

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第37卷 第10期

Vol.37 No.10

2016

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

北京地区空气重污染下雾凇和偏东风对 PM_{2.5} 清除作用 孙兆彬, 廖晓农, 王占山, 李梓铭, 赵秀娟, 花丛 (3679)

降雨对不同粒径气溶胶粒子碰撞清除能力 董群, 赵普生, 陈一娜 (3686)

北京冬季雾霾频发期 VOCs 源解析及健康风险评价 刘丹, 解强, 张鑫, 王海林, 闫志勇, 杨宏伟, 郝郑平 (3693)

浙江省制鞋行业挥发性有机物污染特征及其排放系数 徐志荣, 姚轶, 蔡卫丹, 李嫣, 许明珠, 王浙明 (3702)

2014 年 APEC 期间北京市 PM₁₀ 和 PM_{2.5} 氧化性损伤能力研究 郭茜, 邵龙义, 王文华, 侯聪, 赵承美, 幸娇萍, 马施民 (3708)

武汉市洪山区夏季 PM_{2.5} 浓度、水溶性离子与 PAHs 成分特征及来源分析 孙焰, 祁士华, 张莉, 邢新丽, 杨丹, 胡天鹏, 翟程凯 (3714)

基于快速聚类方法分析常州市区 PM_{2.5} 的统计特性 王振, 余益军, 徐圃青, 李艳萍, 夏京, 殷磊 (3723)

PM_{2.5} 在线水溶性离子与滤膜采集-实验室检测的比对分析 杨懂艳, 刘保献, 石爱军, 张大伟, 丁萌萌, 周健楠, 富佳明, 景宽 (3730)

树木模拟燃烧排放烟尘中水溶性离子的组成 刘刚, 黄柯, 李久海, 徐慧 (3737)

轻型汽油车排放颗粒物数浓度和粒径分布特征 樊筱筱, 蒋靖坤, 张强, 李振华, 何立强, 吴焯, 胡京南, 郝吉明 (3743)

基于台架测试的我国船用柴油机废气排放因子 邢辉, 段树林, 黄连忠, 韩志涛, 刘勤安 (3750)

西安城区地表灰尘中邻苯二甲酸酯分布、来源及人群暴露 张文娟, 王利军, 王丽, 史兴民, 卢新卫 (3758)

生活垃圾焚烧厂垃圾的汞含量与汞排放特征研究 段振亚, 苏海涛, 王凤阳, 李智坚, 李韶璞, 王书肖 (3766)

三峡库区消落带土壤中硫酸盐还原菌对汞甲基化作用的影响 陈瑞, 陈华, 王定勇, 向玉萍, 申鸿 (3774)

城市化进程对地下河中溶解态正构烷烃来源的影响 廖昱, 孙玉川, 沈立成, 梁作兵, 王尊波 (3781)

基于 PMF 模型的长江流域水体中多环芳烃来源解析及生态风险评价 王成龙, 邹欣庆, 赵一飞, 李宝杰 (3789)

贡嘎山地区地表水化学特征及水环境质量评价 何晓丽, 吴艳宏, 周俊, 邴海健 (3798)

多元数理统计法研究太子河本溪城市段水体 DOM 紫外光谱特征 钱锋, 吴婕贻, 于会彬, 宋永会, 张美, 孔令昊, 何孟常 (3806)

地下水中溶解性有机物的垂直分布特征及成因 何小松, 张慧, 黄彩红, 李敏, 高如泰, 李丹, 席北斗 (3813)

昆明市不同功能区排水管道沉积物性质 常海东, 金鹏康, 付博文, 李雪兵, 贾锐珂 (3821)

滇池水生植物分布对沉积物间隙水磷浓度的影响 丁帅, 王圣瑞, 张蕊, 肖焱波, 焦立新, 李乐, 王忠诚, 尹诗诗 (3828)

紫色母岩覆盖层控制底泥磷释放的效果及机制 黄雪娇, 石纹豪, 倪九派, 李振轮 (3835)

排水循环灌溉下稻田磷素时空分布特征 焦平金, 许迪, 朱建强, 于颖多 (3842)

快速高效去除微囊藻的 GO/QPEI 复合纳米材料 李洁, 肖琳 (3850)

一体式生物净化-沉淀池对微污染水体污染物的强化去除性能 王文东, 刘荟, 马翠, 韩雨, 常妮妮 (3858)

生物粉末活性炭-超滤组合工艺对微污染水源水中嗅味物质的去除效能及其微生物特性 宣雍祺, 周丽, 邓慧萍, 蔡宙, 李大鹏, 刘刚 (3864)

聚硅酸对不同形态铝沉积行为的影响 赵园园, 张玥, 李素英, 石宝友, 李贵伟, 孙改清 (3870)

典型南方水源氨基酸浓度变化与去除 刘伟, 蔡广强, 卢小艳, 刘丽君, 张金松, 刘嘉祺, 曲莹 (3877)

O₃/UV 降解含氮杂环化合物喹啉 陈傲蕾, 常凤民, 汪翠萍, 徐恒, 吴静, 左剑恶, 王凯军 (3884)

蒽醌-2-磺酸钠促进 *Klebsiella oxytoca* GS-4-08 脱色产氢机制与产能分析 胡金梅, 虞磊, 黄天寅 (3891)

2-丁烯醛生产废水中溶解性有机物的分级解析 孙秀梅, 宋广清, 席宏波, 周岳溪, 牛远方 (3899)

不同缺氧段硝酸盐氮浓度条件下连续流单污泥污水处理系统 PHA、TP 代谢 王晓玲, 员东丹, 白莉, 李紫棋, 余勇, 秦旭东, 张晓旭, 赵可 (3906)

长江口邻近海域沉积物中厌氧氨氧化细菌分布特征研究 付璐璐, 甄毓, 贺惠, 张玉, 米铁柱 (3914)

焦化废水活性污泥细菌菌群结构分析 蒙小俊, 李海波, 曹宏斌, 盛宇星 (3923)

黄土高原不同植被类型下土壤细菌群落特征研究 刘洋, 黄懿梅, 曾全超 (3931)

苯酚对活性污泥活性及微型动物群落结构的影响 胡小兵, 饶强, 唐素兰, 姜晶, 谢瑞桃, 郝文静, 钟梅英 (3939)

城市生活污水和生活垃圾渗滤液抗生素抗性基因污染的比较研究 黄福义, 李虎, 安新丽, 欧阳纬莹, 苏建强 (3949)

菌株 *Desulfovibrio* sp. CMX 的 DNRA 性能和影响因素 谢柄柯, 张玉, 王晓伟, 孙超越, 周集体 (3955)

生活污水灌溉对麦秸还田稻田氨挥发排放的影响 徐珊珊, 侯朋福, 范立慧, 薛利红, 杨林章, 王绍华, 李刚华 (3963)

模拟氮沉降对重庆缙云山马尾松林土壤呼吸和酶活性的季节性影响 曾清苹, 何丙辉, 李源, 夏力文, 杨龙龙, 邓雪梅, 李川 (3971)

生物炭添加和灌溉对温室番茄地土壤反硝化损失的影响 张文娟, 余冬立, Gamareldawla H. D. Agbna, 夏永秋 (3979)

土壤质地对自养固碳微生物及其同化碳的影响 王群艳, 吴小红, 祝贞科, 袁红朝, 隋方功, 葛体达, 吴金水 (3987)

土壤-作物系统中重金属元素吸收、迁移和积累过程模拟 施亚星, 吴绍华, 周生路, 王春辉, 陈浩 (3996)

组配改良剂对稻田系统 Pb、Cd 和 As 生物有效性的协同调控 王英杰, 邹佳玲, 杨文强, 周航, 廖柏寒 (4004)

几种有机物料对设施菜田土壤 Cd、Pb 生物有效性的影响 周贵宇, 姜慧敏, 杨俊诚, 张建峰, 张水勤, 梁雷 (4011)

蒙脱石对有机物料施入土壤磷形态和有效性的影响 宋贤威, 赵秀兰, 张进忠, 胡梦坤, 徐艳昭, 王明禹 (4020)

不同镉浓度及 pH 条件下纳米沸石对土壤镉形态及大白菜镉吸收的影响 秦余丽, 熊仕娟, 徐卫红, 赵婉伊, 王卫中, 陈永勤, 迟芬琳, 陈序根, 张进忠, 熊治庭, 王正银, 谢德体 (4030)

黑麦草和牵牛花对铬耐受能力和积累效果的指标表征研究 董冰冰, 陈友媛, 惠红霞, 陆维佳, 杨秀卿, 刘逸凡 (4044)

挥发性甲基硅氧烷的体外代谢行为 黎敏丹, 郑国贸, 万伟, 胡建英 (4054)

中药渣与城市污泥好氧共堆肥的效能 宿程远, 郑鹏, 阮祁华, 覃菁菁, 卢宇翔, 李俊兵 (4062)

《环境科学》征订启事 (3827) 《环境科学》征稿简则 (4053) 信息 (3736, 3930, 4043)

挥发性甲基硅氧烷的体外代谢行为

黎敏丹, 郑国贸, 万祎*, 胡建英

(北京大学城市与环境学院, 北京 100871)

摘要: 挥发性甲基硅氧烷(volatile methyl siloxanes, VMSs)的高产量、环境广泛存在性和毒性使其成为备受关注的新型环境污染物。VMSs 在生物体中的代谢速率是决定其生物富集性的关键因子,但是目前还没有此类物质代谢速率的测试和报道。利用了鲈鱼和鹌鹑肝微粒体的体外代谢体系,测定了 16 种常见 VMSs($D_3 \sim D_6$ 和 $L_3 \sim L_{14}$)的固有清除率。VMSs 在鲈鱼肝微粒体中的固有清除率为 $0 \sim 0.031 \text{ mL} \cdot (\text{h} \cdot \text{mg})^{-1}$ 。 D_5 在鲈鱼肝微粒体中难以代谢,与其在水生食物网中呈现显著生物放大性相一致; $L_4 \sim L_{14}$ 均难以代谢,表明链状 VMSs 可能具有较高的生物富集性。VMSs 在鹌鹑肝微粒体中的固有清除率 [$0.25 \sim 1.7 \text{ mL} \cdot (\text{h} \cdot \text{mg})^{-1}$] 显著高于鲈鱼,较快的代谢速率表明 $D_3 \sim D_6$ 和 $L_3 \sim L_{14}$ 在鸟类中可能不存在明显的生物放大现象;应用 B[a]P 作为基准物质校正代谢速率的测定误差,分析 VMSs 代谢速率的构效关系,发现影响 VMSs 在鸟类肝微粒体中代谢速率的主要因素为疏水性和电性参数。

关键词: 甲基硅氧烷; 体外代谢; 肝微粒体; 鲈鱼; 鹌鹑

中图分类号: X171.5 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2016)10-4054-08 DOI: 10.13227/j.hjkk.2016.10.049

In vitro Metabolism of Volatile Methyl Siloxanes

LI Min-dan, ZHENG Guo-mao, WAN Yi*, HU Jian-ying

(College of Urban and Environmental Sciences, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract: Volatile methyl siloxanes (VMSs) are of great concern in the past few years due to their high production volume, ubiquitousness in the environment and toxicities. The bioaccumulation of VMSs is reported to be sensitive to their metabolism rates, however, little is known about their metabolic rates in aquatic organisms. The present study measured intrinsic clearance rates of 16 common VMSs (D_3 - D_6 and L_3 - L_{14}) incubated in liver microsomes of weever and quail. The intrinsic clearance rates of VMSs in weever microsomes were $0 \sim 0.031 \text{ mL} \cdot (\text{h} \cdot \text{mg})^{-1}$. The fact that D_5 exhibited no significant decline trend in the incubations with liver microsomes of weever corresponded with its trophic magnification behaviour in aquatic food webs. L_4 - L_{14} , similar to D_5 , were also persistent in microsomes, suggesting the high bioaccumulation potentials of the chemicals. The intrinsic clearance rates of VMSs incubated in quail microsomes [$0.25 \sim 1.7 \text{ mL} \cdot (\text{h} \cdot \text{mg})^{-1}$] were significantly higher than those incubated in weever microsomes. The relatively high biotransformation rates of D_3 - D_6 and L_3 - L_{14} suggested that these compounds may not exhibit high biomagnification potentials in birds. B[a]P was used as a benchmark chemical to normalize variations in determining the metabolism rates among batches, and the structure-activity relationships were explored for the normalized intrinsic clearance rates of quail microsomes. Hydrophobicity and electric properties were found to be major factors influencing the bird microsomal intrinsic clearance rates of VMSs.

Key words: methyl siloxanes; *in vitro*; liver microsomes; weever; quail

挥发性甲基硅氧烷(volatile methyl siloxanes, VMSs)是以 Si—O 键作为骨架、以连接在 Si 原子上的甲基作为侧链的低聚物,具有无色无味、稳定性好、挥发性高、润滑性强等优点,因作为有机聚硅氧烷类产品的合成中间体、副产物或降解产物而广泛地存在于个人护理品、化妆品和家居用品中^[1]。世界经合组织(OECD)和美国 EPA 已将环状 VMSs 中的 $D_4 \sim D_6$ 列为高产量物质;而在我国, $D_3 \sim D_6$ 的表观消费量亦高达 330 000 t(2007 年),自 2000 年以来增长了近 5 倍^[2]。环境调查表明, VMSs 在全球范围的各种环境介质中均被广泛检出,包括空气、水、沉积物和土壤等,甚至在两极地带也有检出^[3-5]。毒理学研究发现,环状 VMSs 能导致大鼠繁殖能力损伤和肺血管矿物化,并具有雌激素效

应^[6]。VMSs 的高产量、环境广泛存在性和毒性使其成为备受关注的新型环境污染物。

VMSs 在生物体内有着较高的生物富集性(生物浓缩系数 BCF 为 $1\ 010 \sim 13\ 300 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$ ^[6]),但是不同的 VMSs 单体之间存在着较大差异,而导致该差异的具体因素尚不清晰。有研究利用动力学模型解析了 VMSs 在生物中的富集过程,发现 VMSs 的生物富集性对于代谢速率非常敏感,并提出生物富集评价不能完全依靠 $\lg K_{ow}$,应该重点考虑其代谢行为^[7]。但是, VMSs 在水生生物中的代谢研

收稿日期: 2016-03-02; 修订日期: 2016-05-09

基金项目: 环境保护公益性行业科研专项(201309027)

作者简介: 黎敏丹(1990~),女,硕士研究生,主要研究方向为环境污染化学, E-mail: Lesusan@126.com

* 通讯联系人, E-mail: wany@urban.pku.edu.cn

究还非常匮乏,现有的研究仅仅关注 D_4 、 D_5 和 D_6 。Woodburn 等^[8]通过鱼体暴露观察到 D_4 和 D_5 在虹鳟鱼中有代谢现象,Varaprath 等^[9, 10]的暴露实验也发现 D_4 和 D_5 可在大鼠体内代谢成一系列羟基含量不同的短链硅醇。而城市污水的调查表明,VMSs 在城市污水中被检出的种类高达 16 种,其中链状 VMSs 占出水 VMSs 总量的 40%^[11],说明这些物质都可能通过水环境富集于水生生物。因此,有必要对 VMSs 的代谢速率进行全面测试来评估其生物富集性。

本研究采用一级代谢动力学的测试方法,结合肝微粒体的体外代谢体系^[12],选择了 16 种常见 VMSs ($D_3 \sim D_6$ 、 $L_3 \sim L_{14}$),来测定其在鱼和鸟中的代谢速率,探究影响物质之间代谢差异的因素及代谢速率和生物富集性的关系。

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

八甲基环四硅氧烷(D_4)购自 Fluka (St. Louis, MO, USA),十甲基环五硅氧烷(D_5)和十二甲基环

六硅氧烷(D_6)购自 TRC (Toronto, Canada),六甲基环三硅氧烷(D_3)、八甲基三硅氧烷(L_3)和十甲基四硅氧烷(L_4)购自 CNW (Düsseldorf, Germany),十二甲基五硅氧烷(L_5)、四(三甲基硅氧基)硅烷(M_4Q)和硅酮油(黏度为 $5 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$,含 $L_6 \sim L_{14}$)购自 Aldrich (St. Louis, MO, USA),苯并[a]芘(B[a]P)和氘代二萘嵌苯(perylene- d_{12})购自 o2si (Charleston, SC, USA),它们的结构式见图 1。Bradford 试剂盒购自 Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA),NADPH 重生系统购自 Promega (Madison, WI, USA),二硫苏糖醇(DTT)购自 Merck (Kenilworth, NJ, USA),丙酮(农残级)购自 J. T. Baker (Center Valley, PA, USA),正己烷(农残级)购自 Fisher (Pittsburgh, PA, USA),正壬烷(99%)购自 Alfa Aesar (Ward Hill, MA, USA)。 KH_2PO_4 、 $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、EDTA、甘油和蔗糖均为分析纯。

实验中的仪器有 Beckman Coulter L-80XP 高速离心机、Thermo Scientific Multiskan FC 酶标仪和 Agilent 5975C 气相色谱-质谱联用仪。

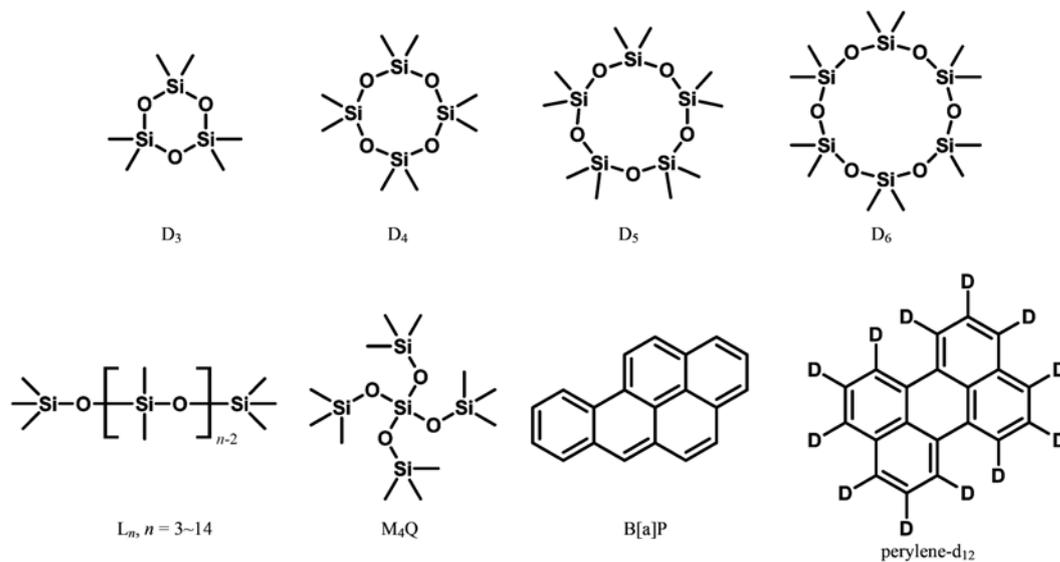


图 1 各标准品的结构式

Fig. 1 Molecular structures of standards

1.2 肝微粒体的制备

实验所用鲈鱼购自山东青岛的渔场,质量约为 2 kg。肝微粒体的制备基于 Dyer 等^[13]的研究方法。取约 5 g 新鲜肝组织(每次取样,混合 5~6 个个体的肝组织),加入 15 mL $25 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ PBS 提取缓冲液($\text{pH} = 7.4$,含 $1.25 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ EDTA、10% 甘油、 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ DTT),研磨均匀,在 4°C 下 $10\,000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心 15 min。取其上清液(S9),在 4°C 下

$100\,000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心 60 min。最后取出下层颗粒物(微粒体),用 $50 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ PBS 保存缓冲液($\text{pH} = 7.4$,含 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ EDTA、20% 甘油)稀释至约 15 mL,冻存于液氮中。

本实验所用鹌鹑购自山东日照的农场,质量约为 0.35 kg。肝微粒体的制备基于 Diaz 等^[14]的研究方法。取约 5 g 新鲜肝组织(每次取样,混合 5~6 个个体的肝组织),加入 15 mL $20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ PBS 提取

缓冲液 (pH = 7.4, 含 1 mmol·L⁻¹ EDTA、250 mmol·L⁻¹ 蔗糖), 研磨均匀, 在 4℃ 下 10 000 r·min⁻¹ 离心 30 min. 取其上清液 (S9), 在 4℃ 下 98 000 r·min⁻¹ 离心 90 min. 最后取出下层颗粒物 (微粒体), 用 20 mmol·L⁻¹ PBS 保存缓冲液 (pH = 7.4, 含 1 mmol·L⁻¹ EDTA、250 mmol·L⁻¹ 蔗糖、20% 甘油) 稀释至约 15 mL, 冻存于液氮中.

实验操作均在冰面进行. 微粒体的蛋白含量采用 Bradford 试剂盒-酶标仪法进行测试.

1.3 VMSs 的体外代谢

鲈鱼肝微粒体的体外代谢体系中, 依次加入 39 μL 50 mmol·L⁻¹ PBS 暴露缓冲液 (pH = 7.4, 含 1 mmol·L⁻¹ EDTA、20% 甘油、1 mmol·L⁻¹ DTT)、50 μL NADPH 重生系统 A 液和 10 μL B 液, 再用进样针取 1 μL 标准样品的丙酮溶液加至液面下方, 最后加入 100 μL 鲈鱼肝微粒体启动反应 [体系初始浓度: D₃ ~ D₆ 和 L₃ ~ L₅ 为 4 μmol·L⁻¹, 硅酮油为 4 μmol·L⁻¹ (分析浓度较高的 L₆ ~ L₉) 和 15 μmol·L⁻¹ (分析浓度较低的 L₁₀ ~ L₁₄), B[a]P 为 0.5 μmol·L⁻¹], 涡旋混匀后置于恒温箱中, 在 25℃ 下培养, 摇床速度为 120 r·min⁻¹. 暴露的时间梯度为 0、1、3、5、8 h, 每个时间点做 3 次平行样品.

鹌鹑肝微粒体的体外代谢体系中, 依次加入 39 μL 50 mmol·L⁻¹ PBS 暴露缓冲液 (pH = 7.4, 含 0.5 mmol·L⁻¹ EDTA、5 mmol·L⁻¹ MgCl₂)、50 μL NADPH 重生系统 A 液和 10 μL B 液, 再用进样针取 1 μL 标准样品的丙酮溶液加至液面下方, 最后加入 100 μL 鹌鹑肝微粒体启动反应 [体系初始浓度: D₃ ~ D₆ 和 L₃ ~ L₅ 为 4 μmol·L⁻¹, 硅酮油为 4 μmol·L⁻¹ (分析浓度较高的 L₆ ~ L₉) 和 15 μmol·L⁻¹ (分析浓度较低的 L₁₀ ~ L₁₄), B[a]P 为 2 μmol·L⁻¹], 涡旋混匀后置于恒温箱中, 在 39℃ 下培养, 摇床速度为 120 r·min⁻¹. 暴露的时间梯度为 0、10、30、50、80 min, 每个时间点做 3 次平行样品.

培养结束时, 加入 200 μL 冰冻丙酮终止反应. 涡旋混匀后, 分别加入 20 μL 250 μg·L⁻¹ 的 M₄Q 与 perylene-d₁₂ 作为内标, 用 1.5 mL 正己烷萃取 3 次. 合并有机相后, 加入 50 μL 正壬烷作为溶剂保持剂, 用 N₂ 气浓缩至约 50 μL. 最后封装保存于 -20℃.

1.4 GC-MS 分析

使用 Agilent HB-5MS 色谱柱 (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm). 进样量为 1 μL, 进样口温度为 200℃, 不分流进样. 以高纯 He 为载气, 流速 1.0

mL·min⁻¹. 程序升温设置: 起始温度为 40℃, 保持 2 min; 以 5℃·min⁻¹ 的速率升温至 90℃; 接着以 10℃·min⁻¹ 的速率升温至 150℃; 最后以 30℃·min⁻¹ 的速率升温至 300℃, 保持 5 min.

采用电子轰击 (EI) 离子源, 温度为 200℃, 四级杆温度为 150℃. 以选择离子模式 (SIM) 进行数据采集. 各分析物的选择离子见表 1, VMSs 的特征峰为 [M-CH₃]⁺ 或 [L₃-CH₃]⁺ (对于长链 VMSs), PAHs 的特征峰为其分子离子峰.

表 1 各分析物的选择离子

名称	选择离子	名称	选择离子
D ₃	207, 191, 96	L ₃	221, 73, 147
D ₄	281, 282	L ₄	207, 295, 73
D ₅	355, 356, 267	L ₅	281, 147, 369
D ₆	429, 341	L ₆ ~ L ₁₄	221, 147
B[a]P	252, 126	M ₄ Q	281, 147, 369
perylene-d ₁₂	264, 260, 258		

1.5 数据处理

VMSs 在肝微粒体体系的代谢符合一级反应动力学, 即:

$$\frac{dc}{dt} = -kc \quad (1)$$

式中, c 为底物浓度, 单位为 μg·L⁻¹; t 为培养时间, 单位为 h; k 为一级动力学速率常数, 单位为 h⁻¹. 式(1)积分后可得:

$$\ln c_t = -kt + \ln c_0 \quad (2)$$

式中, c_0 与 c_t 分别为底物的初始浓度和在 t 时刻的浓度, 单位为 μg·L⁻¹; 回归曲线的斜率为 k .

化学物质在体外代谢实验中的固有清除率为:

$$CL = \frac{k}{c_{\text{蛋白}}} \quad (3)$$

式中, CL 为固有清除率, 单位为 mL·(h·mg)⁻¹; $c_{\text{蛋白}}$ 为体系中蛋白的质量浓度, 单位为 mg·mL⁻¹. 代谢体系中加入的 B[a]P 用于校准不同批次样品的代谢速率差异, 从而获得相对固有清除率, 如下:

$$CL' = \frac{CL}{CL_{\text{B[a]P}}} = \frac{k(\text{VMS})}{k(\text{B[a]P})} \quad (4)$$

1.6 分子性质计算

VMSs 的分子结构优化采用 Fujitsu 的 Scigress Explorer Ultra V7.7.0.47 在半经验量子化学方法 PM3 下、水溶液状态中进行, 计算的分子参数包括最高已占分子轨道的能量 $\varepsilon_{\text{HOMO}}$ 、最低未占分子轨道的能量 $\varepsilon_{\text{LUMO}}$ 、 $\varepsilon_{\text{HOMO}}$ 与 $\varepsilon_{\text{LUMO}}$ 的能级差 $\Delta\varepsilon$ 、偶极矩大小 μ 、分子两端 2 个 Si 原子 (环状

VMSs 所有 Si 原子)所带电荷量的平均值 Q_{Si} 、分子两端 2 个 O 原子(环状 VMSs 所有 O 原子)所带电荷量的平均值 Q_{O} 、分子两端 6 个 C 原子(环状 VMSs 所有 C 原子)所带电荷量的平均值 Q_{C} 。

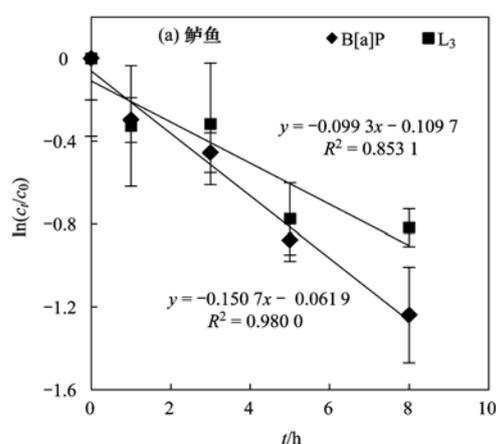
$D_4 \sim D_6$ 和 $L_3 \sim L_4$ 的辛醇-水分配系数 $\lg K_{\text{ow}}$ 为实测值^[15],其余 VMSs 的 $\lg K_{\text{ow}}$ 值采用美国 EPA 的 EPI suite V4.11 计算所得。

回归分析由 SPSS PASW Statistics V18.0.0 完成。

2 结果与讨论

2.1 鲈鱼体外代谢速率

VMSs 和 B[a]P 在鲈鱼肝微粒体中的代谢符合



一级动力学,一级动力学的线性拟合关系如图 2(a) 所示. VMSs 的固有清除率为 $0 \sim 0.031 \text{ mL} \cdot (\text{h} \cdot \text{mg})^{-1}$ (表 2). 其中,大部分 VMSs ($D_3 \sim D_5$ 和 $L_4 \sim L_{14}$) 在鲈鱼肝微粒体中难以代谢,与 POPs 物质(如大部分 PCBs、BDE-47、BDE-154 等)在鱼肝微粒体中难以代谢的行为相似^[16]. D_6 和 L_3 被观测到有稳定代谢的现象,固有清除率为 $0.018 \sim 0.031 \text{ mL} \cdot (\text{h} \cdot \text{mg})^{-1}$,该代谢速率与代谢较慢的个人护理品(香水成分)的固有清除率相近[异长叶烷酮、甲基柏木酮等, $0.10 \sim 0.19 \text{ mL} \cdot (\text{h} \cdot \text{mg})^{-1}$]^[17]. 结果说明 VMSs 在鱼体中难以代谢或代谢缓慢,该结果与利用药代动力学在鱼体中拟合计算出的低代谢速率相一致($4.5 \times 10^{-5} \sim 1.14 \times 10^{-4} \text{ h}^{-1}$)^[7].

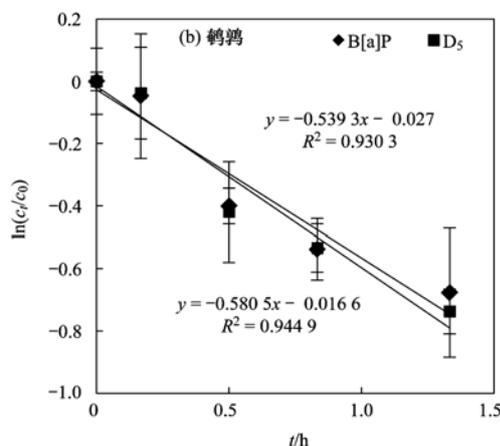


图 2 VMSs 和 B[a]P 在鲈鱼和鹌鹑肝微粒体中的代谢

Fig. 2 VMSs and B[a]P metabolized in liver microsomes of weever and quail

肝脏体外代谢体系的再现性具有不稳定性,容易造成不同批次之间物质代谢速率的偏差较大,难以被直接比较. 例如, Fay 等^[18]的肝细胞代谢研究中,同种物质在同一实验室获得的固有清除率偏差系数达 $4.1\% \sim 30\%$; 而不同实验室之间的差异甚至高达 $27\% \sim 61\%$. 因此,本实验引入可稳定代谢、常用于体外代谢测试的 B[a]P 作为基准物质,校准不同批次肝脏样品的酶活性水平和代谢能力,能极大降低肝脏体外代谢体系的实验偏差,便于比较各 VMSs 的代谢速率. B[a]P 在鲈鱼肝微粒体中的固有清除率为 $(0.040 \pm 0.011) \text{ mL} \cdot (\text{h} \cdot \text{mg})^{-1}$,与以往研究报道的 $0.032 \sim 0.088 \text{ mL} \cdot (\text{h} \cdot \text{mg})^{-1}$ (虹鳟鱼肝脏 S9 和微粒体)^[19]、 $(0.37 \pm 0.12) \text{ mL} \cdot (\text{h} \cdot \text{mg})^{-1}$ (虹鳟鱼肝脏 S9)^[20] 相当. 经 B[a]P 校正后, $D_3 \sim D_5$ 和 $L_4 \sim L_{14}$ 的相对固有清除率为 0; D_6 和 L_3 的相对固有清除率为 $0.27 \sim 0.66$ (表 2).

2.2 鹌鹑体外代谢速率

为了验证鹌鹑代替水生鸟类研究化学物质代谢行为的合理性,本文测试了鹌鹑肝微粒体的代谢酶活性. 结果表明鹌鹑肝微粒体中 EROD 酶、PROD 酶、MROD 酶和 BROD 酶的活性分别为 (6.8 ± 0.1) 、 (1.7 ± 0.8) 、 (10.5 ± 2.2) 和 $(10.7 \pm 0.3) \text{ pmol} \cdot (\text{min} \cdot \text{mg})^{-1}$. 该数值与已报道的海鸥、海燕、鹧鸪、鸡等鸟类的酶活性水平相当[4 种 CYP 酶的活性分别为 $2.2 \sim 23$ 、 $0.9 \sim 2.6$ 、 $1.7 \sim 33$ 和 $11 \text{ pmol} \cdot (\text{min} \cdot \text{mg})^{-1}$]^[21-23]. 因此,鹌鹑适合作为模式动物研究化学物质在水生鸟类中的体外代谢行为. 本研究中, B[a]P 在鹌鹑肝微粒体中代谢的固有清除率为 $(1.4 \pm 0.2) \text{ mL} \cdot (\text{h} \cdot \text{mg})^{-1}$,是在鲈鱼肝微粒体中的 35 倍. 鉴于鸟类对于化学物质的代谢速率远高于鱼类,本研究将鹌鹑的体外代谢的培养时间缩短为 $0 \sim 90 \text{ min}$,而 B[a]P 的初始浓度则需提高至 $2 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

表 2 VMSs 的体外代谢固有清除率/ $\text{mL}\cdot(\text{h}\cdot\text{mg})^{-1}$ Table 2 *In vitro* intrinsic clearance rates of VMSs/ $\text{mL}\cdot(\text{h}\cdot\text{mg})^{-1}$

物质	鲈鱼			鹌鹑		
	CL	CL'	R^2	CL	CL'	R^2
B[a]P	0.040 ± 0.011	1	0.919 2	1.4 ± 0.2	1	0.938 7
D ₃	— ¹⁾	—	0.108 7	0.69	0.48	0.714 0
D ₄	—	—	0.005 8	0.82	0.50	0.969 9
D ₅	—	—	0.459 7	1.3	1.1	0.944 9
D ₆	0.018	0.27	0.649 0	1.4	1.1	0.956 3
L ₃	0.031	0.66	0.853 1	0.81	0.83	0.5797
L ₄	—	—	0.003 1	1.7	1.1	0.897 1
L ₅	—	—	0.010 8	1.4	0.87	0.969 0
L ₆	—	—	0.050 4	0.62	0.45	0.974 1
L ₇	—	—	0.335 3	0.51	0.38	0.872 3
L ₈	—	—	0.315 6	0.30	0.22	0.497 4
L ₉	—	—	0.021 2	0.25	0.18	0.364 1
L ₁₀	—	—	0.264 1	0.48	0.40	0.906 4
L ₁₁	—	—	0.016 5	0.29	0.24	0.781 7
L ₁₂	—	—	0.127 0	0.39	0.32	0.792 3
L ₁₃	—	—	0.021 4	0.27	0.23	0.613 9
L ₁₄	—	—	0.000 4	0.35	0.29	0.569 6

1) 未观测到有代谢现象

本研究首次测定了 VMSs 在鸟中的代谢速率. 16 种 VMSs 在鹌鹑肝微粒体中均能稳定代谢并符合一级动力学规律[图 2(b)], 固有清除率为 $0.25 \sim 1.7 \text{ mL}\cdot(\text{h}\cdot\text{mg})^{-1}$ (表 2). VMSs 在鲈鱼肝微粒体中的固有清除率只有其在鹌鹑肝微粒体中的 $0\% \sim 4.7\%$, 说明 VMSs 在鹌鹑中的代谢速率显著高于鲈鱼, 这与文献报道的鸟类肝脏酶活性高于鱼类(约为 2~21 倍)相符^[24].

利用 B[a]P 校正后的相对固有清除率比较不同 VMSs 的代谢速率差异, 发现 D₃~D₄ 和 L₆~L₁₄ 代谢较慢, 相对固有清除率为 $0.18 \sim 0.50$; D₅~D₆ 和 L₃~L₅ 代谢较快, 相对固有清除率为 $0.83 \sim 1.1$. 值得注意的是, 环状 VMSs 的相对固有清除率随 Si 原子数的增加而上升, 链状 VMSs 则随 Si 原子数的增加而有下降趋势(图 3).

为了解析影响 VMSs 代谢速率的主要因素, 进一步研究了 VMSs 代谢速率与其理化性质指标的关系. 选出 VMSs 的理化性质指标包括: 能量参数 (ϵHOMO 、 ϵLUMO 和 $\Delta\epsilon$)、几何参数(μ)、电性参数 (Q_{Si} 、 Q_{O} 和 Q_{C}) 和疏水参数 ($\lg K_{\text{ow}}$). 经结构优化与量子化学计算, VMSs 各分子的理化性质如表 3 所示. 以 VMSs 相对固有清除率为因变量, VMSs 各理化参数为自变量, 进行逐步多元线性回归后, 留下显著性的自变量为 $\lg K_{\text{ow}}$ 和 Q_{C} , 可获得如下回归关系:

$$\text{CL}' = -0.045 \lg K_{\text{ow}} - 34.590 Q_{\text{C}} - 8.710$$

$$(r^2 = 0.73, P = 0.000 2) \quad (5)$$

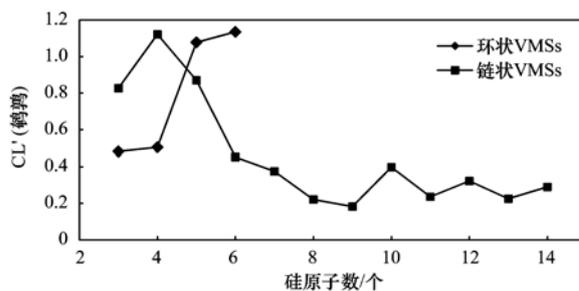


图 3 VMSs 在鹌鹑肝微粒体中的相对固有清除率

Fig. 3 Relative intrinsic clearance rates of VMSs in liver microsomes of quail

一般认为, 有机物的代谢速率随 $\lg K_{\text{ow}}$ 的增加而下降^[25], 即亲脂性越高, 可被生物利用、转化的难度越大. 然而 $\lg K_{\text{ow}}$ 并不是决定代谢速率的唯一因素, 分子体积、形成氢键的能力^[26]、电荷分布、刚体的转动惯量^[27]等也会对有机物在生物体内的代谢造成较大影响, 如 PBDEs 在大鼠肝微粒体中的代谢降解速率与分子体积呈负相关, 与 ϵHOMO 、 μ 等呈正相关^[28]. 本研究的计算结果表明, VMSs 的 $\lg K_{\text{ow}}$ 与相对固有清除率呈负相关, 这与传统研究的结果相符^[24], 但是不能忽略物质电性参数 (Q_{C}) 对其代谢的影响. 电性参数对代谢的影响可能解释为: 在分子电中性的条件下, C 原子所带负电荷越多, 使得与其相连的 Si 原子所带正电荷越多, 越容易接受 O 的进攻从而被氧化. 这与经典的 Fleming-Tamao 氧化反应机理类似: Si 原子的正电荷越多, 越有利于过氧基团或其他氧化物种对 Si 原子的进

表 3 VMSs 的理化性质

Table 3 Physicochemical properties of VMSs

VMS	ϵ HOMO /eV	ϵ LUMO /eV	$\Delta\epsilon$ /eV	μ (偶极矩) /Debye	Q_{Si} $\times 1.6 \times 10^{-19}/C$	Q_O $\times 1.6 \times 10^{-19}/C$	Q_C $\times 1.6 \times 10^{-19}/C$	lgK_{ow}	CL'(鹌鹑)
D ₃	-8.658	1.191	9.849	0.016	0.832	-0.584	-0.271	5.64	0.48
D ₄	-8.751	1.497	10.248	0.008	0.830	-0.572	-0.281	6.98	0.50
D ₅	-8.563	1.545	10.108	1.343	0.849	-0.568	-0.291	8.09	1.1
D ₆	-8.370	1.568	9.938	0.777	0.857	-0.558	-0.295	8.87	1.1
L ₃	-9.145	1.170	10.315	2.324	0.633	-0.559	-0.286	6.79	0.83
L ₄	-9.002	1.334	10.336	1.374	0.635	-0.563	-0.284	8.14	1.1
L ₅	-8.820	1.338	10.158	2.675	0.638	-0.563	-0.285	9.61	0.87
L ₆	-8.783	1.393	10.176	1.494	0.639	-0.564	-0.285	11.07	0.45
L ₇	-8.718	1.440	10.158	2.759	0.640	-0.563	-0.284	12.52	0.38
L ₈	-8.663	1.448	10.111	3.422	0.640	-0.566	-0.284	13.98	0.22
L ₉	-8.545	1.390	9.935	2.255	0.638	-0.566	-0.286	15.43	0.18
L ₁₀	-8.533	1.414	9.947	2.543	0.639	-0.565	-0.284	16.89	0.40
L ₁₁	-8.526	1.469	9.995	2.815	0.640	-0.567	-0.284	18.34	0.24
L ₁₂	-8.556	1.443	9.999	5.216	0.642	-0.569	-0.285	19.80	0.32
L ₁₃	-8.503	1.448	9.951	3.069	0.641	-0.565	-0.283	21.25	0.23
L ₁₄	-8.430	1.492	9.922	2.594	0.642	-0.566	-0.286	22.71	0.29

攻,形成 Si—O 键;同时 C 原子的负电荷越多,越有利于烷基向过氧基团的亲电性 O 上迁移,该过程最终使得 Si—C 键被氧化为 Si—O 键^[29]。

2.3 对生物富集性的指示意义

化学物质的生物富集性,是其在生物体内的同化作用和代谢过程共同决定的^[12]。其中,亲脂性指标(lgK_{ow})已经被世界各国政府和组织用来评估化学物质的生物富集性;而代谢速率由于测试问题往往被忽略,容易导致生物富集性预测的不确定性。生物蓄积性模型的模拟结果表明,代谢能够显著影响超疏水性物质的生物蓄积性^[30]。比如:多环芳烃虽然亲脂性较高,但由于在生物体内极易代谢^[31],在食物网中呈现营养层次稀释现象^[32]。活体动物实验能准确评估化学物质的生物蓄积性,因为活体暴露综合考虑了污染物的吸收、分布、代谢和排泄关键环节,但是对于众多化学物质不可能一一进行动物暴露测试。相比之下,体外测试体系快速便捷并且更为经济,适用于化学物质的快速评估。本研究开发的肝微粒体体外代谢方法能够评估污染物的代谢速率,另外污染物在生物体内的吸收、分布和排泄均由其 lgK_{ow} 决定。因此,对体外代谢速率及亲脂性的分析测试有助于快速而准确地评估化学物质的生物富集性。

在本研究中,VMSs 的 lgK_{ow} 为 5~23,具有高亲脂性;而鲈鱼肝微粒体的代谢速率测试表明,D₃~D₅ 难以代谢,D₆ 可缓慢代谢,说明 D₃~D₅ 应该具有较高的生物富集性。这与 McGoldrick 等^[33] 的研究

结果相符:加拿大伊利湖底栖水生食物网中,D₄ 和 D₅ 呈生物放大性,D₆ 在食物网中呈现生物不放大。同样的,Jia 等^[2] 和 Borgå 等^[34] 的研究发现,D₅ 在中国大连湾和挪威淡水湖泊食物网呈现显著的生物放大。另外,现有报道仅以鱼类作为最高营养级生物。本研究发现 D₃~D₆ 均能在鹌鹑肝微粒体代谢体系中稳定代谢,该结果表明 D₃~D₆ 在以鸟类为最高营养级生物的食物网中可能不存在明显的生物放大现象。

针对链状 VMSs,本研究发 现 鲈 鱼 肝 微 粒 体 代 谢 体 系 中,L₄~L₁₄ 难以代谢,而 L₃ 可缓慢代谢;鹌鹑肝微粒体代谢体系中,L₃~L₁₄ 均能稳定代谢。结果表明,L₄~L₁₄ 可能在以鱼类为终点的食物链中存在显著的生物放大现象。但是,目前未有关于链状 VMSs 生物富集性的报道,L₄~L₁₄ 在鱼类中的富集行为值得进一步探究。

3 结论

(1) 鲈鱼肝微粒体代谢体系中,D₃~D₅ 和 L₄~L₁₄ 难以代谢;D₆ 和 L₃ 的固有清除率为 0.018~0.031 mL·(h·mg)⁻¹,相对于 B[a]P 的固有清除率为 0.27~0.66。D₅ 在鲈鱼肝微粒体中难以代谢,与其在水生食物网中呈现显著生物放大性相一致;L₄~L₁₄ 均难以代谢,表明链状 VMSs 类物质可能具有较高的生物富集性,需要进一步探究。

(2) 鹌鹑肝微粒体代谢体系中,VMSs 固有清除率为 0.25~1.7 mL·(h·mg)⁻¹,相对于 B[a]P 的固

有清除率为 $0.18 \sim 1.1 \text{ mL} \cdot (\text{h} \cdot \text{mg})^{-1}$. VMSs 在鹌鹑中的代谢速率显著高于鲈鱼. 量子化学计算表明, VMSs 相对固有清除率的大小主要取决于 $\lg K_{ow}$ 和 Q_c , 电性参数对代谢的影响与 Fleming-Tamao 氧化反应机制相似. 代谢速率结合 $\lg K_{ow}$ 表明 $D_3 \sim D_6$ 和 $L_3 \sim L_{14}$ 在鸟类中可能不存在明显的生物放大现象.

参考文献:

- [1] Horri Y, Kannan K. Survey of organosilicone compounds, including cyclic and linear siloxanes, in personal-care and household products [J]. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 2008, **55**(4): 701-710.
- [2] Jia H L, Zhang Z F, Wang C Q, et al. Trophic transfer of methyl siloxanes in the marine food web from coastal area of Northern China [J]. Environmental Science & Technology, 2015, **49**(5): 2833-2840.
- [3] Genualdi S, Harner T, Cheng Y, et al. Global distribution of linear and cyclic volatile methyl siloxanes in air [J]. Environmental Science & Technology, 2011, **45**(8): 3349-3354.
- [4] Hong W J, Jia H L, Liu C, et al. Distribution, source, fate and bioaccumulation of methyl siloxanes in marine environment [J]. Environmental Pollution, 2014, **191**: 175-181.
- [5] Sanchís J, Cabrerizo A, Galbaán-Malagoón C, et al. Unexpected occurrence of volatile dimethylsiloxanes in Antarctic soils, vegetation, phytoplankton, and krill [J]. Environmental Science & Technology, 2015, **49**(7): 4415-4424.
- [6] Wang D G, Norwood W, Alaei M, et al. Review of recent advances in research on the toxicity, detection, occurrence and fate of cyclic volatile methyl siloxanes in the environment [J]. Chemosphere, 2013, **93**(5): 711-725.
- [7] Whelan M J, Breivik K. Dynamic modelling of aquatic exposure and pelagic food chain transfer of cyclic volatile methyl siloxanes in the Inner Oslofjord [J]. Chemosphere, 2013, **93**(5): 794-804.
- [8] Woodburn K, Drottar K, Domoradzki J, et al. Determination of the dietary biomagnification of octamethylcyclotetrasiloxane and decamethylcyclopentasiloxane with the rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) [J]. Chemosphere, 2013, **93**(5): 779-788.
- [9] Varapath S, Salyers K L, Plotzke K P, et al. Identification of metabolites of octamethylcyclotetrasiloxane (D_4) in rat urine [J]. Drug Metabolism & Disposition, 1999, **27**(11): 1267-1273.
- [10] Varapath S, McMahon J M, Plotzke K P. Metabolites of hexamethyldisiloxane and decamethylcyclopentasiloxane in Fischer 344 rat urine—a comparison of a linear and a cyclic siloxane [J]. Drug Metabolism & Disposition, 2003, **31**(2): 206-214.
- [11] Bletsou A A, Asimakopoulos A G, Stasinakis A S, et al. Mass loading and fate of linear and cyclic siloxanes in a wastewater treatment plant in Greece [J]. Environmental Science & Technology, 2013, **47**(4): 1824-1832.
- [12] Weisbrod A V, Sahi J, Segner H, et al. The state of *in vitro* science for use in bioaccumulation assessments for fish [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2009, **28**(1): 86-96.
- [13] Dyer S D, Bernhard M J, Cowan-Ellsberry C, et al. *In vitro* biotransformation of surfactants in fish. Part II—alcohol ethoxylate (C16E08) and alcohol ethoxylate sulfate (C14E02S) to estimate bioconcentration potential [J]. Chemosphere, 2009, **76**(7): 989-998.
- [14] Diaz G J, Murcia H W, Cepeda S M. Cytochrome P450 enzymes involved in the metabolism of aflatoxin B₁ in chickens and quail [J]. Poultry Science, 2010, **89**(11): 2461-2469.
- [15] Xu S H, Kozerski G, Mackay D. Critical review and interpretation of environmental data for volatile methylsiloxanes: partition properties [J]. Environmental Science & Technology, 2014, **48**(20): 11748-11759.
- [16] Mizukawa K, Yamada T, Matsuo H, et al. Biomagnification and debromination of polybrominated diphenyl ethers in a coastal ecosystem in Tokyo Bay [J]. Science of the Total Environment, 2013, **449**: 401-409.
- [17] Laue H, Gfeller H, Jenner K J, et al. Predicting the bioconcentration of fragrance ingredients by rainbow trout using measured rates of *in vitro* intrinsic clearance [J]. Environmental Science & Technology, 2014, **48**(16): 9486-9495.
- [18] Fay K A, Mingoia R T, Goeritz I, et al. Intra- and interlaboratory reliability of a cryopreserved trout hepatocyte assay for the prediction of chemical bioaccumulation potential [J]. Environmental Science & Technology, 2014, **48**(14): 8170-8178.
- [19] Han X, Nabb D L, Yang C H, et al. Liver microsomes and S9 from rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*): comparison of basal-level enzyme activities with rat and determination of xenobiotic intrinsic clearance in support of bioaccumulation assessment [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2009, **28**(3): 481-488.
- [20] Lee Y S, Lee D H Y, Delafoulhouze M, et al. *In vitro* biotransformation rates in fish liver S9: effect of dosing techniques [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2014, **33**(8): 1885-1893.
- [21] Yang Y F, Wiseman S, Cohen-Barnhouse A M, et al. Effects of *in ovo* exposure of white leghorn chicken, common pheasant, and Japanese quail to 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-*p*-dioxin and two chlorinated dibenzofurans on CYP1A induction [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2010, **29**(7): 1490-1502.
- [22] Abiola F, Lorgue G, Benoit E, et al. Effects of PCBs on plasma enzymes, testosterone level, and hepatic xenobiotic metabolism in the grey partridge, *Perdix perdix* [J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 1989, **43**(3): 473-480.
- [23] Helgason L B, Arukwe A, Gabrielsen G W, et al. Biotransformation of PCBs in Arctic seabirds: characterization of phase I and II pathways at transcriptional, translational and activity levels [J]. Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology & Pharmacology, 2010, **152**(1): 34-41.
- [24] Ruus A, Sandvik M, Uglund K I, et al. Factors influencing activities of biotransformation enzymes, concentrations and compositional patterns of organochlorine contaminants in members of a marine food web [J]. Aquatic Toxicology, 2002, **61**(1-2): 73-87.
- [25] Arnot J A, Meylan W, Tunkel J, et al. A quantitative structure-

- activity relationship for predicting metabolic biotransformation rates for organic chemicals in fish[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2009, **28**(6): 1168-1177.
- [26] Kuo D T F, Di Toro D M. Biotransformation model of neutral and weakly polar organic compounds in fish incorporating internal partitioning [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2013, **32**(8): 1873-1881.
- [27] Dimitriou-Christidis P, Autenrieth R L, Abraham M H. Quantitative structure-activity relationships for kinetic parameters of polycyclic aromatic hydrocarbon biotransformation [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2008, **27**(7): 1496-1504.
- [28] Harju M, Hamers T, Kamstra J H, *et al.* Quantitative structure-activity relationship modeling on *in vitro* endocrine effects and metabolic stability involving 26 selected brominated flame retardants[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2007, **26**(4): 816-826.
- [29] Jones G R, Landais Y. The oxidation of the carbon-silicon bond [J]. *Tetrahedron*, 1996, **52**(22): 7599-7662.
- [30] Mackay D, Powell D E, Woodburn K B. Bioconcentration and aquatic toxicity of superhydrophobic chemicals: a modeling case study of cyclic volatile methyl siloxanes [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, **49**(19): 11913-11922.
- [31] Nichols J W, Hoffman A D, Ter Laak T L, *et al.* Hepatic clearance of 6 polycyclic aromatic hydrocarbons by isolated perfused trout livers: prediction from *in vitro* clearance by liver S9 fractions[J]. *Toxicological Sciences*, 2013, **136**(2): 359-372.
- [32] Wan Y, Jin X H, Hu J Y, *et al.* Trophic dilution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in a marine food web from Bohai Bay, North China [J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, **41**(9): 3109-3114.
- [33] McGoldrick D J, Chan C, Drouillard K G, *et al.* Concentrations and trophic magnification of cyclic siloxanes in aquatic biota from the Western Basin of Lake Erie, Canada [J]. *Environmental Pollution*, 2014, **186**: 141-148.
- [34] Borgå K, Fjeld E, Kierkegaard A, *et al.* Consistency in trophic magnification factors of cyclic methyl siloxanes in pelagic freshwater food Webs leading to brown trout [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, **47**(24): 14394-14402.

CONTENTS

Scavenging Effect of Rime and East Wind on PM _{2.5} Under Air Heavy Pollution in Beijing	SUN Zhao-bin, LIAO Xiao-nong, WANG Zhan-shan, <i>et al.</i> (3679)
Impact of Collision Removal of Rainfall on Aerosol Particles of Different Sizes	DONG Qun, ZHAO Pu-sheng, CHEN Yi-na (3686)
Source Apportionment and Health Risk Assessment of VOCs During the Haze Period in the Winter in Beijing	LIU Dan, XIE Qiang, ZHANG Xin, <i>et al.</i> (3693)
Pollution Characteristics and Emission Coefficient of Volatile Organic Compounds from Shoe-making Industry in Zhejiang Province	XU Zhi-rong, YAO Yi, CAI Wei-dan, <i>et al.</i> (3702)
Oxidative Capacity of the PM ₁₀ and PM _{2.5} in Beijing During 2014 APEC	GUO Qian, SHAO Long-yi, WANG Wen-hua, <i>et al.</i> (3708)
Concentration, Water-Soluble Ionic and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Composition and Sources of PM _{2.5} During Summer in Hongshan District, Wuhan	SUN Yan, QI Shi-hua, ZHANG Li, <i>et al.</i> (3714)
Statistical Characteristics of Urban Changzhou PM _{2.5} Based on <i>k</i> -means Analysis	WANG Zhen, YU Yi-jun, XU Pu-qing, <i>et al.</i> (3723)
Comparison Test Between On-line Monitoring of Water-soluble Ions and Filter-based Manual Methods for PM _{2.5}	YANG Dong-yan, LIU Bao-xian, SHI Ai-jun, <i>et al.</i> (3730)
Chemical Composition of Water-soluble Ions in Smoke Emitted from Tree Branch Combustion	LIU Gang, HUANG Ke, LI Jiu-hai, <i>et al.</i> (3737)
Number Concentration and Size Distribution of Particles Emitted by Light-duty Gasoline Vehicles	FAN Xiao-xiao, JIANG Jing-kun, ZHANG Qiang, <i>et al.</i> (3743)
Testbed-Based Exhaust Emission Factors for Marine Diesel Engines in China	XING Hui, DUAN Shu-lin, HUANG Lian-zhong, <i>et al.</i> (3750)
Distribution, Source and Human Exposure of Phthalic Acid Esters (PAEs) in Surface Dust in Urban Area of Xi'an City, China	ZHANG Wen-juan, WANG Li-jun, WANG Li, <i>et al.</i> (3758)
Mercury Emission Characteristics and Mercury Concentrations of Municipal Solid Waste in Waste Incineration Plants	DUAN Zhen-ya, SU Hai-tao, WANG Feng-yang, <i>et al.</i> (3766)
Role of Sulfate-Reducing Bacteria in Mercury Methylation in Soil of the Water-Level-Fluctuating Zone of the Three Gorges Reservoir Area	CHEN Rui, CHEN Hua, WANG Ding-yong, <i>et al.</i> (3774)
Impact of Urbanization on the Sources of Dissolved <i>n</i> -alkane in Underground River	LIAO Yu, SUN Yu-chuan, SHEN Li-cheng, <i>et al.</i> (3781)
Source Apportionment and Ecological Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surface Water from Yangtze River, China; Based on PMF Model	WANG Cheng-long, ZOU Xin-qing, ZHAO Yi-fei, <i>et al.</i> (3789)
Hydro-chemical Characteristics and Quality Assessment of Surface Water in Gongga Mountain Region	HE Xiao-li, WU Yan-hong, ZHOU Jun, <i>et al.</i> (3798)
UV-Visible Spectra Properties of DOM from Taizi River in Benxi City Section by Multivariable Analysis	QIAN Feng, WU Jie-yun, YU Hui-bin, <i>et al.</i> (3806)
Vertical Distribution Characteristics of Dissolved Organic Matter in Groundwater and Its Cause	HE Xiao-song, ZHANG Hui, HUANG Cai-hong, <i>et al.</i> (3813)
Sediment Characteristics of Sewer in Different Functional Areas of Kunming	CHANG Hai-dong, JIN Peng-kang, FU Bo-wen, <i>et al.</i> (3821)
Concentration of Phosphorus in Sediments Interstitial Water as Affected by Distribution of Aquatic Plants in Dianchi Lake	DING Shuai, WANG Sheng-rui, ZHANG Rui, <i>et al.</i> (3828)
Efficiency and Mechanism of Capping with Purple Parent Rocks to Control Phosphorus Release from Sediments	HUANG Xue-jiao, SHI Wen-hao, NI Jiu-pai, <i>et al.</i> (3835)
Temporal and Spatial Distribution of Phosphorus in Paddy Fields Under Cyclic Irrigation of Drainage Water	JIAO Ping-jin, XU Di, ZHU Jian-qiang, <i>et al.</i> (3842)
GO/QPEI Nanocomposite for Fast and High-capacity Removal of <i>M. Aeruginosa</i>	LI Jie, XIAO Lin (3850)
Enhanced Pollutant Removal Performance of an Integrated Biological Settling Tank from Micro-polluted Water Bodies	WANG Wen-dong, LIU Hui, MA Cui, <i>et al.</i> (3858)
Odorants Removal and Microbial Characteristics in Treatment of Micro-polluted Source Water with Biological Powdered Activated Carbon-Ultrafiltration Combined Process	XUAN Yong-qi, ZHOU Li, DENG Hui-ping, <i>et al.</i> (3864)
Effect of Polysilicic Acid on the Deposition Behavior of Different Aluminum Species	ZHAO Yuan-yuan, ZHANG Yue, LI Su-ying, <i>et al.</i> (3870)
Concentration Variation and Removal of Amino Acids in Typical Drinking Sources in the South of China	LIU Wei, CAI Guang-qiang, LU Xiao-yan, <i>et al.</i> (3877)
Degradation of the Nitrogenous Heterocyclic Compound Quinoline by O ₃ /UV	CHEN Ao-lei, CHANG Feng-min, WANG Cui-ping, <i>et al.</i> (3884)
Impact of Anthraquinone-2-sulfonic Acid on the MO Decolorization, Hydrogen Production and Energy Creation During Anaerobic Fermentation of <i>Klebsiella oxytoca</i> GS-4-08 with Sucrose	HU Jin-mei, YU Lei, HUANG Tian-yin (3891)
Classification and Analysis of Dissolved Organic Matter in 2-Buternal Manufacture Wastewater	SUN Xiu-mei, SONG Guang-qing, XI Hong-bo, <i>et al.</i> (3899)
Concentration of Nitrate in Main Anoxic Stage and PHA, TP Metabolism for Nitrogen and Phosphorus Removal in Single Sludge System with Continuous Flow	WANG Xiao-ling, YUAN Dong-dan, BAI Li, <i>et al.</i> (3906)
Distribution Characteristics of Anaerobic Ammonia Oxidation Bacteria in Sediments from the Adjacent Seas of Yangtze Estuary	FU Lu-lu, ZHEN Yu, HE Hui, <i>et al.</i> (3914)
Bacterial Community Composition of Activated Sludge from Coking Wastewater	MENG Xiao-jun, LI Hai-bo, CAO Hong-bin, <i>et al.</i> (3923)
Soil Bacterial Communities Under Different Vegetation Types in the Loess Plateau	LIU Yang, HUANG Yi-mei, ZENG Quan-chao (3931)
Effects of Phenol on Activity and Microfauna Community Structure of Activated Sludge	HU Xiao-bing, RAO Qiang, TANG Su-lan, <i>et al.</i> (3939)
Comparative Investigation of Antibiotic Resistance Genes Between Wastewater and Landfill Leachate	HUANG Fu-yi, LI Hu, AN Xin-li, <i>et al.</i> (3949)
Performance and Influencing Factors of Dissimilatory Nitrate Reduction to Ammonium Process by the Strain <i>Desulfonitrospira</i> sp. CMX	XIE Bing-ke, ZHANG Yu, WANG Xiao-wei, <i>et al.</i> (3955)
Effect of Straw Incorporation and Domestic Sewage Irrigation on Ammonia Volatilization from Paddy Fields	XU Shan-shan, HOU Peng-fu, FAN Li-hui, <i>et al.</i> (3963)
Seasonal Effect of Simulated Nitrogen Deposition on Soil Respiration and Soil Enzyme Activity in Masson Pine Forest in Mt. Jinyun, Chongqing, China	ZENG Qing-ping, HE Bing-hui, LI Yuan, <i>et al.</i> (3971)
Effects of Biochar Amendment and Irrigation on Denitrification Losses in Greenhouse Tomato Fields	ZHANG Wen-juan, SHE Dong-li, Gamareldawla H. D. Agbna, <i>et al.</i> (3979)
Effects of Soil Texture on Autotrophic CO ₂ Fixation Bacterial Communities and Their CO ₂ Assimilation Contents	WANG Qun-yan, WU Xiao-hong, ZHU Zhen-ke, <i>et al.</i> (3987)
Simulation of the Absorption, Migration and Accumulation Process of Heavy Metal Elements in Soil-crop System	SHI Ya-xing, WU Shao-hua, ZHOU Sheng-lu, <i>et al.</i> (3996)
Synergetic Control of Bioavailability of Pb, Cd and As in the Rice Paddy System by Combined Amendments	WANG Ying-jie, ZOU Jia-ling, YANG Wen-tao, <i>et al.</i> (4004)
Effects of Different Organic Materials on Bio-availability of Cd, Pb in a Contaminated Greenhouse Soil	ZHOU Gui-yu, JIANG Hui-min, YANG Jun-cheng, <i>et al.</i> (4011)
Effect of Montmorillonite on Fractions and Availability of Phosphorus in Soils Applied with Organic Fertilizer	SONG Xian-wei, ZHAO Xiu-lan, ZHANG Jin-zhong, <i>et al.</i> (4020)
Effect of Nano Zeolite on Chemical Fractions of Cd in Soil and Uptake by Chinese Cabbage at Different Soil pH and Cadmium Levels	QIN Yu-li, XIONG Shi-juan, XU Wei-hong, <i>et al.</i> (4030)
Characterization of Cr Tolerance and Accumulation in <i>Lolium perenne</i> L. and <i>Pharbitis purpurea</i> (L.) Voigt	DONG Bing-bing, CHEN Yu-yuan, HUI Hong-xia, <i>et al.</i> (4044)
<i>In vitro</i> Metabolism of Volatile Methyl Siloxanes	LI Min-dan, ZHENG Guo-mao, WAN Yi, <i>et al.</i> (4054)
Efficiency of Aerobic Co-composting of Urban Sludge and Chinese Medicinal Herbal Residues	SU Cheng-yuan, ZHENG Peng, RUAN Qi-hua, <i>et al.</i> (4062)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 赵进才

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
赵进才 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)

2016年10月15日 第37卷 第10期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 37 No. 10 Oct. 15, 2016

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	赵进才	Editor-in -Chief		ZHAO Jin-cai
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	中国国际图书贸易集团有限公司 (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