

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第36卷 第10期

Vol.36 No.10

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

基于细颗粒物来源追踪技术的2013年12月上海市严重污染过程中PM _{2.5} 的源贡献分析·····	李莉, 安静宇, 严茹莎 (3543)
华北地区乡村站点(曲周)夏季PM _{2.5} 中二次无机组分的生成机制与来源解析·····	陈仕意, 曾立民, 董华斌, 朱彤 (3554)
成都市大气PM _{2.5} 中有机磷阻燃剂的污染水平及来源·····	印红玲, 李世平, 叶芝祥, 杨迎春, 梁金凤, 游俊杰 (3566)
不同生物质燃烧排放多环芳烃及糖醇类化合物的模拟研究·····	黄帅, 黄欣怡, 吴水平, 胡清华, 陈晓秋 (3573)
北京地区大气消光特征及参数化研究·····	陈一娜, 赵普生, 何迪, 董璠, 赵秀娟, 张小玲 (3582)
光助芬顿反应催化降解气体中甲苯·····	郑思灿, 陈天虎, 刘海波, 邹雪华, 朱承驻, 陈冬 (3590)
遗体火化二噁英类排放水平及影响因素·····	尹文华, 于晓巍, 韩静磊, 冯桂贤, 付建平, 杨艳艳, 鞠勇明, 张素坤 (3596)
我国餐厨废物生化处理设施恶臭排放特征分析·····	张妍, 王元刚, 卢志强, 韩萌, 商彬彬, 曹阳, 张君 (3603)
太湖湖表反照率时空特征及影响因子·····	曹畅, 李旭辉, 张弥, 刘寿东, 肖薇, 肖启涛, 徐家平 (3611)
基于GOCI影像的太湖水体漫衰减系数遥感反演·····	王珊珊, 李云梅, 王桥, 吕恒 (3620)
河口盐度梯度下短叶茳苳沼泽湿地土壤间隙水溶解性甲烷时空特征·····	杨平, 张子川, 杜威宁, 黄佳芳, 全川 (3633)
石家庄市土壤水分运移的稳定同位素特征分析·····	陈同同, 陈辉, 韩璐, 邢星, 付阳阳 (3641)
长寿湖水库垂直剖面不同形态汞的季节变化特征及其影响因素·····	白薇扬, 张成, 唐振亚, 赵铮, 王定勇 (3649)
三峡库区消落带4种典型植物根际土壤养分与氮素赋存形态·····	王晓峰, 袁兴中, 刘红, 张磊, 尉建军, 岳俊生 (3662)
湖泊水-沉积物界面DIC和DOC交换通量及耦合关系·····	王伟颖, 吕昌伟, 何江, 左乐, 颜道浩 (3674)
水体扰动条件下物质在沉积介质中的迁移·····	李邵龙, 陈道毅 (3683)
城市道路径流的排污特征·····	武俊良, 任玉芬, 王雪梅, 王效科, 陈利顶, 刘刚才 (3691)
杭州市余杭区典型农村暴雨径流污染特征·····	段圣辉, 赵钰, 单保庆, 唐文忠, 张文强, 张淑珍, 郎超 (3697)
海水淡化超滤-反渗透工艺沿程溴代消毒副产物变化规律·····	杨哲, 孙迎雪, 石娜, 胡洪管 (3706)
天然有机物和电解质对水中C ₆₀ 凝聚行为的影响·····	方华, 荆洁, 于江华, 王钰葶 (3715)
铅改性高岭土原位改良技术控制重污染河道底泥磷释放效果·····	王虹, 林建伟, 詹艳慧, 章喆, 王笛入 (3720)
污水管网中无机氮类营养盐变迁规律·····	金鹏康, 焦丁, 任武昂 (3730)
微好氧水解酸化在石化废水预处理中的应用研究·····	朱晨, 吴昌永, 周岳溪, 伏小勇, 陈学民, 邱延波, 吴晓峰 (3738)
倒置A ² /O-MBR组合工艺处理生活污水效能及膜污染特性·····	王旭东, 马亚斌, 王磊, 杨怡婷, 黄丹曦, 夏四清 (3743)
高氨氮对具有回流的PN-ANAMMOX串联工艺的脱氮影响·····	李祥, 崔剑虹, 袁砚, 黄勇, 袁怡, 刘忻 (3749)
苯甲酸盐厌氧驯化体系中三氯乙烯的还原脱氯特性·····	李姜维, 杨晓永, 胡安谊, 于昌平 (3756)
驯化污泥厌氧还原脱氯促进2,4,6-三氯酚矿化及胞外呼吸脱氯途径·····	宋佳秀, 李玲, 盛凡凡, 郭翠香, 张永明, 李祖元, 王天丽 (3764)
苯酚对厌氧氨氧化污泥脱氮效能长短期影响·····	杨朋兵, 李祥, 黄勇, 朱亮, 崔剑虹, 徐彬彬 (3771)
连续流好氧颗粒污泥系统处理低COD/N实际生活污水的工艺优化·····	鲁磊, 信欣, 鲁航, 朱辽东, 谢思建, 武勇 (3778)
FNA对好氧吸磷的长期抑制及污泥吸磷方式转化·····	马娟, 李璐, 俞小军, 孙雷军, 孙洪伟, 陈永志 (3786)
污水处理厂不同工艺的污泥脱水效能分析及其影响因素研究·····	刘吉宝, 李亚明, 吕鑑, 魏源送, 杨敏, 郁达伟 (3794)
残留过氧化氢对微波-过氧化氢-碱预处理后污泥水解酸化的影响·····	贾瑞来, 刘吉宝, 魏源送, 才兴 (3801)
大围山典型森林土壤有机氮垂直分布特征·····	丁咸庆, 马慧静, 朱晓龙, 陈珊, 侯红波, 彭佩钦 (3809)
缙云山不同土地利用方式对土壤活性有机碳、氮组分的影响·····	祁心, 江长胜, 郝庆菊, 李鉴霖 (3816)
三峡库区典型退耕还林模式土壤养分流失控制·····	吴东, 黄志霖, 肖文发, 曾立雄 (3825)
坡位与土层对喀斯特原生林土壤微生物生物量与丰度的影响·····	冯书珍, 苏以荣, 张伟, 陈香碧, 何寻阳 (3832)
不同种植方式对亚热带红壤微生物多样性的影响·····	沈冰洁, 祝贞科, 袁红朝, 葛体达, 王久荣, 陈明利, 吴晓英, 吴金水 (3839)
有色冶金区土壤-玉米系统汞累积及健康风险·····	纪小凤, 郑娜, 王洋, 刘强, 张静静 (3845)
改良剂对4种木本植物的铅锌耐性、亚细胞分布和化学形态的影响·····	陈永华, 张富运, 吴晓英, 梁希, 袁斯文 (3852)
菹草乙酸酯组分抑菌活性物质的分离纯化和鉴定·····	孙颖颖, 苏振霞, 浦寅芳, 肖辉, 王长海 (3860)
血吸虫病疫区水生生物体内氯苯化合物的污染特征与潜在风险·····	李昆, 赵高峰, 周怀东, 赵健, 张盼伟, 刘巧娜, 王兴勋, 刘晓茹 (3866)
生物传感细胞ADP1_pWHLux在水环境急性毒性检测中的应用·····	唐慧, 宋一之, 姜博, 陈光玉, 贾建丽, 张旭, 李广贺 (3872)
虹鳟鱼鳃及肝脏多种CYP1基因表达模式作为生物标志物监测海河水污染状况·····	高锴, 闫佩, 檀翠玲, 罗彦鹤, 孙静, Maria E. Jönsson, Ingvar Brandt, 唐运平 (3878)
纳米氧化锌对斑马鱼肝脏的毒性效应·····	刘林, 赵群芬, 金凯星, 朱帅旗, 王小飞, 吕佳昀 (3884)
黄连根茎浸提物对隆线蚤的急性毒性作用·····	陈亚楠, 袁玲 (3892)
发酵稻壳对亚铁离子和硫离子的吸附-解吸附特性·····	谢晓梅, 廖敏, 华嘉媛, 陈娜, 张楠, 徐培智, 解开治, 徐昌旭, 刘光荣 (3896)
搅拌棒吸附萃取-气相色谱-质谱联用测定海水中邻苯二甲酸酯·····	高晨晨, 李锋民, 卢伦, 孙玥 (3906)
COD组分分析的实验条件及结果可靠性分析·····	李志华, 张银, 韩杏, 余科, 李汝佳 (3913)
养猪废水和污泥中11种兽用抗生素的同时分析技术及其在生物降解过程的应用·····	丁佳丽, 刘锐, 郑炜, 余卫娟, 叶朝霞, 陈吕军, 张永明 (3918)
土壤微生物产电技术及其潜在应用研究进展·····	邓欢, 薛洪婧, 姜允斌, 钟文辉 (3926)
《环境科学》征订启事 (3553)	
《环境科学》征稿简则 (3589)	
信息 (3705, 3755, 3763, 3800)	

搅拌棒吸附萃取-气相色谱-质谱联用测定海水中邻苯二甲酸酯

高晨晨, 李锋民*, 卢伦, 孙玥

(中国海洋大学环境科学与工程学院, 海洋环境与生态教育部重点实验室, 青岛 266100)

摘要: 为了测定海水中痕量邻苯二甲酸酯, 构建并优化了搅拌棒吸附萃取-气相色谱-质谱联用方法. 选取邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸丁基苯基酯、邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯和邻苯二甲酸二辛酯这6种邻苯二甲酸酯作为研究对象, 优化了萃取时间和解析时间等5种因素, 通过回收率和相对标准偏差等对SBSE-GC-MS方法进行验证. 结果表明, 最佳萃取时间为2 h, 最佳甲醇添加量为10%, 最佳氯化钠添加量为5%, 最佳解析时间为50 min, 最佳解析溶剂为甲醇: 乙腈=4:1(体积比). 6种邻苯二甲酸酯的峰面积和质量浓度线性对应关系良好, 相关性系数均大于0.997, 检出限在0.25~174.42 ng·L⁻¹之间, 不同质量浓度的回收率均在56.97%~124.22%之间, 相对标准偏差在0.41%~14.39%之间. 在建立方法的基础上, 测定了胶州湾主要河流入海口的样品, 结果表明所有采样点均检出邻苯二甲酸酯, 邻苯二甲酸二乙酯检出率为100%, 质量浓度较大的污染物为邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸丁基苯基酯、邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯和邻苯二甲酸二辛酯.

关键词: 搅拌棒吸附萃取; 邻苯二甲酸酯; 气质联用; 海水; 痕量; 胶州湾

中图分类号: X830.2 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2015)10-3906-07 DOI: 10.13227/j. hjkx. 2015. 10. 047

Application of Stir Bar Sorptive Extraction and Gas Chromatograph Mass Spectrometer to the Phthalic Acid Esters Analysis in Seawater

GAO Chen-chen, LI Feng-min*, LU Lun, SUN Yue

(Key Laboratory of Marine Environment and Ecology, Ministry of Education, College of Environmental Science and Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China)

Abstract: For the determination of trace amounts of phthalic acid esters (PAEs) in complex seawater matrix, a stir bar sorptive extraction gas chromatography mass spectrometry (SBSE-GC-MS) method was established. Dimethyl phthalate (DMP), diethyl phthalate (DEP), dibutyl phthalate (DBP), butyl benzyl phthalate (BBP), dibutyl phthalate (2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) and dioctyl phthalate (DOP) were selected as study objects. The effects of extraction time, amount of methanol, amount of sodium chloride, desorption time and desorption solvent were optimized. The method of SBSE-GC-MS was validated through recoveries and relative standard deviation. The optimal extraction time was 2 h. The optimal methanol content was 10%. The optimal sodium chloride content was 5%. The optimal desorption time was 50 min. The optimal desorption solvent was the mixture of methanol to acetonitrile (4:1, volume: volume). The linear relationship between the peak area and the concentration of PAEs was relevant. The correlation coefficients were greater than 0.997. The detection limits were between 0.25 and 174.42 ng·L⁻¹. The recoveries of different concentrations were between 56.97% and 124.22%. The relative standard deviations were between 0.41% and 14.39%. On the basis of the method, several estuaries water sample of Jiaozhou Bay were detected. DEP was detected in all samples, and the concentration of BBP, DEHP and DOP were much higher than the rest.

Key words: stir bar sorptive extraction (SBSE); phthalic acid esters (PAEs); gas chromatograph mass spectrometer (GC-MS); sea water; trace amount; Jiaozhou Bay

邻苯二甲酸酯(phthalate esters, PAEs), 又称为酞酸酯, 是一类人工合成的有机物. PAEs 主要作为改性添加剂添加在塑料中, 以增加塑料制品的延展性和柔韧性^[1], 也可用于油漆、黏合剂、农药、涂料、化妆品、香料和润滑剂的生产^[2]. PAEs 在使用过程中, 没有与塑料等材料形成稳定的化学键, 而是以氢键和范德华力相互结合. 随着时间的推移和外界环境的改变, 容易从塑料制品中迁出, 进入环境中^[3]. 随着 PAEs 的大量使用, 大气和悬浮颗粒

物^[4]、河水^[5~8]、饮用水^[9]、酒水^[10,11]、蔬菜^[12]、沉积物^[6,7,13]、生物样品^[14]、食物^[15]、药品^[16,17]、化妆品^[18]和污泥^[19]等环境样品中大量检出 PAEs.

收稿日期: 2015-03-09; 修订日期: 2015-05-20

基金项目: 国家自然科学基金项目(51378480); 国家重点基础研究发展规划(973)项目(2015CB453301); 国家自然科学基金委员会-山东省人民政府联合资助海洋科学研究中心项目(U1406403); 海洋公益性行业科研专项(201305003)

作者简介: 高晨晨(1990~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为环境生态学, E-mail: gaoccc1990@126.com

* 通讯联系人, E-mail: lifengmin@ouc.edu.cn

PAEs 是一种类雌性激素性质的内分泌干扰物, 严重威胁着人类的健康。因此中国环境保护局将邻苯二甲酸二甲酯(dimethyl phthalate, DMP)、邻苯二甲酸二丁酯(dibutyl phthalate, DBP)和邻苯二甲酸二辛酯(dioctyl phthalate, DOP)列入了优先控制污染物名单^[20], 并规定集中式生活饮用水地表水源地 DBP 和邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯[dibutyl phthalate (2-ethylhexyl) phthalate, DEHP]的标准限值分别是 $3 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $8 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。欧洲将邻苯二甲酸丁基苄基酯(butyl benzyl phthalate, BBP)和 DEHP 列入了内分泌干扰物名单。

国内外已开发出淡水水体^[9]、气体^[21,22]、固体^[23,24]等样品中 PAEs 的检测方法, 鲜有关于海水中 PAEs 检测方法报道。海水的成分复杂, 干扰多, PAEs 含量较少, 检测比较困难。需要在检测前对样品进行富集和净化。常用的富集净化技术有固相萃取^[25]和固相微萃取^[26]。但是固相萃取操作复杂, 容易引起二次污染; 固相微萃取装置中萃取头上覆盖的涂层体积一般少于 $5 \mu\text{L}$, 限制了对样品中目标物质的萃取量。为了进一步提高对样品的萃取量, 减少基质的干扰, 提高方法的灵敏度, 降低检出限, 采用搅拌棒吸附萃取(stir bar sorptive extraction, SBSE), 这一技术是将体积为 $50 \sim 300 \mu\text{L}$ 的聚二甲基硅氧烷(PDMS)覆盖在包有不锈钢的玻璃衬管上, 顶空或直接没入水样以萃取目标物^[27]。SBSE 大大简化了操作步骤, 提高了对目标物质的萃取量。气相色谱-质谱联用(gas chromatography mass spectrometry, GC-MS)能进行准确的定性和定量, 并能提高分析的选择性和灵敏度, 满足了 PAEs 检测要求。

本研究针对海水成分复杂, 难以萃取邻苯二甲酸酯的问题, 构建并优化搅拌棒吸附萃取-气相色谱-质谱联用(SBSE-GC-MS)方法, 检测分析海水中 DMP、DEP(diethyl phthalate)、DBP、BBP、DEHP 和 DOP 这 6 种 PAEs, 以期对海洋污染监测和控制提供技术支持。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

安捷伦 7890-5975c 气相色谱-质谱联用仪(安捷伦, 美国); 安捷伦 HB-5MS 毛细管柱色谱柱($30 \text{ m} \times 0.25 \mu\text{m} \times 0.25 \mu\text{m}$); 吸附磁力搅拌棒, 吸附涂层厚度 1 mm , 搅拌棒长度 10 mm ; 磁力搅拌器 RO10(IKA, 德国); 超声波清洗器 KQ-3000B(昆山

舒美, 江苏)。

DMP、DEP、DBP、DEHP、BBP、DOP 和内标物苯甲酸苄酯(benzyl benzenecarboxylate, BBZ)标准品(Dr. Ehrenstorfer, 德国); 乙腈、二氯甲烷、丙酮(科密欧, 天津)、甲醇(Sigma-Aldrich, 意大利)、正己烷(百灵威, 北京), 均为色谱级; 氯化钠(国药, 上海)。

1.2 标准溶液的配制

内标溶液: 用甲醇配置一定质量浓度的 BBZ 储备液, 避光保存。使用时使样品中 BBZ 的质量浓度均为 $10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

标准工作溶液: 分别称取上述 PAEs 标准品, 溶于甲醇中, 制成 $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的标准储备液, -20°C 冰箱避光保存。使用时, 用甲醇稀释至需要的质量浓度。

样品采集: 用铁桶采集水样后移入棕色的玻璃瓶中 4°C 保存, 一周内完成前处理。海水样品使用前, 用 $0.45 \mu\text{m}$ 的 GF/F 玻璃纤维膜萃取。

1.3 实验方法

移取 30 mL 水样于带盖玻璃瓶中, 加入定量的甲醇, 放入搅拌棒和氯化钠。置于磁力搅拌器上, 在室温下以 $360 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 搅拌一定的时间后, 取出并清洗搅拌棒。将搅拌棒放入 1.5 mL 的玻璃瓶中, 加入定量的解析溶剂, 超声解析, 解析溶液供 GC-MS 分析。

1.4 研究方法

研究了不同的萃取时间(1 、 2 、 3 、 4 h)、甲醇添加量(0 、 5% 、 10%)和氯化钠添加量(0 、 5% 、 10%)对萃取效果的影响, 并研究了不同的解析时间(20 、 30 、 40 、 50 min)和不同的解析溶剂(甲醇和乙腈混合溶液, 其中甲醇所占的体积分数分别为 100% 、 80% 和 60%)对解析效果的影响。分析不同质量浓度样品间的相关性系数和线性范围, 计算出方法的检出限、定量限、准确度和精确度, 最后将优化的方法检测实际样品。

1.5 色谱与质谱条件

程序升温: 起始温度 70°C , 保持 2 min ; 以 $25^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率升至 150°C ; 以 $60^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率升至 225°C ; 以 $8^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率升至 280°C , 保持 10 min 。载气为氦气, 纯度 $\geq 99.999\%$, 流速为 $1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 。传输线温度为 280°C , 离子源温度为 230°C , 进样口温度为 300°C 。不分流进样, 进样量 $1 \mu\text{L}$, 选择离子模式(SIM)下扫描。

1.6 质量控制和质量保证

为减少对实验结果的干扰, 实验过程中全部使

用玻璃器皿. 玻璃器皿需在配置的洗液中浸泡 12 h, 然后用自来水洗净, 超纯水冲洗, 放置在 450℃ 的烘箱中灼烧 5 h. 使用前, 依次用丙酮、二氯甲烷和正己烷润洗. 实验过程中, 需要做空白实验以保证实验的准确性, 每组实验设 3 个平行. 采用线性范围、相对标准偏差、检出限、准确度、精确度评价方法. 采用 Spss statistics 17.0 和 Origin 8.5 对实验数据进行处理、分析.

2 结果与讨论

2.1 萃取时间对萃取效果的影响

萃取时间是影响目标物质在水样和涂层中分布的一个重要的因素. 为了保持实验的准确性, 采用了单一变量法. 向空白水样中加入内标物和 6 种 PAEs 的工作溶液, 使水样中内标物和 PAEs 质量浓

度分别为 $10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $20 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. 分别验证了当萃取时间分别为 1、2、3、4 h 时对萃取结果的影响 (图 1). 随着萃取时间的增加, PAEs 逐渐由水相转移到搅拌棒涂层中, 然后在两相中的分配逐渐达到平衡, 趋于稳定状态. 实验结果表明, 对于 DEP、DBP、DEHP 和 DOP, 1~2 h 内, 峰面积随着萃取时间的增加不断的增加, 说明在这段时间内, PAEs 不断的由水相转移到萃取层; 2 h 后, 随着时间的增加, 峰面积基本保持不变, 说明 PAEs 在水相和涂层间的分配达到了平衡. 对于 DMP, 1~2 h 内, 随着时间的增加, 峰面积增长迅速, 2~3 h 时间内, 峰面积增长缓慢, 3 h 后逐渐达到平衡状态. 根据吸附动力学理论, 吸附剂比较容易吸附辛醇水分配系数大的物质, 所以 BBP、DEHP 和 DOP 达到吸附平衡所用的时间较短. 因此实验选择的最佳吸附时间为 2 h.

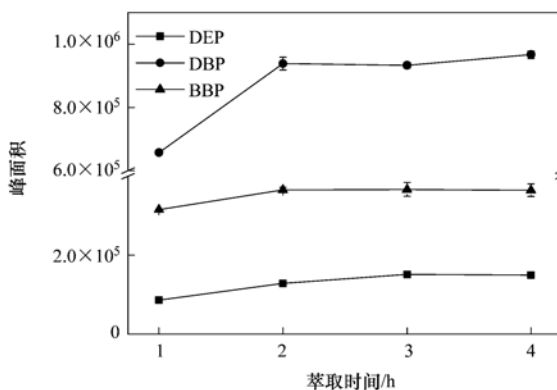
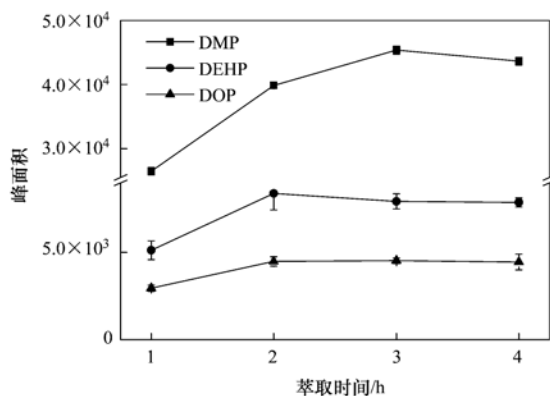


图 1 萃取时间对萃取效果的影响

Fig. 1 Effect of extraction time on the extraction efficiency

2.2 有机调节剂甲醇对萃取效果的影响

SBSE 方法中, 向水样中添加甲醇等有机调节剂, 避免目标物质吸附到器皿壁上和集中在液面上, 以增加萃取效果, 特别是对于疏水性强、辛醇水分配系数大的非极性物质. 图 2 中显示了当甲醇和水样的体积比为 0、5%、10% 时, 对萃取 PAEs 峰面积的影响. 从中可知, 对于 6 种 PAEs, 当甲醇的添加量由 0 增大到 5% 时, 峰面积均显著地增加; 当甲醇的添加量增大到 10% 时, DEP、DBP、BBP、DEHP 和 DOP 的峰面积达到最大值. 但对于 DMP, 甲醇添加量为 10% 时的峰面积大于甲醇添加量为 0 时的峰面积, 而小于添加量为 5% 的峰面积, 其原因主要是 DMP 较其余的 5 种 PAEs 的溶解度大, 吸附在瓶壁上的量较小. 当添加量大于 5% 时, 甲醇与涂层间竞争吸附 DMP, 致使进入涂层的 DMP 数量减少, 从而导致峰面积下降. 因此对于该 6 种 PAEs, 加入甲

醇后可显著增加峰面积. 所以在实验的过程中甲醇的最佳添加量为 10%.

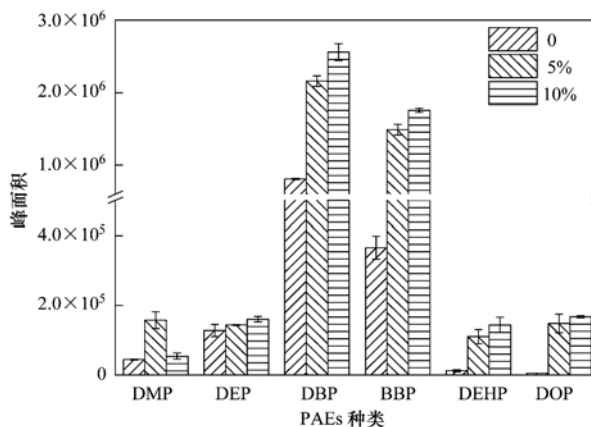


图 2 有机调节剂甲醇对萃取效果的影响

Fig. 2 Effect of organic modifier on the extraction efficiency

2.3 氯化钠对萃取效果的影响

向水样中添加的氯化钠,主要通过盐析效应调节 PAEs 在水样中的溶解度,进而增加萃取效果. 本研究考察了当氯化钠的添加量分别为 0、5%、10% 时,对 6 种 PAEs 萃取效果影响(图 3). 由图 3 可知,当氯化钠的加入量为 0~5% 时,所有物质的峰面积增加,说明当加入氯化钠后,PAEs 在水中溶解度减少,促使 PAEs 向搅拌棒涂层中转移,进而增加萃取效果. 当添加量由 5% 增加到 10% 时,DBP、BBP、DEHP 和 DOP 的峰面积减少,说明加入过多的氯化钠后,盐溶效应占据主导地位,即这些物质在水中的溶解度增加,致使 PAEs 转移到搅拌棒涂层上的量减少,因而峰面积逐渐减少. 因此实验中严格控制氯化钠的加入量为 5%.

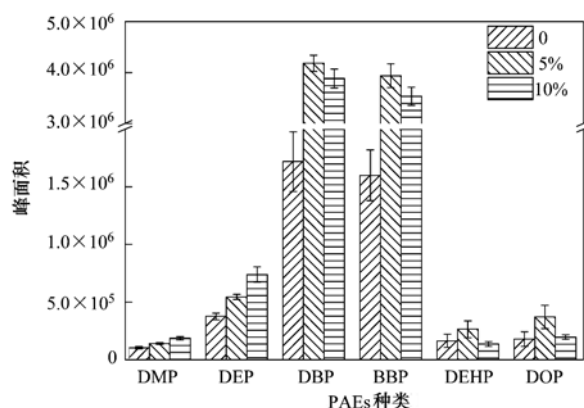


图 3 氯化钠对萃取效果的影响

Fig. 3 Effect of salt on the extraction efficiency

2.4 解析时间对解析效果的影响

为了获得最好的解析效果,保证 PAEs 最大量的从搅拌棒上解析下来,对解析过程中的解析时间进行优化. 解析过程在超声的条件下进行以增加解析效率. 本研究考察了当解析时间分别为 20、30、40 和 50 min 时解析效果的影响(图 4). 解析的过程中,PAEs 不断地由搅拌棒涂层转移到解析溶剂中,PAEs 峰面积随着解析时间的增加而增加,特别是对于长链的 DBP 和 BBP 这两种物质,峰面积增加量更显著. 而当萃取时间继续增加时,搅拌棒涂层可能从搅拌棒上脱落. 因此在实验的过程中保持解析时间为 50 min.

2.5 解析溶剂对解析效果的影响

由于 PAEs 的极性不同,在解析过程中需要调节解析溶剂的极性以获得最优的解析效果. 甲醇和乙腈的极性不同,因此实验通过调节甲醇和乙腈混合液中甲醇的体积分数以改变解析溶剂的极性,以

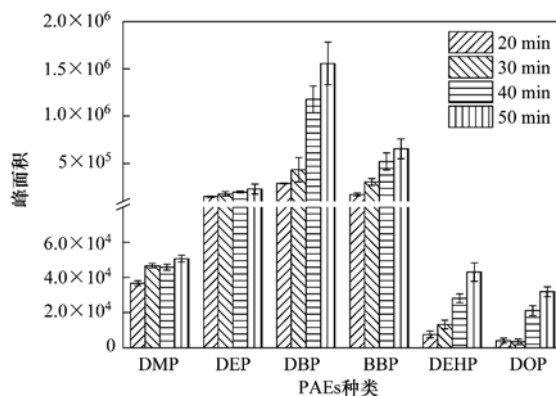


图 4 解析时间对解析效果的影响

Fig. 4 Effect of desorption time on the desorption efficiency

研究其对解析效果的影响(图 5). 由图 5 可知,当甲醇的体积分数由 100% 降至 80% 时,峰面积有所增加;继续减小甲醇所占的比例,除了 DBP 外,其余物质的峰面积均减少. 这是由于甲醇的洗脱能力弱于乙腈,当向甲醇中添加少量的乙腈时,PAEs 的洗脱量有所增加;而继续添加乙腈时,导致解析溶剂的极性过小,不能完全将 PAEs 洗脱,PAEs 的峰面积降低. 因此最优的解析溶剂配比为甲醇:乙腈 = 4:1 (体积比).

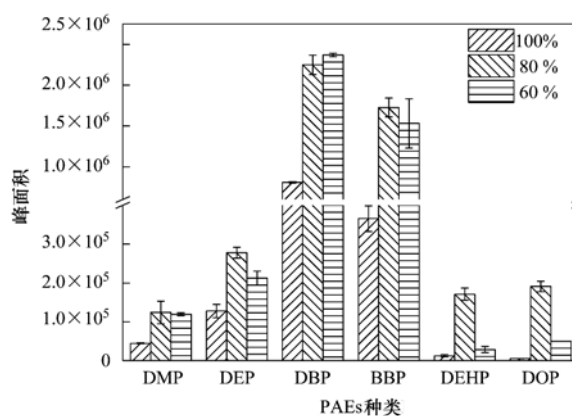


图 5 解析溶剂甲醇体积分数对解析效果的影响

Fig. 5 Effect of different amount of methanol volume fraction on the desorption efficiency

2.6 方法评价

分别采用线性范围和检出限来评价 SBSE-GC-MS 方法能准确测量的质量浓度范围和最小质量浓度. 为减小仪器误差,使用内标物质对仪器检测结果进行校正,根据 3 倍和 10 倍的信噪比算出检出限和定量限,见表 1. 结果表明 6 种不同质量浓度 PAEs 与峰面积的相关性系数较好,相关性系数均大于 0.997, DMP、DEP 和 DBP 质量浓度的线性范围是 0.01 ~ 100 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, BBP 和 DEHP 质量浓度的线

性范围是 0.1 ~ 100 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, DOP 质量浓度的线性范围为 1 ~ 100 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. 检出限最低为 DBP, 低至 0.25 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$; 随后由低到高依次为 DEP、BBP、DMP、DEHP 和 DOP, 其检出限明显高于其他的前处理方法^[28, 29].

为了检测方法的准确度和精确度, 分别在空白水样中加入 1、10 和 50 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 6 种 PAEs 混合工作溶液, 测定其回收率和相对标准偏差, 见表 2. 结果表明, 对于辛醇水分配系数较小的 DMP 和 DEP, 所有质量浓度梯度的加标回收率均在 52.97% ~ 86.72% 之间, 对于其他的 4 种物质, 其回收率在 52.48% ~ 124.22% 之间. SBSE

方法中, 水样的体积 (V_{w}) 和涂层体积 (V_{SBSE}) 之比为常数 β , 目标物在萃取涂层与水样之间的分配系数约等于辛醇水分配系数. 回收率与辛醇水分配系数之间的关系列于图 6, 从中可知, DMP 和 DEP 的理论回收率分别为 16.6% 和 71.2%, DBP、BBP、DEHP 和 DOP 的理论回收率分别为 99.7%、99.6%、99.9% 和 99.9%, 接近于实验过程的回收率. 说明 SBSE 方法富集海水中的 PAEs 具有较好的准确度. PAEs 不同加标质量浓度回收率的相对标准偏差均在 20% 以内, 说明方法具有良好的精确度. 所以, SBSE-GC-MS 能够同时富集海水中 6 种 PAEs.

表 1 方法的标准曲线、相关性系数、线性范围、检出限和定量限

Table 1 Calibration curve, correlation coefficient, linear range, limit of detection and quantification of the method

PAEs	标准曲线	相关性系数	线性范围/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	检出限/ $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$	定量限/ $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$
DMP	$y = 1\text{E-}08x - 2\text{E-}06$	0.999 6	0.01 ~ 100	3.21	10.71
DEP	$y = 3\text{E-}08x + 1\text{E-}05$	0.999 5	0.01 ~ 100	0.34	1.15
DBP	$y = 6\text{E-}08x + 6\text{E-}05$	1	0.01 ~ 100	0.25	0.82
BBP	$y = 4\text{E-}08x - 4\text{E-}05$	0.998 8	0.1 ~ 100	2.30	7.67
DEHP	$y = 1\text{E-}09x + 1\text{E-}05$	0.997 2	0.1 ~ 100	28.06	93.55
DOP	$y = 2\text{E-}10x + 5\text{E-}06$	0.999 1	1 ~ 100	174.42	581.40

表 2 PAEs 不同加标质量浓度的回收率

Table 2 Recovery of different concentrations of PAEs

PAEs	加标量/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	回收率/%	相对标准偏差/%	加标量/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	回收率/%	相对标准偏差/%	加标量/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	回收率/%	相对标准偏差/%
DMP	1	86.72	0.41	10	52.97	13.69	50	82.80	13.24
DEP	1	73.59	10.98	10	83.23	1.44	50	82.20	9.53
DBP	1	85.60	2.63	10	92.94	8.33	50	59.59	5.31
BBP	1	103.13	3.21	10	52.48	9.35	50	106.50	7.70
DEHP	1	116.73	14.39	10	97.53	12.24	50	94.34	2.21
DOP	1	103.54	9.66	10	124.22	0.84	50	114.13	13.11

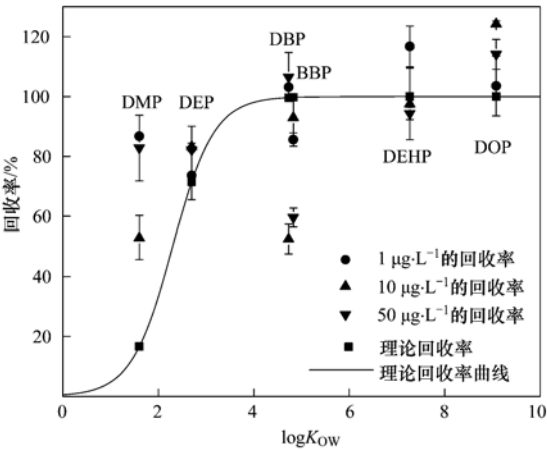


图 6 理论回收率和实际回收率与 logK_{OW} 的关系

Fig. 6 Theoretical and experimental recovery rate against logK_{OW}

2.7 SBSE-GC-MS 的实际应用

于 2014 年 12 月采集胶州湾附近主要河流入海口的水样. 采用优化的 SBSE-GC-MS 方法测定, 检测结果见表 3. 从中可知, 所有的采样点均检出 PAEs, 且 DEP 的检出率为 100%. 海泊河入海口检出 6 种 PAEs, BBP、DEHP 和 DOP 质量浓度远大于其余 PAEs, 占总质量浓度的 97%. 李村河入海口检出了除 DOP 外的 5 种 PAEs, BBP 和 DEHP 的质量浓度较大, 占总质量浓度的 98%. 墨水河入海口检出了 DMP、DEP 和 DEHP, DEHP 所占的比例为 83%. DBP、BBP 和 DEHP 的使用范围广泛, 消耗量大, 所以样品中检出的质量浓度范围较大, 为主要的污染物.

表 3 海水样品的检测¹⁾

Table 3 Detection of marine sample

PAEs	海泊河入海口 / $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	李村河入海口 / $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	娄山河入海口 / $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	大沽河入海口 / $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	墨水河入海口 / $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$
DMP	0.75	0.14	n. d.	0.04	0.18
DEP	0.52	0.47	0.24	0.17	0.26
DBP	0.35	2.48	0.64	n. d.	n. d.
BBP	5.84	0.33	0.20	0.10	n. d.
DEHP	16.83	42.52	0.66	n. d.	2.20
DOP	37.02	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.

1) n. d. 为未检出含量

3 结论

(1)本研究应用 SBSE-GC-MS 方法检测分析海水中常见的 6 种 PAEs。采用单因素变量法优化了萃取时间、甲醇的添加量、氯化钠添加量、解析时间和解析溶剂,结果表明最佳的萃取时间为 2 h,最佳甲醇的添加量为 10%,最佳氯化钠的添加量为 5%,最佳优化的解析时间为 50 min,最佳解析溶剂配比为甲醇:乙腈=4:1(体积比)。

(2)SBSE-GC-MS 方法具有较宽的线性范围,能够检测 PAEs 最大的质量浓度范围在 0.01 ~ 100 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间,相关性系数均在 0.99 以上。该方法具有较低的检出限,最低达 0.25 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$,具有较高的精密度和准确度,且操作简单、灵敏度高,能够同时测定海水中多种 PAEs 的含量。

(3)SBSE-GC-MS 测定胶州湾入海口海水中 PAEs,结果表明 DEP 的检出率为 100%,DBP、DEHP 和 DOP 的质量浓度较大,占总质量浓度的 80% 以上。

参考文献:

[1] Stales C A, Peterson D R, Parkerton T F, *et al.* The environmental fate of phthalate esters: a literature review[J]. *Chemosphere*, 1997, **35**(4): 667-749.

[2] 赵振华. 我国环境中酞酸酯(邻苯二甲酸酯)污染的研究[J]. *环境科学丛刊*, 1986, **7**(5): 50-56.

[3] Keresztes S, Tatár E, Czégény Z, *et al.* Study on the leaching of phthalates from polyethylene terephthalate bottles into mineral water[J]. *Science of the Total Environment*, 2013, **458-460**: 451-458.

[4] 王夫美,陈丽,焦姣,等. 住宅室内降尘中邻苯二甲酸酯污染特征及暴露评价[J]. *中国环境科学*, 2012, **32**(5): 780-786.

[5] 王凡,沙玉娟,夏星辉,等. 长江武汉段水体邻苯二甲酸酯分布特征研究[J]. *环境科学*, 2008, **29**(5): 1163-1169.

[6] Liu H, Cui K Y, Zeng F, *et al.* Occurrence and distribution of phthalate esters in riverine sediments from the Pearl River Delta region, South China[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2014, **83**

(1): 358-365.

[7] Zeng F, Cui K Y, Xie Z Y, *et al.* Occurrence of phthalate esters in water and sediment of urban lakes in a subtropical city, Guangzhou, South China[J]. *Environment International*, 2008, **34**(3): 372-380.

[8] Zeng F, Wen J X, Cui K Y, *et al.* Seasonal distribution of phthalate esters in surface water of the urban lakes in the subtropical city, Guangzhou, China[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **169**(1-3): 719-725.

[9] Seródio P, Nogueira J M F. Considerations on ultra-trace analysis of phthalates in drinking water[J]. *Water Research*, 2006, **40**(13): 2572-2582.

[10] Li J, Su Q, Li K Y, *et al.* Rapid analysis of phthalates in beverage and alcoholic samples by multi-walled carbon nanotubes/silica reinforced hollow fibre-solid phase microextraction[J]. *Food Chemistry*, 2013, **141**(4): 3714-3720.

[11] Carlo M D, Pepe A, Sacchetti G, *et al.* Determination of phthalate esters in wine using solid-phase extraction and gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Food Chemistry*, 2008, **111**(3): 771-777.

[12] Cacho J I, Campillo N, Viôas P, *et al.* Determination of alkylphenols and phthalate esters in vegetables and migration studies from their packages by means of stir bar sorptive extraction coupled to gas chromatography—mass spectrometry[J]. *Journal of Chromatography A*, 2012, **1241**: 21-27.

[13] Sun J Q, Huang J, Zhang A P, *et al.* Occurrence of phthalate esters in sediments in Qiantang River, China and inference with urbanization and river flow regime[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, **248-249**: 142-149.

[14] 王艳,马泽民,吴石金. 3 种 PAEs 对蚯蚓的毒性作用和组织酶活性影响的研究[J]. *环境科学*, 2014, **35**(2): 770-779.

[15] Rodríguez-Gómez R, Zafra-Gómez A, Camino-Sánchez F J, *et al.* Gas chromatography and ultra high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry methods for the determination of selected endocrine disrupting chemicals in human breast milk after stir-bar sorptive extraction[J]. *Journal of Chromatography A*, 2014, **1349**: 69-79.

[16] Mitani K, Narimatsu S, Izushi F, *et al.* Simple and rapid analysis of endocrine disruptors in liquid medicines and intravenous injection solutions by automated in-tube solid-phase

- microextraction/high performance liquid chromatography [J]. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 2003, **32** (3): 469-478.
- [17] Pérez Feús C, Barciela Alonso M C, Peña-Vázquez E, *et al.* Phthalates determination in physiological saline solutions by HPLC-ES-MS[J]. Talanta, 2008, **75**(5): 1184-1189.
- [18] Delmaar C, Bokkers B, Burg W T, *et al.* Validation of an aggregate exposure model for substances in consumer products: a case study of diethyl phthalate in personal care products [J]. Journal of Exposure Science and Environmental Epidemiology, 2015, **25**(3): 317-323.
- [19] Tan B L L, Hawker D W, Müller J F, *et al.* Stir bar sorptive extraction and trace analysis of selected endocrine disruptors in water, biosolids and sludge samples by thermal desorption with gas chromatography—mass spectrometry [J]. Water Research, 2008, **42**(1-2): 404-412.
- [20] 陈丽旋, 曾锋, 罗丹玲, 等. 城市道路灰尘中邻苯二甲酸酯污染特征研究 [J]. 环境科学学报, 2005, **25** (3): 409-413.
- [21] Fu P Q, Kawamura K, Chen J, *et al.* Organic molecular composition of marine aerosols over the Arctic Ocean in summer: contributions of primary emission and secondary aerosol formation [J]. Biogeosciences, 2013, **10**(2): 653-667.
- [22] Das M T, Ghosh P, Thakur I S. Intake estimates of phthalate esters for South Delhi population based on exposure media assessment [J]. Environmental Pollution, 2014, **189**: 118-125.
- [23] Moreira M A, André L C, de Lourdes Cardeal Z. Analysis of plasticiser migration to meat roasted in plastic bags by SPME-GC/MS [J]. Food Chemistry, 2015, **178**: 195-200.
- [24] Sanchis Y, Coscollà C, Roca M, *et al.* Target analysis of primary aromatic amines combined with a comprehensive screening of migrating substances in kitchen utensils by liquid chromatography—high resolution mass spectrometry [J]. Talanta, 2015, **138**: 290-297.
- [25] 郭美霞, 巩宗强, 李晓军, 等. 固相微萃取和固相萃取评价多环芳烃降解过程中的生物有效性变化 [J]. 环境科学, 2013, **34**(8): 3244-3250.
- [26] 洪蕾洁, 石璐, 张亚雷, 等. 固相萃取-高效液相色谱法同时测定水体中的 10 种磺胺类抗生素 [J]. 环境科学, 2012, **33** (2): 652-657.
- [27] Baltussen E, Sandra P, David F, *et al.* Stir bar sorptive extraction (SBSE), a novel extraction technique for aqueous samples: theory and principles [J]. Journal of Microcolumn Separations, 1999, **11**(10): 737-747.
- [28] 杨润, 刘华良. 饮用水中 16 种邻苯二甲酸酯的气相色谱-质谱测定法 [J]. 环境与健康杂志, 2012, **29**(9): 825-827.
- [29] 康君行, Lee H B. 水中 12 种邻苯二甲酸酯的分析 [J]. 环境科学, 1988, **9**(5): 49-54.

CONTENTS

Source Contribution Analysis of the Fine Particles in Shanghai During a Heavy Haze Episode in December, 2013 Based on the Particulate Matter Source Apportionment Technology	LI Li, AN Jing-yu, YAN Ru-sha (3543)
Transformation Mechanism and Sources of Secondary Inorganic Components in PM _{2.5} at an Agriculture Site (Quzhou) in the North China Plain in Summer	CHEN Shi-yi, ZENG Li-min, DONG Hua-bin, <i>et al.</i> (3554)
Pollution Level and Sources of Organic Phosphorus Esters in Airborne PM _{2.5} in Chengdu City	YIN Hong-ling, LI Shi-ping, YE Zhi-xiang, <i>et al.</i> (3566)
Simulation Study of the Emission of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Sugar Alcohols from Biomass Burning	HUANG Shuai, HUANG Xin-yi, WU Shui-ping, <i>et al.</i> (3573)
Characteristics and Parameterization for Atmospheric Extinction Coefficient in Beijing	CHEN Yi-na, ZHAO Pu-sheng, HE Di, <i>et al.</i> (3582)
Photocatalytic Degradation of Gaseous Toluene by a Photo-Fenton Reaction	ZHENG Si-can, CHEN Tian-hu, LIU Hai-bo, <i>et al.</i> (3590)
Emission of PCDD/Fs from Crematories and Its Influencing Factors	YIN Wen-hua, YU Xiao-wei, HAN Jing-lei, <i>et al.</i> (3596)
Odor Emission Characteristics from Biochemical Treatment Facilities of Kitchen Waste in China	ZHANG Yan, WANG Yuan-gang, LU Zhi-qiang, <i>et al.</i> (3603)
Temporal and Spatial Characteristics of Lake Taihu Surface Albedo and Its Impact Factors	CAO Chang, LI Xu-hui, ZHANG Mi, <i>et al.</i> (3611)
Remote Sensing Inversion of Diffuse Attenuation Coefficient in Lake Taihu Based on the GOCI Images	WANG Shan-shan, LI Yun-mei, WANG Qiao, <i>et al.</i> (3620)
Porewater Dissolved Methane in <i>Cyperus malaccensis</i> Marshes Along Salinity Gradient in the Minjiang River Estuary	YANG Ping, ZHANG Zi-chuan, DU Wei-ning, <i>et al.</i> (3633)
Stable Isotopes Characters of Soil Water Movement in Shijiazhuang City	CHEN Tong-tong, CHEN Hui, HAN Lu, <i>et al.</i> (3641)
Seasonal Variations in Vertical Profile of Hg Species and the Influential Factors in Changshou Reservoir	BAI Wei-yang, ZHANG Cheng, TANG Zhen-ya, <i>et al.</i> (3649)
Nutrient Characteristics and Nitrogen Forms of Rhizosphere Soils Under Four Typical Plants in the Littoral Zone of TGR	WANG Xiao-feng, YUAN Xing-zhong, LIU Hong, <i>et al.</i> (3662)
Exchange Fluxes and Coupling Relationship of Dissolved Inorganic Carbon and Dissolved Organic Carbon Across the Water-Sediment Interface in Lakes	WANG Wei-ying, LÜ Chang-wei, HE Jiang, <i>et al.</i> (3674)
Mass Transport in Porous Sediments During a Turbulent Disturbance	LI Shao-long, CHEN Dao-yi (3683)
Characterization of Pollutant Wash-off in the Urban Stormwater	WU Jun-liang, REN Yu-fen, WANG Xue-mei, <i>et al.</i> (3691)
Research of the Stormwater Runoff and Pollution Characteristics in Rural Area of Yuhang District, Hangzhou	DUAN Sheng-hui, ZHAO Yu, SHAN Bao-qing, <i>et al.</i> (3697)
Formation and Variation of Brominated Disinfection By-products in A Combined Ultrafiltration and Reverse Osmosis Process for Seawater Desalination	YANG Zhe, SUN Ying-xue, SHI Na, <i>et al.</i> (3706)
Effect of Natural Organic Matter and Electrolytes on the Aggregation of C ₆₀ Nanoparticles in Aquatic Systems	FANG Hua, JING Jie, YU Jiang-hua, <i>et al.</i> (3715)
Efficiency of Sediment Amendment with Zirconium-Modified Kaolin Clay to Control Phosphorus Release from Sediments in Heavily Polluted Rivers	WANG Hong, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui, <i>et al.</i> (3720)
Transformation of Nitrogen Nutrients in the Urban Sewage Pipe Network	JIN Peng-kang, JIAO Ding, REN Wu-ang (3730)
Application of Micro-aerobic Hydrolysis Acidification in the Pretreatment of Petrochemical Wastewater	ZHU Chen, WU Chang-yong, ZHOU Yue-xi, <i>et al.</i> (3738)
Efficacy of A ² /O-MBR Combined Process in Wastewater Treatment and the Characteristics of Membrane Fouling	WANG Xu-dong, MA Ya-bin, WANG Lei, <i>et al.</i> (3743)
Effect of High Ammonium on Nitrogen Removal in an Partial Nitrification-ANAMMOX Process with Reflux System	LI Xiang, CUI Jian-hong, YUAN Yan, <i>et al.</i> (3749)
Reductive Dechlorination of Trichloroethylene by Benzoate-Enriched Anaerobic Cultures	LI Jiang-wei, YANG Xiao-yong, HU An-yi, <i>et al.</i> (3756)
2,4,6-Trichlorophenol Mineralization Promoted by Anaerobic Reductive Dechlorination of Acclimated Sludge and Extracellular Respiration Dechlorination Pathway	SONG Jia-xiu, LI Ling, SHENG Fan-fan, <i>et al.</i> (3764)
Short or Long Term Influence of Phenol on Nitrogen Removal Efficiency of ANAMMOX Sludge	YANG Peng-bing, LI Xiang, HUANG Yong, <i>et al.</i> (3771)
Process Optimization of Aerobic Granular Sludge Continuous-Flow System for the Treatment of Low COD/N Ratio Sewage	LU Lei, XIN Xin, LU Hang, <i>et al.</i> (3778)
Long-Term Inhibition of FNA on Aerobic Phosphate Uptake and Variation of Phosphorus Uptake Properties of the Sludge	MA Juan, LI Lu, YU Xiao-jun, <i>et al.</i> (3786)
Performance and Factors Analysis of Sludge Dewatering in Different Wastewater Treatment Processes	LIU Ji-bao, LI Ya-ming, LÜ Jian, <i>et al.</i> (3794)
Effect of Residual Hydrogen Peroxide on Hydrolysis Acidification of Sludge Pretreated by Microwave -H ₂ O ₂ -Alkaline Process	JIA Rui-lai, LIU Ji-bao, WEI Yuan-song, <i>et al.</i> (3801)
Vertical Distribution Characteristics of Typical Forest Soil Organic Nitrogen in Dawei Mountain	DING Xian-qing, MA Hui-jing, ZHU Xiao-long, <i>et al.</i> (3809)
Effects of Different Land Uses on Soil Active Organic Carbon and Nitrogen Fractions in Jinyun Mountain	QI Xin, JIANG Chang-sheng, HAO Qing-ju, <i>et al.</i> (3816)
Control of Soil Nutrient Loss of Typical Reforestation Patterns Along the Three Gorges Reservoir Area	WU Dong, HUANG Zhi-lin, XIAO Wen-fa, <i>et al.</i> (3825)
Effects of Slope Position and Soil Horizon on Soil Microbial Biomass and Abundance in Karst Primary Forest of Southwest China	FENG Shu-zhen, SU Yi-rong, ZHANG Wei, <i>et al.</i> (3832)
Effects of Different Plantation Type on the Abundance and Diversity of Soil Microbes in Subtropical Red Soils	SHEN Bing-jie, ZHU Zhen-ke, YUAN Hong-zhao, <i>et al.</i> (3839)
Accumulation of Mercury in Soil-maize System of Non-ferrous Metals Smelting Area and Its Related Risk Assessment	JI Xiao-feng, ZHENG Na, WANG Yang, <i>et al.</i> (3845)
Effects of Different Modifier Concentrations on Lead-Zinc Tolerance, Subcellular Distribution and Chemical Forms for Four Kinds of Woody Plants	CHEN Yong-hua, ZHANG Fu-yun, WU Xiao-fu, <i>et al.</i> (3852)
Isolation, Purification and Identification of Antialgal Activity Substances of Ethyl Acetate Extracts from the Submerged Macrophytes <i>Potamogeton crispus</i>	SUN Ying-ying, SU Zhen-xia, PU Yin-fang, <i>et al.</i> (3860)
Distribution Characteristics and Potential Risk of CBs in Aquatic Organisms from Typical Epidemic Areas of Schistosomiasis Prevalence	LI Kun, ZHAO Gao-feng, ZHOU Huai-dong, <i>et al.</i> (3866)
Application of Whole-cell Biosensor ADPI _p WHlux for Acute Toxicity Detection in Water Environment	TANG Hui, SONG Yi-zhi, JIANG Bo, <i>et al.</i> (3872)
Application of Rainbow Trout CYP1 Gene Expression Patterns in Gill and Liver for Haihe River Bio-monitoring	GAO Kai, YAN Pei, TAN Cui-ling, <i>et al.</i> (3878)
Toxic Effect of Nano-ZnO in Liver of Zebrafish	LIU Lin, ZHAO Qun-fen, JIN Kai-xing, <i>et al.</i> (3884)
Acute Toxicity of <i>Coptis chinensis</i> Rhizome Extracts to <i>Daphnia carinata</i>	CHEN Ya-nan, YUAN Ling (3892)
Adsorption-desorption Characteristics of Fermented Rice Husk for Ferrous and Sulfur Ions	XIE Xiao-mei, LIAO Min, HUA Jia-yuan, <i>et al.</i> (3896)
Application of Stir Bar Sorptive Extraction and Gas Chromatograph Mass Spectrometer to the Phthalic Acid Esters Analysis in Seawater	GAO Chen-chen, LI Feng-min, LU Lun, <i>et al.</i> (3906)
Experimental Conditions and Reliability Analysis of Results of COD Components	LI Zhi-hua, ZHANG Yin, HAN Xing, <i>et al.</i> (3913)
Method for Simultaneous Determination of 11 Veterinary Antibiotics in Piggery Wastewater and Sludge and Its Application in Biological Treatment	DING Jia-li, LIU Rui, ZHENG Wei, <i>et al.</i> (3918)
Research Progress in Technology of Using Soil Micro-organisms to Generate Electricity and Its Potential Applications	DENG Huan, XUE Hong-jing, JIANG Yun-bin, <i>et al.</i> (3926)

《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10月15日 第36卷 第10期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 36 No. 10 Oct. 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. 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: 120.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行