate)、醋酸氢化可的松(cortisol acetate)、氟米龙(fluorometholone)、醋酸地塞米松(dexamethasone acetate)、布地奈德(budesonide)、丙酸氯倍他索(clobetasol propionate)(所有标准品纯度均大于或

等于 98%, sigma 公司)。皮质醇激素同位素内标为 cortisol- d_4 , 来自于 C/D/N Isotopes(Montreal, 加拿大)。18 种糖皮质激素结构如图 1 所示。

糖皮质激素标准储备液及工作液的配制: 分别称取标准糖皮质激素样品各 10.0 mg 用甲醇溶解后转移至 10 mL 棕色容量瓶, 用甲醇定容后于 -20°C 下保存。待使用时, 用甲醇稀释上述标准储备液, 配制成不同浓度的标准液。

1.2 样品前处理

于 2014 年 8 月在北京地区采集 5 个地区地表水样品, 置于棕色玻璃瓶中运回实验室, 并在 6 h 内萃取富集。为避免固相萃取柱的堵塞, 1.5 L 水样首先经过玻璃纤维滤纸过滤, 之后添加最终浓度为 $100\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 过程内标(cortisol- d_4)。HLB 固相萃取柱依次用 6 mL 乙酸乙酯、6 mL 乙腈和 12 mL 超纯水活化, 水样以 $5\sim 10\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 的流速通过活化的 HLB 柱, 待水样全部通过固相萃取柱后, 用 10 mL 超纯水淋洗 SPE 柱, 并用氮气吹干以除尽柱内的水分。最后用 6 mL 乙酸乙酯/乙腈(1:1, 体积比)洗脱 HLB 柱, 收集洗脱液用微弱氮气吹干, 用 100 μL 甲醇重新溶解定容、待测。

1.3 色谱和质谱条件

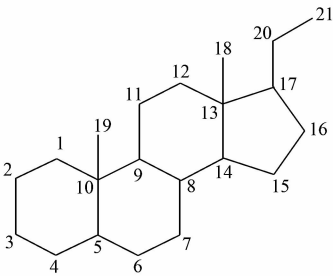
超高效液相色谱条件: 色谱柱: Waters ACQUITYTM BEH C18 柱(100 mm $\times$ 2.1 mm i. d., 1.7 μm , Waters 公司, 美国); 柱温: 40°C ; 样品温度: 4°C ; 进样体积: 3 μL 。流动相 A: 甲醇, 流动相 B: 含 0.1% (体积分数) 乙酸的水溶液, 洗脱程序如下: 0 ~ 6 min, A: 35% $\longrightarrow$ 45%; 6 ~ 12 min, A: 45% $\longrightarrow$ 80%; 12 ~ 15 min, A: 80% $\longrightarrow$ 95%; 15 ~ 15.1 min, A: 95% $\longrightarrow$ 35%。

质谱条件: 离子源为电喷雾电离采用 ESI(-) 模式, 毛细管电压: 3.00 kV, 射频透镜 1(RF lens 1) 电压: 27.0 V, 射频透镜 2(RF lens 2) 电压: 0.0 V, 离子源温度: 100°C , 脱溶剂温度: 450°C , 脱溶剂气流量: $600\text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$, 碰撞梯度: 2.0, 采用多选择反应监测转换模式(MRM)。18 种糖皮质激素的质谱分析参数如表 1 所示。

2 结果与讨论

2.1 UPLC-ESI-MS/MS 方法优化

由于糖皮质激素目标化合物种类较多, 且在环境中的浓度经常几个 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 甚至更低的水平, 最佳化 UPLC-ESI-MS/MS 方法、提高检测灵敏度和特异性对于这类目标化合物的环境识别显得尤为重



物质	1,2	6	9	11	16	17	18	21
醛固酮	—			—OH			—CH ₂ O	—OH
泼尼松	=			=O		—OH	—CH ₃	—OH
可的松	—			=O		—OH	—CH ₃	—OH
氢化可的松	—			—OH		—OH	—CH ₃	—OH
泼尼松龙	=			—OH		—OH	—CH ₃	—OH
氟米松	=	—F	—F	—OH	—CH ₃	—OH	—CH ₃	—OH
地塞米松	=		—F	—OH	—CH ₃	—OH	—CH ₃	—OH
曲安西龙	=		—F	—OH	—OH	—OH	—CH ₃	—OH
醋酸氢化可的松	—			—OH		—OH	—CH ₃	—OOCCH ₃
曲安奈德	=		—F	—OH	—O—C(CH ₃) ₂ —O—		—CH ₃	—OH
甲泼尼龙	=	—CH ₃		—OH		—OH	—CH ₃	—OH
倍氯米松	=		—Cl	—OH	—CH ₃	—OH	—CH ₃	—OH
醋酸可的松	—			—O		—OH	—CH ₃	—OOCCH ₃
醋酸氟氢可的松	—		—F	—OH		—OH	—CH ₃	—OOCCH ₃
氟米龙	=	—CH ₃	—F	—OH		—OH	—CH ₃	
醋酸地塞米松	=		—F	—OH	—CH ₃	—OH	—CH ₃	—OOCCH ₃
布地奈德	=			—OH	—O—CH(C ₃ H ₇)—O—		—CH ₃	—OH
丙酸氯倍他索	=		—F	—OH	—CH ₃	—OOCCH ₂ CH ₃	—CH ₃	—Cl

图 1 18 种目标糖皮质激素的化学结构

Fig. 1 Chemical structures of 18 target glucocorticoids

要. 对于 ESI-MS/MS,不同的离子化模式、流动相组成会促使目标化合物产生不同的分子离子峰及其信号响应情况. 本研究中,对比正、负离子模式下,甲醇/水、甲醇/0.1% 甲酸水和甲醇/0.1% 乙酸水不同流动相组成条件下分子离子峰的一级质谱全扫描结果,发现负离子模式下,甲醇/0.1% 乙酸水流动相条件下形成的目标激素乙酸加合物 $[M + CH_3COO]^-$ 响应信号最高,选择作为本研究的分子离子;添加甲酸的流动相也形成目标激素的甲酸加合物 $[M + HCOO]^-$,但是相应的响应信号比乙酸低 2~3 倍(如醋酸氟氢可的松添加甲酸情况下的信号强度只有后者的 33.58%);在正离子模式下,目标激素除了形成 $[M + H]^+$,由于 Na^+ 无处不在还产生了大量 $[M + Na]^+$ 竞争离子,大大降低了 $[M + H]^+$ 的响应信号^[28].

碰撞能量是影响目标物质分子离子产生碎片离子最重要的 MS/MS 参数. 在 2~18eV 碰撞能量范围内,本研究得出每个目标物质响应最高的两个碎

片离子,具体见表 1. 在 18 种目标物质中,泼尼松、可的松、氢化可的松、泼尼松龙、氟米松、地塞米松、曲安西龙、甲泼尼龙、倍氯米松这 9 种糖皮质激素响应最高的碎片离子是 $[M - H - CH_2O]^-$,其次是 $[M - H]^-$;这 2 个碎片离子是 $[M + CH_3COO]^-$ 在 C-17 位置上失去 CH_3COOH 、C-21 位置上失去 CH_2O 而形成. 对于 C-21 羟基取代位置被乙酸酯化的醋酸氟氢可的松、醋酸可的松、醋酸氢化可的松和醋酸地塞米松这 4 种糖皮质激素,响应最高的碎片离子都是 $[M - H]^-$,而用于辅助定性的碎片离子分别是 $[M - H - H_2O]^-$ 、 $[M - H - CH_2CO - H_2O]^-$ 、 $[M - H - CH_2CO - H_2O]^-$ 和 $[M - H - CH_2CO - CH_2O]^-$ (如图 2),主要由于基团脱水形成或者来自 C-21 位置的酯基断裂;尽管 4 种乙酸酯化糖皮质激素也形成 $[M - H - CH_2O]^-$,但是产生信号强度较弱,未被选作定性/定量离子. 醛固酮、氟米龙和丙酸氯倍他索 3 种糖皮质激素响应最高的 2 个碎片离子也都包括 $[M - H]^-$,醛固酮由

表 1 18 种糖皮质激素的质谱采集参数及其碎片离子类型¹⁾

Table 1 MS/MS operating parameters for 18 target glucocorticoids

目标物质	保留时间 /min	母离子(<i>m/z</i>)		子离子(<i>m/z</i>)		锥孔电压 /kV	碰撞能量 /eV
醛固酮	7.38	419.5	[M + CH ₃ COO] ⁻	359.3 ^a	[M - H] ⁻	50	18
				331.3	[M - H - CO] ⁻	55	18
泼尼松	8.14	417.6	[M + CH ₃ COO] ⁻	327.1 ^a	[M - H - CH ₂ O] ⁻	45	12
				357.4	[M - H] ⁻	45	6
可的松	8.45	419.5	[M + CH ₃ COO] ⁻	329.3 ^a	[M - H - CH ₂ O] ⁻	55	15
				359.3	[M - H] ⁻	50	8
氢化可的松	9.16	421.6	[M + CH ₃ COO] ⁻	331.3 ^a	[M - H - CH ₂ O] ⁻	55	14
				361.2	[M - H] ⁻	50	8
泼尼松龙	9.19	419.5	[M + CH ₃ COO] ⁻	329.3 ^a	[M - H - CH ₂ O] ⁻	55	15
				359.3	[M - H] ⁻	50	8
氟米松	10.07	469.6	[M + CH ₃ COO] ⁻	379.3 ^a	[M - H - CH ₂ O] ⁻	45	12
				409.3	[M - H] ⁻	45	10
地塞米松	10.38	451.4	[M + CH ₃ COO] ⁻	361.3 ^a	[M - H - CH ₂ O] ⁻	50	16
				391.2	[M - H] ⁻	50	12
曲安西龙	10.42	453.4	[M + CH ₃ COO] ⁻	363.3 ^a	[M - H - CH ₂ O] ⁻	40	10
				393.2	[M - H] ⁻	45	11
醋酸氟氢可的松	10.49	481.5	[M + CH ₃ COO] ⁻	421.3 ^a	[M - H] ⁻	45	9
				403.2	[M - H - H ₂ O] ⁻	55	9
曲安奈德	10.55	493.4	[M + CH ₃ COO] ⁻	375.2 ^a	[M - H - C ₂ H ₄ - CH ₂ O] ⁻	55	14
				357.1	[M - H - C ₂ H ₄ - CH ₂ O - H ₂ O] ⁻	40	16
甲泼尼龙	10.57	433.5	[M + CH ₃ COO] ⁻	343.2 ^a	[M - H - CH ₂ O] ⁻	50	12
				373.3	[M - H] ⁻	60	9
倍氯米松	10.57	467.5	[M + CH ₃ COO] ⁻	377.2 ^a	[M - H - CH ₂ O] ⁻	45	11
				407.2	[M - H] ⁻	45	10
醋酸可的松	10.60	461.5	[M + CH ₃ COO] ⁻	401.3 ^a	[M - H] ⁻	45	8
				341.2	[M - H - CH ₂ CO - H ₂ O] ⁻	45	16
醋酸氢化可的松	10.61	463.5	[M + CH ₃ COO] ⁻	403.3 ^a	[M - H] ⁻	45	8
				343.2	[M - H - CH ₂ CO - H ₂ O] ⁻	45	12
氟米龙	10.91	435.5	[M + CH ₃ COO] ⁻	355.3 ^a	[M - H - HF] ⁻	50	12
				375.3	[M - H] ⁻	50	12
醋酸地塞米松	11.50	493.5	[M + CH ₃ COO] ⁻	433.5 ^a	[M - H] ⁻	45	8
				361.3	[M - H - CH ₂ CO - CH ₂ O] ⁻	45	14
布地奈德	12.40	489.5	[M + CH ₃ COO] ⁻	357.2 ^a	[M - H - C ₃ H ₆ - CH ₂ O] ⁻	55	13
				339.2	[M - H - C ₃ H ₆ - CH ₂ O - H ₂ O] ⁻	45	13
丙酸氯倍他索	12.82	525.5	[M + CH ₃ COO] ⁻	465.2 ^a	[M - H] ⁻	40	10
				429.2	[M - H - HCl] ⁻	55	16

1) a 表示该碎片离子为定量离子

于 C-18 位置上失去 CO(相对分子质量 28),而后两种物质分别失去 HF(相对分子质量 20)和 HCl(相对分子质量 36)形成定量/定性离子. 对于曲安奈德和布地奈德,根据碎片离子扫描的结果,它们响应最高的碎片离子分别为 [M - H - C₂H₄ - CH₂O]⁻ 和 [M - H - C₃H₆ - CH₂O]⁻,主要来自于 C-16、C-17 位置上的 C₂H₄(相对分子质量 28)和 C₃H₆(相对分子质量 42)以及 C-21 位置上的 CH₂O(相对分子质量 30),辅助定性碎片离子则是继续失去 H₂O(相对分子质量 18)而形成的离子. 值得注意的是,不

同品牌的质谱、不同类型的离子源以及不同优化条件都可能导致同一目标物质的分子离子、定量/定性碎片离子结果不同. 如 Herrero 等^[28]运用 Agilent 公司生产的仪器在 ESI(-)模式下,得到曲安奈德的定量和定性碎片离子为 [M - H - HF]⁻ 和 [M - H - C₂H₆CO - HF - H₂O]⁻,与本研究中明显不同.

在确定每个目标物质的分子离子、定性/定量碎片离子之后,分别对各种 ESI-MS/MS 参数进行优化,提高分析的灵敏度,具体见表 1 及 1.3 节. 另外,流动相溶剂种类及其浓度比例对目标物质的电

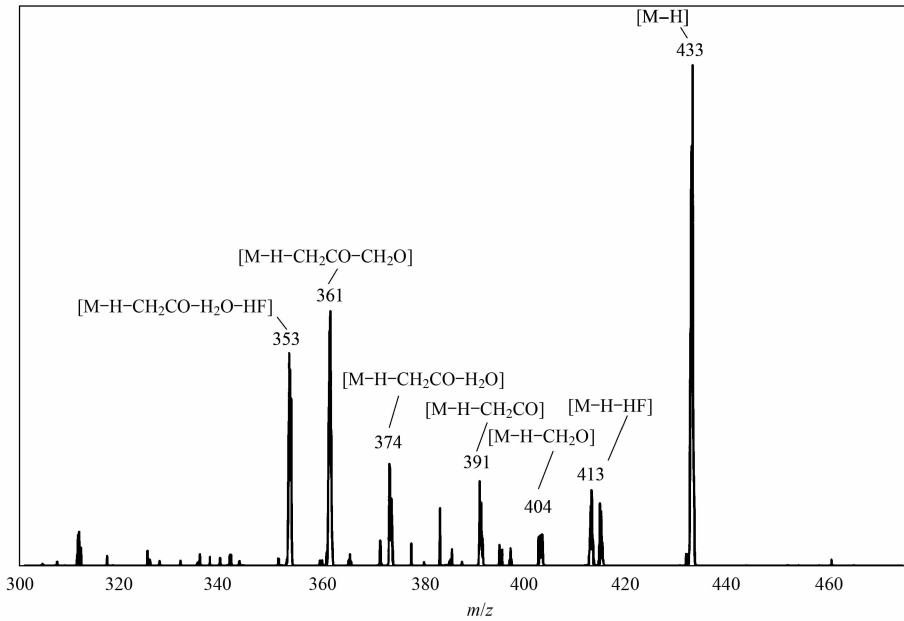


图 2 醋酸地塞米松在一定条件下形成的碎片离子的质谱图
Fig. 2 Mass spectrum of dexamethasone acetate

喷雾离子化效果和选择性也有重要影响。利用乙腈/0.1%乙酸水和甲醇/0.1%乙酸水分别对 18 种目标糖皮质激素物质进行梯度分离,由于乙腈相对于甲醇在反相 C18 色谱分离柱的洗脱能力更强,黏度小、柱压低,目标糖皮质激素在乙腈比例还比较低的情况下就被洗脱并 ESI-MS/MS 检测,导致目标物质灵敏度较甲醇为流动相溶剂低 2 ~ 3 倍(见图 3)。而且,尽管 MS/MS 在 MRM 模式下,根据每个目标物质各自不同的分子离子和定性/定量离子,即使在色谱没有有效分离的情况下也能特异检测分析,但是对于具有相同的分子离子和定性/定量离子的不同目标物质,比如本研究中的可的松和泼尼松龙,就需要色谱分离才能分别对其进行定量检测。一些研究已经证明,乙腈作为流动相溶剂在 C18 反相色

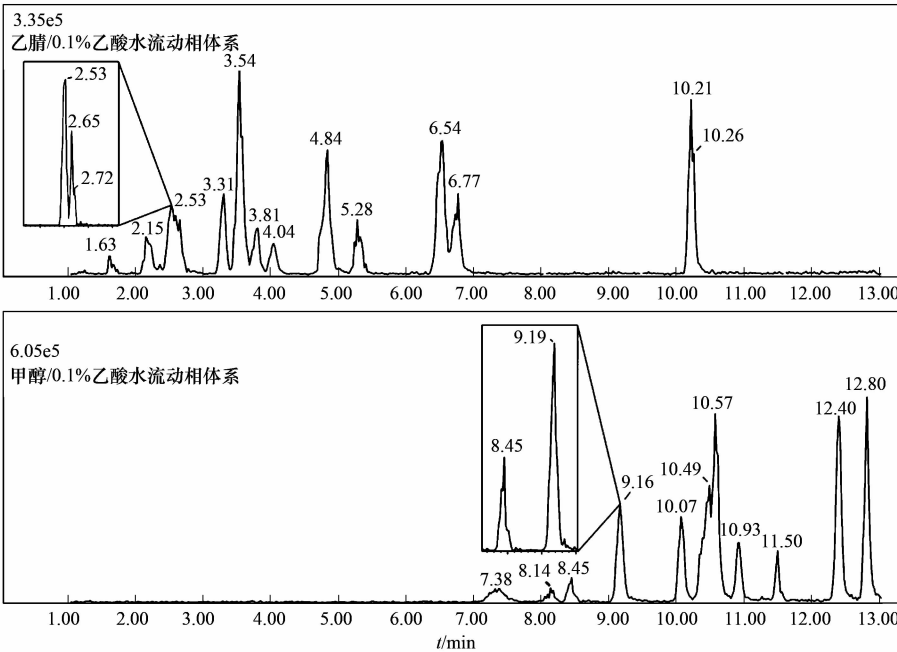


图 3 乙腈/0.1%乙酸水和甲醇/0.1%乙酸水流动相体系中 18 种糖皮质激素以及可的松和泼尼松龙分离效果的色谱图
Fig. 3 MRM chromatograms of 18 glucocorticoids and cortisone, prednisolone in acetonitrile-0.1% acetic acid/water and methanol-0.1% acetic acid/water

谱分离柱上很难将二者分离^[29], 本研究中尽管应用了超高效液相分离系统、1.7 μm 填料粒度高分离性能的色谱分离柱、较低的流速和梯度条件(见 1.3 节), 二者仍然没有达到基线分离, 甲醇则容易将二者有效分离(见图 3)。因此, 本研究中选择甲醇作为流动相中的有机溶剂。

18 种目标糖皮质激素都是氢化可的松的衍生物, 结构相近, 因此, 它们在色谱分离柱的保留行为也表现出典型的特征和规律(图 1 和表 1): 首先出峰的是醛固酮, 泼尼松, 可的松、泼尼松龙和氢化可的松 5 个目标物质, 保留时间 7.38 ~ 9.19 min, 这 5 个物质与氢化可的松类似, 具有共同的结构; 接着是氟米松、地塞米松、曲安西龙、醋酸氟氢可的松、曲安奈德、甲泼尼龙、倍氯米松、醋酸可的松、醋酸氢化可的松、氟米龙和醋酸地塞米松这 11 个目标物质(保留时间 10.07 ~ 11.50 min), 由于在 C-6、C-9 位置增加了甲基或在 C-21 位置连接了乙酸结构, 降低了极性, 增大了它们在色谱分离柱上的保留性能; 最后出峰的是布地奈德和丙酸氯倍他索 2 个目标物质, 由于在 C-16 和 C-17 位置连接了直链丁酮和丙酸结构, 显著降低了目标物质的极性, 增大了保留时间。关于 18 种目标物质的保留时间还可以再缩短, 不过鉴于有机溶剂比例增加越快可能导致在分析复杂环境样品时基质的抑制越强烈, 本研究建议尽量缓慢洗脱目标物质。

2.2 萃取条件的优化

鉴于糖皮质激素的环境浓度很低, 在 UPLC-MS/MS 检测分析前进行固相萃取富集和浓缩是必要的过程。糖皮质激素是一类不易离子化的化合物, 因此, 调节 pH 值不会对这类物质的萃取产生重要影响。本研究未调节水样 pH 值, 选用比较广泛使用的 Oasis HLB 固相萃取小柱萃取, 并考察了 4 种溶剂及其组合[甲醇、乙酸乙酯、乙腈及乙酸乙酯/乙腈(1:1, 体积比)]的洗脱能力。在回收率结果中, 除了乙酸乙酯对氟米松、曲安西龙和倍氯米松这 3 个目标物质的回收效果略差(低于 60%), 总的来说甲醇、乙腈及乙腈/乙酸乙酯混合溶剂的回收率都很高。从溶剂极性的角度讲, 这 3 种溶剂的极性依次降低, 洗脱下来的基质干扰物与之密切相关, 鉴于糖皮质激素是一类极性较强的化合物, 本研究选择乙腈/乙酸乙酯混合溶剂作为洗脱溶剂。另外仅从实际样品洗脱下来的溶剂颜色(甲醇洗脱液显示深黄色, 乙腈次之, 乙腈/乙酸乙酯混合溶剂颜色最浅)也表明, 甲醇溶剂可能洗脱出更多的基质干扰物, 乙腈/乙酸

乙酯混合溶剂作为洗脱溶剂更为合适。

2.3 分析方法的验证及实际样品分析

配置混合标样 1.0、5.0、10、50、100、500、1 000 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 共 7 个浓度水平, 所有目标糖皮质激素在此浓度范围内均具有良好的线性, 相关系数(R^2)均大于 0.999。为了进一步验证实际环境水样中 18 种糖皮质激素的回收率, 在 1.5 L 采自北京地表水体的样品($n=3$)中分别添加最终浓度为 10、50 和 200 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 的混合标样和 100 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 的过程内标 cortisol- d_4 , 按照优化后的条件进行前处理并进行测定, 所有目标物质的平均回收率在 65% 和 108% 之间, 相对标准偏差(RSD)小于 15%; 同时, 将此水样分别在处理完当天和第 2、5、7 d 进行检测分析, 每天平行进样 3 次, 所有目标物质的检测结果标准偏差均小于 10%。按出峰信噪比(S/N)为 3 所对应的浓度水平计算, 北京地表水体样品中 18 种目标物质的方法检出限(MDL)除醋酸可的松和醋酸氢化可的松(10 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)之外, 其他均在 0.10 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ (地塞米松)和 1.0 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ (曲安西龙)之间。

将建立的分析方法应用于 5 个采集自北京地区的地表水样品, 检测的结果见表 2。图 4 显示的是其中一个水样萃取液中检出的目标糖皮质激素的 MRM-LC-MS/MS 色谱图。在 18 种目标糖皮质激素中, 有 8 种(可的松、泼尼松龙、氢化可的松、地塞米松、曲安西龙、曲安奈德、醋酸氢化可的松和丙酸氯倍他索)被检出, 浓度水平在 0.20 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ (地塞米松)到 476 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ (醋酸氢化可的松)之间, 其中, 可的松、泼尼松龙、氢化可的松和地塞米松的环境报道相对较多, 本研究中检测到的浓度也与已有的报道类似, 在几个 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 或者稍低的水平^[12, 24]。值得注意的是, 本研究中第一次报道在地表水体中检出曲安西龙、曲安奈德、醋酸氢化可的松和丙酸氯倍他索, 而且它们的浓度甚至还会达到比较高的水平(醋酸氢化可的松: 476 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)。这一方面可能是由于糖皮质激素药物在不同国家和地区使用的种类和用量差异造成的; 另一方面, 一些外用的酯化糖皮质激素(如醋酸氢化可的松)脂溶性好、不易受酸影响, 在水环境中稳定性要比非酯化糖皮质激素稳定, 相对易于在环境中残留; 另外卤代糖皮质激素(如曲安西龙、曲安奈德和丙酸氯倍他索)的生物活性或者药性比其非卤代激素更强, 所以作为药物使用时用量要相对少, 但是由于卤代糖皮质激素环境稳定性增强, 它们在环境中也可能达到类似的浓度水平。

表 2 清河水体 18 种糖皮质激素的浓度水平/ $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$

Table 2 Concentrations of 18 glucocorticoids of Qing River in Beijing, China/ $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$

物质	样品 1	样品 2	样品 3	样品 4	样品 5
可的松	0.94	0.86	27	2.8	0.58
氢化可的松	0.29	0.46	13	n. d. ¹⁾	0.52
泼尼松龙	n. d.	n. d.	1.4	n. d.	n. d.
地塞米松	n. d.	n. d.	0.71	0.77	0.20
曲安西龙	n. d.	n. d.	57	15	2.5
曲安奈德	3.7	1.7	4.3	n. d.	0.89
醋酸氢化可的松	n. d.	n. d.	476	55	n. d.
丙酸氯倍他索	n. d.	0.25	n. d.	n. d.	n. d.

1) n. d. 表示未检出

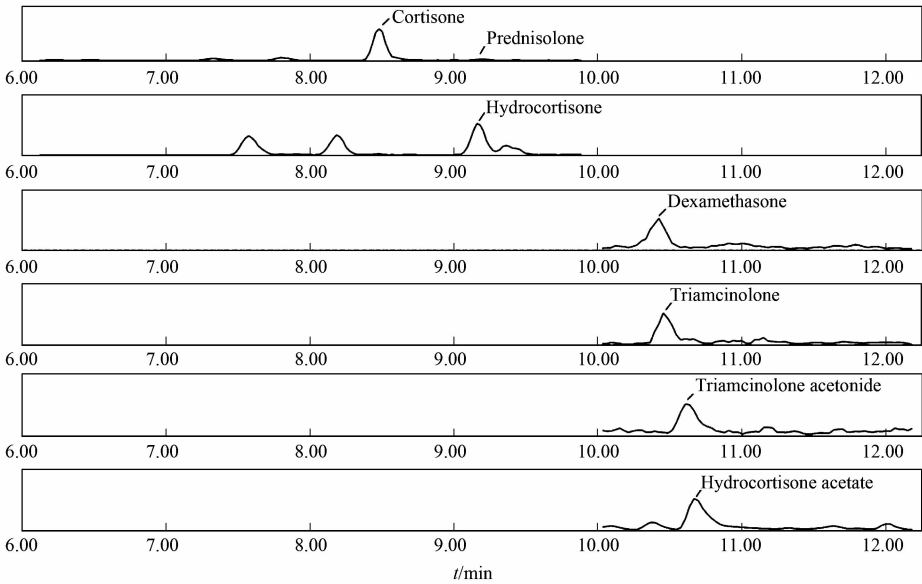


图 4 样品 3 萃取液中检出目标糖皮质激素的 MRM-LC-MS/MS 色谱图

Fig. 4 MRM-LC-MS/MS chromatograms of detected glucocorticoids in the extract of Sample 3

3 结论

本研究基于固相萃取技术结合超高效液相色谱串级质谱联用系统建立了同时检测地表水体中 18 种糖皮质激素的分析方法. 该方法的检出限除醋酸可的松和醋酸氢化可的松为 $10\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 外,其他均在 $0.10\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $1.0\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间. 对于实际的地表水样品,18 种糖皮质激素的平均回收率为 $65\% \sim 108\%$,经过对北京市地表水体的检测分析,在 5 个采样点中共检测出 8 种不同浓度糖皮质激素的存在,本研究为获得更多糖皮质激素污染物的实际环境数据提供了有效的检测方法,有助于糖皮质激素的环境行为和风险的研究.

参考文献：

[1] Silva C P, Otero M, Esteves V. Processes for the elimination of estrogenic steroid hormones from water: a review [J]. Environmental Pollution, 2012, **165**(6) : 38-58.

[2] Bastos Sales L, Kamstra J H, Cenijn P H, *et al.* Effects of endocrine disrupting chemicals on *in vitro* global DNA methylation and adipocyte differentiation[J]. Toxicology in Vitro, 2013, **27** (6) : 1634-1643.

[3] Combalbert S, Hernandez-Raquet G. Occurrence, fate, and biodegradation of estrogens in sewage and manure[J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2010, **86**(6) : 1671-1692.

[4] Racz L, Goel R K. Fate and removal of estrogens in municipal wastewater[J]. Journal of Environmental Monitoring, 2010, **12** (1) : 58-70.

[5] Knez J. Endocrine-disrupting chemicals and male reproductive health [J]. Reproductive BioMedicine Online, 2013, **26**(5) : 440-448.

[6] Mezcuca M, Martínez-Uroz M A, Gómez-Ramos M M, *et al.* Analysis of synthetic endocrine-disrupting chemicals in food: A review [J]. Talanta, 2012, **100**(20) : 90-106.

[7] Pelley J. Estrogen knocks out fish in whole-lake experiment [J]. Environmental Science &Technology, 2003, **37** (17) : 313A-314A.

- [8] Van Der Linden S C, Heringa M B, Man H-Y, *et al.* Detection of multiple hormonal activities in wastewater effluents and surface water, using a panel of steroid receptor CALUX bioassays [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, **42** (15) : 5814-5820.
- [9] Stavreva D A, George A A, Klausmeyer P, *et al.* Prevalent glucocorticoid and androgen activity in US water sources [J]. *Scientific Reports*, 2012, **2**(937) : 1-8.
- [10] Huang G Y, Ying G G, Liang Y Q, *et al.* Effects of steroid hormones on reproduction-and detoxification-related gene expression in adult male mosquitofish, *Gambusia affinis* [J]. *Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology & Pharmacology*, 2013, **158**(1) : 36-43.
- [11] Duong C N, Ra J S, Cho J, *et al.* Estrogenic chemicals and estrogenicity in river waters of South Korea and seven Asian countries [J]. *Chemosphere*, 2010, **78**(3) : 286-293.
- [12] Liu S, Ying G G, Zhao J L, *et al.* Trace analysis of 28 steroids in surface water, wastewater and sludge samples by rapid resolution liquid chromatography-electrospray ionization tandem mass spectrometry [J]. *Journal of Chromatography A*, 2011, **1218**(10) : 1367-1378.
- [13] Zhou Y Q, Zha J M, Wang Z J. Occurrence and fate of steroid estrogens in the largest wastewater treatment plant in Beijing, China [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2012, **184**(11) : 6799-6813.
- [14] Segal S K, Simon R, McFarlin S, *et al.* Glucocorticoids interact with noradrenergic activation at encoding to enhance long-term memory for emotional material in women [J]. *Neuroscience*, 2014, **277**(10) : 267-272.
- [15] Henneicke H, Gasparini S J, Brennan-Speranza T C, *et al.* Glucocorticoids and bone: local effects and systemic implications [J]. *Trends in Endocrinology & Metabolism*, 2014, **25** (4) : 197-211.
- [16] Baker M E. Evolution of adrenal and sex steroid action in vertebrates: a ligand - based mechanism for complexity [J]. *Bioessays*, 2003, **25**(4) : 396-400.
- [17] Durhan E J, Lambright C S, Makynen E A, *et al.* Identification of metabolites of trenbolone acetate in androgenic runoff from a beef feedlot [J]. *Environmental Health Perspectives*, 2006, **114** (S1) : 65-68.
- [18] Finsterwald C, Alberini C M. Stress and glucocorticoid receptor-dependent mechanisms in long-term memory: From adaptive responses to psychopathologies [J]. *Neurobiology of Learning and Memory*, 2014, **112**: 17-29.
- [19] Boardman C, Chachi L, Gavrila A, *et al.* Mechanisms of glucocorticoid action and insensitivity in airways disease [J]. *Pulmonary Pharmacology & Therapeutics*, 2014, **29** (2) : 129-143.
- [20] Tomlinson J W, Stewart P M. Modulation of glucocorticoid action and the treatment of type-2 diabetes [J]. *Best Practice & Research Clinical Endocrinology & Metabolism*, 2007, **21** (4) : 607-619.
- [21] Odermatt A, Gumy C, Atanasov A G, *et al.* Disruption of glucocorticoid action by environmental chemicals: Potential Mechanisms and Relevance [J]. *The Journal of Steroid Biochemistry and Molecular Biology*, 2006, **102** (1-5) : 222-231.
- [22] Schriks M, van der Linden S C, Stoks P G M, *et al.* Occurrence of glucocorticogenic activity in various surface waters in the Netherlands [J]. *Chemosphere*, 2013, **93**(2) : 450-454.
- [23] Navarro-Castilla Á, Barja I, Olea P P, *et al.* Are degraded habitats from agricultural crops associated with elevated faecal glucocorticoids in a wild population of common vole (*Microtus arvalis*) ? [J]. *Mammalian Biology-Zeitschrift für Säugetierkunde*, 2014, **79**(1) : 36-43.
- [24] Chang H, Hu J J, Shao B. Occurrence of natural and synthetic glucocorticoids in sewage treatment plants and receiving river waters [J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, **41** (10) : 3462-3468.
- [25] Kitaichi Y, Miyamoto A, Uchikura K. Determination of Selected Corticosteroids in Sewage-treatment-plant Samples by Liquid Chromatography-mass Spectrometry [J]. *Journal of Health Science*, 2010, **56**(5) : 547-556.
- [26] Píram A, Salvador A, Gauvrit J Y, *et al.* Development and optimisation of a single extraction procedure for the LC/MS/MS analysis of two pharmaceutical classes residues in sewage treatment plant [J]. *Talanta*, 2008, **74**(5) : 1463-1475.
- [27] 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.
- [28] Herrero P, Borrull F, Pocurull E, *et al.* Determination of glucocorticoids in sewage and river waters by ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Journal of Chromatography A*, 2012, **1224**: 19-26.
- [29] Malone E, Dowling G, Elliott C, *et al.* Development of a rapid, multi-class method for the confirmatory analysis of anti-inflammatory drugs in bovine milk using liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. *Journal of Chromatography A*, 2009, **1216**(46) : 8132-8140.

CONTENTS

Potential Source Contribution Analysis of the Particulate Matters in Shanghai During the Heavy Haze Episode in Eastern and Middle China in December, 2013	Li Li, CAI Jun-lin, ZHOU Min (2327)
Composition and Regional Characteristics of Atmosphere Aerosol and Its Water Soluble Ions over the Yangtze River Delta Region in a Winter Haze Period	WANG Man-ting, ZHU Bin, WANG Hong-lei, <i>et al.</i> (2337)
Chemical Species of PM _{2.5} in the Urban Area of Beijing	LIU Bao-xian, YANG Dong-yan, ZHANG Da-wei, <i>et al.</i> (2346)
Numerical Study on the Characteristics of Regional Transport of PM _{2.5} in Shandong Province During Spring in 2014	JIA Hai-ying, CHENG Nian-liang, HE You-jiang, <i>et al.</i> (2353)
Characteristics of Water-Soluble Inorganic Ions in PM _{2.5} Emitted from Coal-Fired Power Plants	MA Zi-zhen, LI Zhen, JIANG Jing-kun, <i>et al.</i> (2361)
Direct Observation on the Temporal and Spatial Patterns of the CO ₂ Concentration in the Atmospheric of Nanjing Urban Canyon in Summer	GAO Yun-qiu, LIU Shou-dong, HU Ning, <i>et al.</i> (2367)
Emission Factors of Vehicle Exhaust in Beijing	FAN Shou-bin, TIAN Ling-di, ZHANG Dong-xu, <i>et al.</i> (2374)
Adsorption Capacity of the Air Particulate Matter in Urban Landscape Plants in Different Polluted Regions of Beijing	ZHANG Wei-kang, WANG Bing, NIU Xiang (2381)
Major Air Pollutant Emissions of Coal-Fired Power Plant in Yangtze River Delta	DING Qing-qing, WEI Wei, SHEN Qun, <i>et al.</i> (2389)
Estimation of N ₂ O Emission from Anhui Croplands by Using a Regional Nitrogen Cycling Model IAP-N	HAN Yun-fang, HAN Sheng-hui, YAN Ping (2395)
Evaluation on the Impacts of Different Background Determination Methods on CO ₂ Sources and Sinks Estimation and Seasonal Variations	ZHANG Fang, ZHOU Ling-xi, WANG Yu-zhao (2405)
Measured and Predicted Aquatic Life Criteria and Risk Assessment of Chromium (VI) in Liaohe River	WANG Xiao-nan, YAN Zhen-guang, LIU Zheng-tao, <i>et al.</i> (2414)
Pollution and Potential Ecology Risk Evaluation of Heavy Metals in River Water, Top Sediments on Bed and Soils Along Banks of Bortala River, Northwest China	ZHANG Zhao-yong, Jilili Abuduwalili, JIANG Feng-qing (2422)
Influencing Factors for Hydrochemistry and $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ of Karst Springs	ZHAO Rui-yi, LÜ Xian-fu, LIU Zi-qi, <i>et al.</i> (2430)
Hydrochemical Characteristics and the Dissolved Inorganic Carbon Flux in Liuzhou Section of Liujiang Basin	YUAN Ya-qiong, HE Shi-yi, YU Shi, <i>et al.</i> (2437)
Characteristics of Total Nitrogen and Total Phosphorus Pollution and Eutrophication Assessment of Secondary River in Urban Chongqing	QING Xu-yao, REN Yu-fen, LÜ Zhi-qiang, <i>et al.</i> (2446)
Static Migration and Release of Dibutyl-Phthalate in the Fluctuating Zone of Three Gorges Reservoir	WANG Fa, WANG Qiang, MU Zhi-jian, <i>et al.</i> (2453)
Effect of Drought and Subsequent Re-wetting Cycles on Transferable Nitrogen and Its Form Distribution in the Sediment of Water Level Fluctuating Zone in the Tributary of Three Gorge Reservoir Areas	LIN Jun-jie, ZHANG Shuai, YANG Zhen-yu, <i>et al.</i> (2459)
Distribution of Chlorophyll-a and Eutrophication State in Tianchi Lake of Tianshan Mountains in Summer	WANG Bin, MA Jian, WANG Yin-ya, <i>et al.</i> (2465)
Vertical Distribution Characteristics and Analysis in Sediments of Xidaihai Lake	DUAN Mu-chun, XIAO Hai-feng, ZANG Shu-ying (2472)
Phytoplankton Community Structure and Water Quality Assessment in Jialing River After the Impoundment of Caojie Reservoir	YANG Min, ZHANG Sheng, LIU Shuo-ru (2480)
Analysis of Prokaryotic Community Structure in River Waters of the Ningbo Sanjiang Mouth	HU An-yi, LI Jiang-wei, YANG Xiao-yong, <i>et al.</i> (2487)
Effects of Perfluoroalkyl Substances on the Microbial Community Structure in Surface Sediments of Typical River, China	SUN Ya-jun, WANG Tie-yu, PENG Xia-wei, <i>et al.</i> (2496)
Coupling Effects of Decomposed <i>Potamogeton crispus</i> and Growing <i>Ceratophyllum demersum</i> on Water Quality and Plant Growth	MA Yue, WANG Guo-xiang, CAO Xun, <i>et al.</i> (2504)
Bioretention Media Screening for the Removal of Phosphorus in Urban Stormwater	LI Li-qing, GONG Yan-fang, YAN Zi-qin, <i>et al.</i> (2511)
Treatment of Urban Runoff Pollutants by a Multilayer Biofiltration System	WANG Xiao-lu, ZUO Jian-e, GAN Li-li, <i>et al.</i> (2518)
Effect of Three Typical Disinfection Byproducts on Bacterial Antibiotic Resistance	LÜ Lu, ZHANG Meng-lu, WANG Chun-ming, <i>et al.</i> (2525)
Laboratory Investigation of DNAPL Migration Behavior and Distribution at Varying Flow Velocities Based on Light Transmission Method	GAO Yan-wei, ZHENG Fei, SHI Xiao-qing, <i>et al.</i> (2532)
Comparative Study of Benzotriazole Electrochemical Oxidation at Boron-doped Diamond and PbO ₂ Anodes	WU Juan-li, ZHANG Jia-wei, WANG Ting, <i>et al.</i> (2540)
Sorption of <i>o</i> -Phthalate onto Calcite in Open-System	LI Zhen-xuan, HUANG Li-dong, CHEN Yan-fang, <i>et al.</i> (2547)
Adsorption Behaviors of Lead on Multi-Walled Carbon Nanotube-Hydroxyapatite Composites	ZHANG Jin-li, LI Yu (2554)
Synthesis and Study on Adsorption Property of Congo Red Molecularly Imprinted Polymer Nanospheres	CHANG Zi-qiang, CHEN Fu-bin, ZHANG Yu, <i>et al.</i> (2564)
Simultaneous Removal of Cd(II) and Phenol by Titanium Dioxide-Titanate Nanotubes Composite Nanomaterial Synthesized Through Alkaline-Acid Hydrothermal Method	LEI Li, JIN Yin-jia, WANG Ting, <i>et al.</i> (2573)
Immobilization of Estrogen-degrading Bacteria to Remove the 17 β -estradiol and Diethylstilbestrol from Polluted Water and Cow Dung	LI Xin, LING Wan-ting, LIU Jing-xian, <i>et al.</i> (2581)
Optoelectronic PCB Wastewater Treatment by Partial Nitrification-ANAMMOX Integrative Reactor	YUAN Yan, LI Xiang, ZHOU Cheng, <i>et al.</i> (2591)
Treatment of Petrochemical Treatment Plant Secondary Effluent by Fenton Oxidation	WANG Yi, WU Chang-yong, ZHOU Yue-xi, <i>et al.</i> (2597)
Comprehensive Toxicity Evaluation and Toxicity Identification Used in Tannery and Textile Wastewaters	HUANG Li, CHEN Wen-yan, WAN Yu-shan, <i>et al.</i> (2604)
Carbon/nitrogen Removal and Bacterial Community Structure Change in an A/O Activated Sludge System Under Different Dissolved Oxygen Conditions	CHEN Yan, LIU Guo-hua, FAN Qiang, <i>et al.</i> (2610)
ORP in the Main Anoxic Stage as the Control Parameter for Nitrogen and Phosphorus Removal in the Single Sludge System with a Continuous Flow	WANG Xiao-ling, SONG Tie-hong, YIN Bao-yong, <i>et al.</i> (2617)
Cultivation of Aerobic Granular Sludge with Real Low Concentration Domestic Wastewater and Its Denitrification Performances Under the Continuous Flow	YAO Li, XIN Xin, LU Hang, <i>et al.</i> (2626)
Heavy Metal Contamination in Farmland Soils at an E-waste Disassembling Site in Qingyuan, Guangdong, South China	ZHANG Jin-lian, DING Jiang-feng, LU Gui-ning, <i>et al.</i> (2633)
Residues and Spatial Distribution Characteristics of Organochlorine Pesticides DDTs in Soil of Linyi City, Shandong Province	YU Chao, WANG Zeng-hui, WANG Hong-jin, <i>et al.</i> (2641)
Assessment of Soil Fluorine Pollution in Jinhua Fluorite Ore Areas	YE Qun-feng, ZHOU Xiao-ling (2648)
Response of Straw and Straw Biochar Returning to Soil Carbon Budget and Its Mechanism	HOU Ya-hong, WANG Lei, FU Xiao-hua, <i>et al.</i> (2655)
Changes of Soil Organic Carbon and Its Influencing Factors of Apple Orchards and Black Locusts in the Small Watershed of Loess Plateau, China	LI Ru-jian, WANG Rui, LI Na-na, <i>et al.</i> (2662)
Impacts of Land Use Changes on Soil Light Fraction and Particulate Organic Carbon and Nitrogen in Jinyun Mountain	LEI Li-guo, JIANG Chang-sheng, HAO Qing-ju (2669)
Soil Enzyme Activities and Their Relationships to Environmental Factors in a Typical Oasis in the Upper Reaches of the Tarim River	ZHU Mei-ling, GONG Lu, ZHANG Long-long (2678)
Effects of Different Residue Part Inputs of Corn Straws on CO ₂ Efflux and Microbial Biomass in Clay Loam and Sandy Loam Black Soils	LIU Si-yi, LIANG Ai-zhen, YANG Xue-ming, <i>et al.</i> (2686)
Isolation, Identification of a <i>p</i> - <i>tert</i> -Butylcatechol-Degrading Strains and Optimization for Its Degradation by Response Surface Methodology	HE Qiang-li, LIU Wen-bin, YANG Hai-jun, <i>et al.</i> (2695)
Isolation, Identification and Characteristic Analysis of an Oil-producing <i>Chlorella</i> sp. Tolerant to High-strength Anaerobic Digestion Effluent	YANG Chuang, WANG Wen-guo, MA Dan-wei, <i>et al.</i> (2707)
Coupled Cytotoxicity of C ₆₀ Nano-Crystal Particle with Cu ²⁺ to the Mouse Peritoneal Microphage RAW 264. 7	YU Ye, BIAN Wei-lin, ZHANG Hui-min, <i>et al.</i> (2713)
Simultaneous Analysis of 18 Glucocorticoids in Surface Water	GUO Wen-jing, CHANG Hong, SUN De-zhi, <i>et al.</i> (2719)

《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 刘 毅 汤鸿霄 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)

2015 年 7 月 15 日 第 36 卷 第 7 期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 36 No. 7 Jul. 15, 2015

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. sciencecp. com	Distributed	by	Science Press Tel: 010-64017032 E-mail : journal@ mail. sciencecp. 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 国内邮发代号 : 2-821
CN 11-1895/X

国 内 定 价 : 120.00 元 国外发行代号 : M 205

国 内 外 公 开 发 行