

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第39卷 第3期

Vol.39 No.3

2018

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

长三角典型站点冬季大气 $PM_{2.5}$ 中 OC、EC 污染特征	康晖, 朱彬, 王红磊, 施双双 (961)
南京北郊能见度变化中二次无机盐消光的重要作用	于超, 于兴娜, 赵天良, 张蕾, 马国煦, 王咏薇 (972)
常州夏冬季 $PM_{2.5}$ 中无机组分昼夜变化特征与来源解析	刘佳澍, 顾远, 马帅帅, 苏亚兰, 叶招莲 (980)
天津市春季道路降尘 $PM_{2.5}$ 和 PM_{10} 中的元素特征	王士宝, 姬亚芹, 李树立, 张伟, 张蕾 (990)
北京、新乡夏季大气颗粒物中重金属的粒径分布及人体健康风险评价	张鑫, 赵小曼, 孟雪洁, 王小颖, 杨帅, 许晓鹏, 王书亭, 谷超, 王梦蕾, 任浩, 张子洋, 闫广轩, 曹治国, 王跃思 (997)
山西省武乡县城大气 $PM_{2.5}$ 痕量重金属的生态和健康风险分析	郭墨霞, 耿红, 张晋宏, 周欢, 彭妍, 翟帅莹, 李金磊, 陈雨杉 (1004)
隧道中机动车排放颗粒物及无机元素特征	李凤华, 张衍杰, 张静, 袁远, 吴琳, 毛洪钧 (1014)
河南省 2013 年大气氨排放清单建立及分布特征	王琛, 尹沙沙, 于世杰, 卫军华, 谷幸珂, 官密秘, 张瑞芹 (1023)
城市道路行道树池裸地扬尘排放特征	李贝贝, 秦建平, 祁丽荣, 杨涛, 曲松, 石爱军, 黄玉虎 (1031)
DOC 和 CDPF 对柴油公交车颗粒物组分影响	楼狄明, 耿小雨, 宋博, 谭丕强, 胡志远, 刘继跃 (1040)
南水北调中线工程总干渠河南段原水中消毒副产物前体物变化规律	黄飘逸, 徐斌, 郭东良 (1046)
广州市流溪河水体中 6 种内分泌干扰素时空分布特征与环境风险	樊静静, 王赛, 唐金鹏, 戴玉女, 王林, 龙胜兴, 何文祥, 刘帅磊, 王佳希, 杨扬 (1053)
西藏拉萨河流域河水主要离子化学特征及来源	张清华, 孙平安, 何师意, 文化, 刘明隆, 于爽 (1065)
太子河下游河流硝酸盐来源及其迁移转化过程	李艳利, 杨梓睿, 尹希杰, 孙伟 (1076)
海南岛北部海湾沉积物重金属来源、分布主控因素及生态风险评价	曾维特, 杨永鹏, 张东强, 刘兵, 张航飞, 吴多誉, 王晓林 (1085)
天津农田重金属污染特征分析及降雨沥浸影响	许萌萌, 刘爱凤, 师荣光, 蓝靖, 田永, 赵宗山 (1095)
太湖出入湖河道与湖体水质季节差异分析	查慧铭, 朱梦圆, 朱广伟, 杨周生, 许海, 沈睿杰, 钟春妮 (1102)
春季敏感时期三峡水库典型支流沉积物-水界面氮释放特性	李欣, 宋林旭, 纪道斌, 刘德富, 苏青青, 吕林鹏, 王雄, 黄亚男, 吴庆 (1113)
不同湖泊入湖河流沉积物可转化态氮的空间分布及其影响因素	周睿, 袁旭音, Marip Ja Bawk, 于辉辉, 章琪, 唐豆豆 (1122)
水文气象因素对东南山区水库硅藻异常增殖的影响	孙祥, 朱广伟, 笄文怡, 余茂蕾, 杨文斌, 朱梦圆, 许海, 国超旋, 余丽 (1129)
深水型水库热分层诱导水质及真菌种群结构垂向演替	商潘路, 陈胜男, 黄廷林, 张海涵, 康鹏亮, 王跃, 钊珍芳, 刘彤彤 (1141)
太湖竺山湾春季浮游细菌群落结构及影响因素	薛银刚, 刘菲, 孙萌, 江晓栋, 耿金菊, 滕加泉, 谢文理, 张皓, 陈心一 (1151)
分层型水源水库沉积物需氧量特性	苏露, 黄廷林, 李楠, 张海涵, 文刚, 李扬, 陈家炜, 王晓江 (1159)
污水氮浓度和 NH_4^+ / NO_3^- 比对粉绿狐尾藻去氮能力和植物体氮组分的影响	马永飞, 杨小珍, 赵小虎, 胡承孝, 谭启玲, 孙学成, 吴金水 (1167)
水体氮磷营养负荷对苦草净化能力和光合荧光特性的影响	周裔文, 许晓光, 韩睿明, 周晓红, 冯德友, 李致春, 王国祥 (1180)
化学预氧化耦合生物锰氧化对水中有机物的去除	菅之奥, 常洋洋, 王立新, 梁金松, 柏耀辉 (1188)
铜铁氧体法处理模拟染料废水	韩志勇, 韩昆, 郝昊天, 于建伟, 石宝友, 庄媛, 孔岩 (1195)
草酸根对 α -FeOOH 多相 UV-Fenton 催化能力的增效实验	苗笑增, 戴慧旺, 陈建新, 蒋柏泉, 龚炯 (1202)
生物质基纳米 HZO 杂化材料的研制及其除磷特性	邱慧, 秦智峰, 刘凤玲, 梁晨, 宋明霞, 许正文, 管益东 (1212)
铁锰氧化物/生物炭复合材料对水中硝酸根的吸附特性	郑晓青, 韦安磊, 张一璇, 史良干, 张潇 (1220)
PAAm/HACC 半互穿网络水凝胶的制备及其对水中腐殖酸的吸附性能	刘泽琨, 周少奇, 马福臻 (1233)
二氧化钛对地下水砷的吸附及再生回用	马文静, 阎莉, 张建锋 (1241)
一体式絮体-超滤工艺去除腐殖酸效能与机制	李文江, 于莉芳, 苗瑞, 马百文 (1248)
中国城镇污水处理厂温室气体排放时空分布特征	闫旭, 邱德志, 郭东丽, 齐星昊, 郑仕侃, 程轲, 孙剑辉, 刘建伟 (1256)
硝化耦合 CANON 的铁锰氮生物净化工艺启动与运行	李冬, 曹瑞华, 杨航, 王艳菊, 吕赛赛, 张杰 (1264)
纤维载体的生物膜 CANON 反应器的启动特性	顾澄伟, 陈方敏, 李祥, 黄勇, 尤星怡, 金润, 张文静, 董石语 (1272)
DO/NH_4^+-N 实现短程硝化过程中生物膜特性	赵青, 卞伟, 李军, 王文啸, 孙艺齐, 梁东博, 张舒燕 (1278)
AUSB 中置曝气对 CANON 颗粒污泥工艺的影响	成朔, 李冬, 张杰, 李帅, 曹瑞华, 吕赛赛 (1286)
有机碳源对启动及运行 CANON 颗粒污泥工艺的影响	李冬, 王艳菊, 吕育锋, 曹瑞华, 李帅, 张杰 (1294)
中试一体式部分亚硝化-厌氧氨氧化反应器的启动与区域特性	周正, 王凡, 林兴, 董石语, 朱强, 李祥, 黄勇 (1301)
硝化液回流比对 ABR-MBR 工艺反硝化除磷效能的影响	吕亮, 尤雯, 张敏, 吴鹏, 沈耀良 (1309)
磁性纳米铁对厌氧颗粒污泥特性及其微生物群落的影响	宿程远, 郑鹏, 卢宇翔, 袁秋红, 赵力剑, 廖黎明, 黄智 (1316)
好氧颗粒污泥系统中溶解性微生物代谢产物的特征及主要组分	杨丹, 刘东方, 杜丽琼, 黄文力 (1325)
环丙沙星对膜生物反应器中微生物群落及抗性基因的影响	戴琦, 刘锐, 梁玉婷, 舒小铭, 徐灿灿, 陈吕军 (1333)
CEM-UF 组合膜-硝化/反硝化系统处理低 C/N 废水及种群结构分析	邢金良, 张岩, 陈昌明, 张博康, 郭威, 马翔山 (1342)
磷对混养反硝化污泥活性和微生物群落结构的影响	王佩琦, 周伟丽, 何圣兵, 黄荣振 (1350)
甲烷厌氧氧化协同硝酸盐还原菌群驯化及其群落特征	薛松, 张梦竹, 李琳, 刘俊新 (1357)
城市尾水排海过程中微生物及主要致病菌扩散规律	徐爱玲, 牛成洁, 宋志文, 郎秀臻, 郭明月 (1365)
氧四环素的微生物燃料电池处理及微生物群落	严伟富, 肖勇, 王淑华, 丁蕊, 赵峰 (1379)
近 30 年干垦地土壤碳氮比时空变异特征及其影响因素	江叶枫, 钟珊, 李婕, 王澜珂, 卞荣禧 (1386)
中宁枸杞土壤碳组分分布特征及其空间异质性	王幼奇, 赵云鹏, 白一茹, 张兴 (1396)
滨海滩涂围垦区不同围垦年限土壤酶活性变化及其与理化性质关系	解雪峰, 濮励杰, 王琪琪, 朱明, 王小涵 (1404)
青藏高原中东部表层土壤中多环芳烃的分布特征、来源及生态风险评价	周雯雯, 李军, 胡健, 李兆洲 (1413)
基于 UNMIX 模型的矿区周边农田土壤金属源解析	卢鑫, 胡文友, 黄标, 李元, 祖艳群, 湛方栋, 卞荣禧 (1421)
铁锰双金属材料在不同 pH 条件下对土壤 As 和重金属的稳定化作用	费群, 阎秀兰, 李永华 (1430)
我国 3 个城市人体血清中新型溴代阻燃剂水平趋势及分布特征	王庆华, 袁浩东, 金军, 李鹏, 马玉龙, 王英 (1438)
《环境科学》征订启事 (979) 《环境科学》征稿简则 (996) 信息 (1022, 1064, 1293)	

广州市流溪河水体中 6 种内分泌干扰素时空分布特征与环境风险

樊静静^{1,2}, 王赛^{1,2}, 唐金鹏^{1,2}, 戴玉女^{1,2}, 王林^{1,2}, 龙胜兴^{1,2}, 何文祥³, 刘帅磊^{1,2}, 王佳希^{1,2}, 杨扬^{1,2*}

(1. 暨南大学生命科学技术学院, 水生生物研究中心, 广州 510632; 2. 热带亚热带水生生态工程教育部工程研究中心, 广州 510632; 3. 广州市环境监测中心站, 广州 510030)

摘要: 以雌酮(E1)、雌二醇(E2)、双酚 A(BPA)、壬基酚(4-NP)、辛基酚(4-*t*-OP)和三氯生(TCS)这 6 种内分泌干扰物(endocrine disrupting chemicals, EDCs)为对象, 研究其在广州市流溪河水体中的时空分布特征, 并对其雌激素活性进行风险评价。结果表明, 14 个监测点均有 EDCs 检出, 总范围在 26.07 ~ 7 109.5 ng·L⁻¹, 以 4-NP 贡献最高(78.62%), 其次为 BPA(11.91%), 其他 4 种目标物浓度均较低(≤4.92%)。时空变化上, EDCs 浓度从上游至下游逐渐增加, 尤其是下游支流中 EDC 浓度偏高; 丰水期 4-NP、4-*t*-OP 浓度显著高于枯水期($P < 0.05$), 而 E1、E2、BPA 则呈相反趋势。相关性分析显示, DO 与 6 种 EDCs 浓度变化呈显著负相关, 高锰酸盐指数、EC、TN、TP、NH₄⁺-N 与 E1、E2、BPA、TCS 呈显著正相关, 而与 4-NP 相关性不显著($P > 0.05$), 说明 E1、E2、BPA、TCS 可能与氮、磷营养盐污染同源。冗余分析(redundancy analysis, RDA)显示, 流溪河水体中 EDCs 的季节性变化比空间变化更为明显(RDA1 56.14% > RDA2 14.20%), 丰水期水体中 EDCs 浓度变化主要受 4-NP 影响, 而枯水期则主要受 BPA 影响。与世界范围内水体中 EDCs 浓度相比, 流溪河中下游河段 4-NP、BPA 和 TCS 浓度处于较高水平, 其他 3 种目标物处于中低水平。风险评价结果显示, 流溪河中下游河段风险熵值 RQ 值均大于 1, 说明该区域具有高雌激素活性风险。

关键词: 流溪河; 内分泌干扰物; 时空分布; 来源分析; 雌激素活性; 风险熵

中图分类号: X131.2; X522 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2018)03-1053-12 DOI: 10.13227/j.hjxx.201708145

Spatio-Temporal Patterns and Environmental Risk of Endocrine Disrupting Chemicals in the Liuxi River

FAN Jing-jing^{1,2}, WANG Sai^{1,2}, TANG Jin-peng^{1,2}, DAI Yu-nü^{1,2}, WANG Lin^{1,2}, LONG Sheng-xing^{1,2}, HE Wen-xiang³, LIU Shuai-lei^{1,2}, WANG Jia-xi^{1,2}, YANG Yang^{1,2*}

(1. Research Center of Hydrobiology, College of Life Science and Technology, Jinan University, Guangzhou 510632, China; 2. Engineering Research Center of Tropic and Subtropic Aquatic Ecological Engineering, Ministry of Education, Guangzhou 510632, China; 3. Central Station of Environmental Monitoring, Guangzhou 510030, China)

Abstract: This study aimed to investigate the occurrence and spatio-temporal distribution of 4-*tert*-octylphenol (4-*t*-OP), 4-nonylphenol (4-NP), triclosan (TCS), estrone (E1), 17 β -estradiol (E2), and bisphenol-A (BPA) as endocrine disrupting chemicals (EDCs) in the water of the Liuxi River and to evaluate the risks for estrogenic activity. The results showed that EDCs had been detected at the 14 monitoring sites and the total concentration ranged from 26.07 ng·L⁻¹ to 7109.5 ng·L⁻¹, with the highest contribution rate coming from 4-NP (78.62%), followed by BPA (11.91%), and the other four EDCs (≤4.92%). On a spatial and temporal scale, the EDC contents increased longitudinally from upstream to downstream, especially in the heavily-polluted Baiyun section where the water quality was lower than level V. The EDC contents in the tributaries were much higher than those in the main channels. Influenced by the monsoon precipitation, the contents of 4-NP, 4-*t*-OP, and total EDCs in the rainy season were significantly ($P < 0.05$) higher than those in the dry season, while the seasonal changes of E1 and E2 followed the opposite tendency. A Pearson correlation analysis showed that DO was significantly negatively correlated with all the EDCs, suggesting that the EDCs and reductive organic pollutants might coexist. As TN, TP, NH₄⁺-N, permanganate index, and EC were significantly positively correlated with E1, E2, BPA, and TCS but not obviously correlated with 4-NP ($P > 0.05$), we presumed that the pollution source of E1, E2, BPA, and TCS might be the same with nitrogen and phosphorus nutrition, originating from the point source emission of the domestic sewage, industrial, and agricultural wastewater. In contrast, 4-NP and 4-*t*-OP more likely originated from the non-point source pollution from

收稿日期: 2017-08-17; 修订日期: 2017-09-04

基金项目: 国家自然科学基金委员会-广东省人民政府联合基金重点项目(U1501235); 广州市科技计划项目(201605120924034); 广州市科技支撑项目

作者简介: 樊静静(1992 ~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为河流生态, E-mail: pkt9203@foxmail.com

* 通信作者, E-mail: yangyang@scies.org

agriculture. RDA results showed that the variation of the EDCs contents by season was more obvious than that in space (RDA1 56.14% > RDA2 14.20%), which was much more influenced by 4-NP in the rainy season and by BPA in the dry season. As E1, E2, and TCS were positively correlated with the Cu, Zn, cyanide, and fecal coliform, these three target compounds could be used to indicate the multiple pollution components for water quality. Compared with the worldwide reported EDC contents in waters, 4-NP, BPA, and TCS contents in the middle and lower reaches of the Liuxi River were at higher levels, while E1, E2, and 4-*t*-OP were at the middle and lower levels. The risk assessment for estrogenic activity showed that the RQ values in the middle and lower reaches of the Liuxi River were all greater than 1, indicating that the downstream river sections were under high risk for estrogenic activity. As a result, appropriate precautions are needed to improve environmental management.

Key words: Liuxi River; endocrine disrupting chemicals; spatio-temporal patterns; source analysis; estrogenic activity; risk entropy

近年来,关于内分泌干扰素(endocrine disrupting chemicals, EDCs)在环境中的暴露问题已在世界范围内受到密切关注^[1~3]。研究表明,少量的 EDCs 暴露浓度便能对生物体的生理机能造成严重危害^[4],导致鱼类、鸟类、爬行类及哺乳类动物出现生殖器官变异^[5],内分泌系统失常^[6],种群退化^[7]等问题。EDCs 种类繁多,其中,固醇类激素如雌酮(Estrone, E1)和雌二醇(17 β -Estradiol, E2)是环境中雌激素活性的主要贡献者^[8],而具有酚羟基的工业化学品,如双酚 A(Bisphenol A, BPA)、壬基酚(4-Nonylphenol, 4-NP)、辛基酚(4-*tert*-Octylphenol, 4-*t*-OP)和三氯生(Triclosan, TCS),也被证实具有雌激素活性^[9~11]。目前,这些新兴的 EDCs 污染物在环境中被越来越多地发现,由于污水处理厂对其处理十分有限,导致未被完全处理的 EDCs 随污水厂出水直接进入自然水体^[12],对各种陆生和水生生物,乃至人类自身带来一定的环境风险。

流溪河是广州市内集水面积最大且唯一的全流域河流,作为最早的供水水源地,广州市江村水厂、石门水厂和西村水厂均从流溪河取水,所供自来水占广州市自来水总量曾达 60%,目前也达 30%。近年来,随着流溪河流域工农业发展和城镇化进程的加快,大量未经处理的工业和生活污水被排入河中,水环境栖息地和生物多样性不断下降^[13]。已经有学者对流溪河水体中的挥发性有机硫化物^[14]、有机氯农药^[15]、药物和个人护理品^[16]等有机物的污染状况和环境风险开展了相关的研究,发现多种污染物均存在一定的环境风险。然而,关于 EDCs 在流溪河水体中的污染特征及其潜在的环境风险尚未知晓,同时,由于 EDCs 可通过多种污染渠道和降解途径产生,使分析其在水环境中的来源变得复杂,需结合其他相关水体理化指标进行综合分析^[12]。鉴于此,本文以典型固醇类雌激素 E1、E2 及酚类化合物 4-NP、4-*t*-OP、BPA 和 TCS 为目标物,研究其在流溪河水体中的时空分布特征和变化规律,并对该类污染物的雌激素活性进行风

险评价,以期为流溪河水质保障和污染治理提供重要的科学依据。

1 材料与方法

1.1 样点设计

流溪河位于广州市从化区西北部(23°12'30"~23°57'36"N, 113°10'12"~114°02'00"E),珠江三角洲的中北部,流经从化、花都和白云区,注入珠江西航道,干流全长 171 km,流域总面积 2 300 km²。该流域属华南亚热带季风气候区,气候温湿,雨量丰沛,汛期(4~9 月)雨量约占全年雨量的 84%。根据流溪河各河段的地理位置和生境状况,结合当地的土地利用类型、人为干扰强度、污染源特征等参考指标,在流溪河上游至下游区域共设置 14 个监测断面(图 1),各位点基本状况如表 1 所示。本研究于 2016 年枯水期(2 月)和丰水期(6 月)和平水期(10 月),共分 3 次对所设 14 个监测断面的水样进行采集,同时对水体理化指标和 EDCs 的浓度水平进行监测。

1.2 基本理化指标检测

在浅水、流水区域,取河道中间与两侧近岸带水面下 0.5 m 处作为 3 个平行水样;在深水、静水区域,取河道中间与两侧近岸带平行水样为水面下 0.5 m 处和近底部水体的混合样。现场采用便携式水质分析仪(YSI ProPlus, Yellow Springs)测定水体的温度(*T*)、酸碱度(pH)、溶解氧(DO)、电导率(EC)等理化指标。现场采集的水样运回实验室后,4℃保存,于 24 h 内分析水样的高锰酸盐指数、氨氮(NH₄⁺-N)、总氮(TN)和总磷(TP)的质量浓度。各指标采集和检测方法参照文献[17],水质类别评价依据文献[18]。铜、锌、六价铬等重金属、挥发酚、石油类、阴离子表面活性剂、砷、氰化物、粪大肠杆菌等水质参数由广州市环境监测中心站提供。

1.3 水体中 EDCs 浓度检测

1.3.1 试剂和材料

液相色谱(Agilent1100, 美国 Agilent); 串联质



图 1 流溪河 14 个水质监测断面的空间分布

Fig. 1 Spatial distribution of the 14 monitoring sections for water quality in the Liuxi River

表 1 流溪河 14 个水质监测断面基本状况

Table 1 Basic conditions of the 14 monitoring sections in the Liuxi River

类型	属地	河段	序号	监测位点	经纬度	周边情况
干流	从化	上游	S3	黄龙岗	N 23°44'27", E 113°43'47"	山区原始林地、周围有零散村民
		上游	S4	温泉镇	N 23°38'59", E 113°38'50"	乡镇居住地, 温泉旅游业
		中游	S7	沙贝村	N 23°31'33", E 113°33'38"	乡镇居住地, 农耕地
		中游	S8	太平镇	N 23°26'04", E 113°28'10"	城镇居住地, 沿岸有小型工厂
	花都	下游	S11	李溪坝	N 23°24'17", E 113°20'47"	大坝上游、城镇居住地、农耕地
	白云	下游	S12	人和镇	N 23°20'21", E 113°17'59"	城镇人口密集、工农业用地
		下游	S14	江村	N 23°16'32", E 113°14'42"	城镇人口密集、工业用地居多
支流	从化	上游	S1	楠木江	N 23°53'30", E 113°51'59"	山区原始林地、人口稀少
		上游	S2	吕田水	N 23°48'42", E 113°54'55"	山区原始林地、周围有零散村民
		中游	S5	灌村	N 23°34'50", E 113°42'31"	乡村居住地、农耕地
		中游	S6	荣桂庄	N 23°34'47", E 113°29'21"	乡村居住地、农耕地、畜牧养殖
	花都	下游	S10	水井口村	N 23°24'08", E 113°30'04"	乡村居住地、农耕地
		下游	S9	东成庄	N 23°25'26", E 113°20'40"	城镇居住地, 工农业用地
	白云	下游	S13	坑边村	N 23°17'39", E 113°18'04"	城镇居民密集、靠近工业区用地

谱仪(QTRAP4000, 美国 AB sciex); 固相萃取装置 (Supelco12, 美国 Phenomenex); 氮吹仪(HSC-12A, 天津恒奥); 漩涡混合器 (QL-901, 广州永程); 循环水真空泵 (SHZ-D-III, 上海凌科). 玻璃纤维滤膜 (GF/F, $\Phi = 0.7 \mu\text{m}$, 英国 Whatman); Na_2EDTA (优级纯, 美国 Acros); 固相萃取柱 (5 mL, 500 mg, HLB, 美国 Waters); 有机相尼龙针式滤器 ($\Phi = 0.22 \mu\text{m}$, 上海安谱); 中性硅胶 (60 ~ 200 目, 德国 Merck). 6 种 EDCs 标准品和内标 (4-n-NP、4-t-OP- $^{13}\text{C}_6$ 、BPA- d_{16} , E1- d_4 、E2- d_4 和 $^{13}\text{C}_{12}$ -TCS) 纯度均大于 98% (美国 Sigma); 甲醇、乙酸乙酯、正己烷均为 HPLC 级 (德国 CNW).

1.3.2 样品采集与前处理

水样用 1 L 棕色玻璃瓶保存, 现场加入 400 μL 浓度为 4 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的硫酸和 5% 体积的色谱级甲醇. 待测水样经 GF/F 玻璃纤维滤膜过滤, 加入 100 ng 混合内标及 0.5 g Na_2EDTA , 摇匀. 固相萃取柱用

10 mL 甲醇和 10 mL Milli-Q 水活化, 然后加载水样, 流速约 10 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 加载完成后, 用 50 mL 含 5% 甲醇的 Milli-Q 水洗涤样品瓶 2 次, 并将洗涤液加载过柱, 柱子抽真空干燥 2 h. 用 3 mL 甲醇 4 次洗脱柱子, 收集洗脱液于 10 mL 玻璃管中, 氮气流下浓缩近干. 准备 1 g 硅胶, 干法装柱, 依次用 4 mL 甲醇、4 mL 乙酸乙酯和 4 mL 正己烷活化硅胶柱, 将上述吹干样品以 2 mL 正己烷 3 次溶解, 加载至净化柱中, 去正己烷. 以 2 mL 乙酸乙酯 3 次溶解样品, 并加载至净化柱中, 以 10 mL 玻璃管收集洗出液, 氮气流下吹干, 用 1 mL 甲醇定容, 经 0.22 μm 有机相尼龙滤膜过滤, 保存至 2 mL 棕色进样小瓶中, -18°C 保存^[19].

1.3.3 仪器分析条件

色谱条件: 色谱柱为 ZORBAX SB-C8 柱 (2.1 mm $\times$ 150 mm); 柱温 25 $^\circ\text{C}$; 进样量 10 μL ; 流动相为水 (A) 和甲醇 (B), 梯度洗脱程序如下: 0 min

50% B, 3 min 100% B, 9.4 min 100% B, 9.5 min 50% B, 19 min 50% B; 流速 $0.25 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. 质谱条件: 离子源为 ESI 源, 负模式; 气帘气压力 30 psi ($30 \times 6.9 \text{ kPa}$), 干燥气温度 400°C , 压力 50 psi ($50 \times 6.9 \text{ kPa}$); 雾化气压力 55 psi ($55 \times 6.9 \text{ kPa}$).

1.4 质量控制和保证(QA/QC)

为确保数据的准确性和精密性, 水样的基本化学指标和 EDCs 的浓度检测均设有方法空白, 加标空白, 基质加标和样品平行样, 以防止试验过程中其他因素的干扰. 水样中 EDCs 的回收率为 88.2% ~ 135.7%, 相对标准偏差(RSD)在 2.2% ~ 8.3% 之间. 这些物质的仪器检出限为 $0.06 \sim 4.67 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$, 定量限为 $0.19 \sim 15.58 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$, 最终结果均经回收率校正.

1.5 数据处理

平均值和标准差的计算在 Excel 中完成; 配对样本 t 检验、独立样本 t 检验、Pearson 相关性分析在 SPSS 18.0 中完成; 绘图分析采用 GraphPad Prism 5. 应用 Canoco 5.0 对 EDCs 污染物及水环境因子间的响应关系进行分析, 除趋势对应分析(DCA)结果为 $1.57 < 3$, 故选用冗余分析(RDA)做进一步分析, 采用 Monte Carlo 方法进行 999 次筛选, 所有排序轴均达到了显著性水平($P < 0.05$), 采用向前因子筛选(forward selection)预选出主要的环境因子.

E1、E2、4-*t*-OP、4-NP、BPA 已经被证实具有较强的雌激素活性^[5, 10, 20], 而关于 TCS 雌激素活性的研究较少, 故本文对除 TCS 外的 5 种目标物进行

风险评价. 雌激素活性用雌二醇当量(estradiol equivalent concentration, EEQ)表征, 计算公式如下:

$$\sum_{i=1}^n \text{EEQ}_{(i)} = \sum_{i=1}^n \text{EEF} \times \rho_{(i)}$$

式中, ρ 为化合物的实测质量浓度, EEF (relative estradiol equivalency factor) 为 E2 的相对雌激素活性当量因子, 单个化合物的 EEF 是其 EC_{50} 与标准对照 E2 的 EC_{50} 之比值, EEF 取值参考文献[21]: E1、E2、BPA、4-NP 和 4-*t*-OP 的 EEF 值分别为 0.3、1.0、0.000 11、0.000 63 和 0.000 93.

根据欧盟技术指导文件(ECTGD)中关于化合物的风险评价方法^[22]和 Hernando 等^[23]的报道, 本研究以 EEQ 值与 E2 的 PNEC 值的比值, 得到污染物的风险熵(risk quotient, RQ), 用以比较雌激素活性风险的高低, 计算公式如下:

$$\text{RQ} = \sum \text{EEQ} / \text{PNEC}(\text{E2})$$

式中, PNEC(E2) 为 E2 的预测无效应浓度(predicted no effect concentration, PNEC), 取值 $3.1 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[19]. 本文采用 Hernando 等^[23]关于污染物风险熵等级划分标准: $\text{RQ} < 0.1$, 为最低风险; $0.1 \leq \text{RQ} < 1$, 则认为存在中等风险; 若 $\text{RQ} \geq 1$, 为高风险.

2 结果与讨论

2.1 水体理化指标和 EDCs 浓度变化

水体理化指标检测结果显示(图 2), 从源头 S1 楠木江到下游 S14 江村, 水温变化不大, 范围在 $18.6 \sim 24.2^\circ\text{C}$. 上游河段受人为干扰相对较少, 且

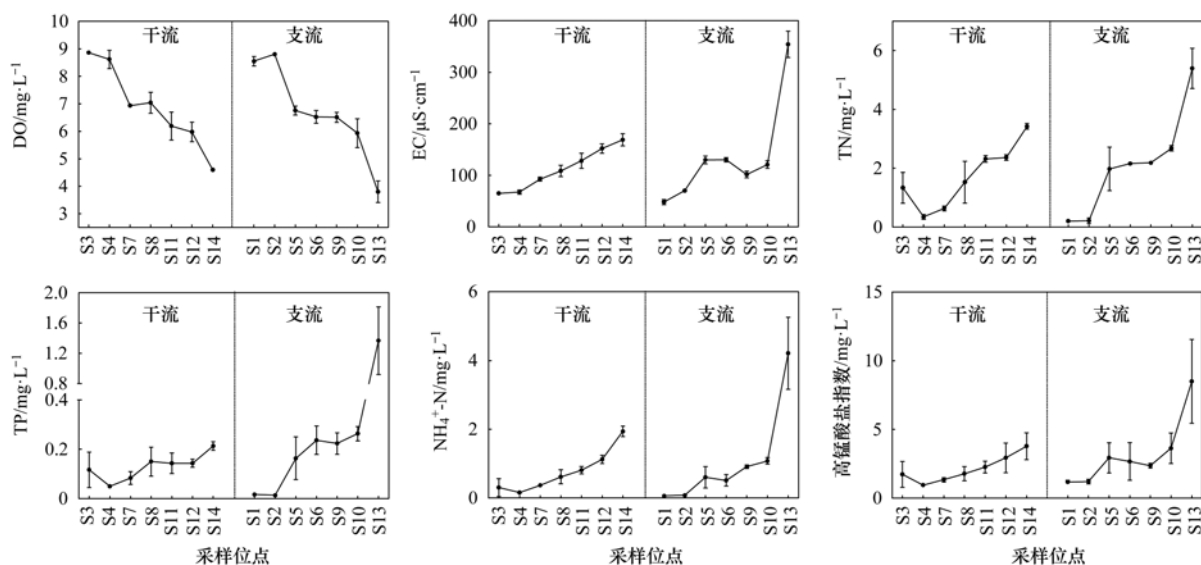


图 2 流溪水体基本理化指标(年均值)

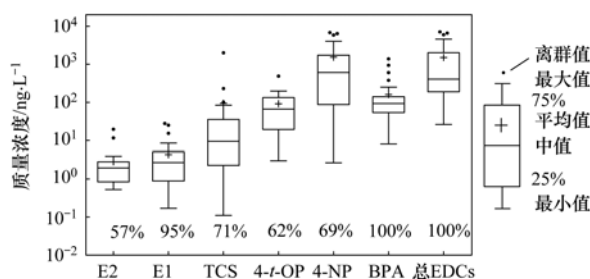
Fig. 2 Major physicochemical parameters of the water quality in the Liuxi River (averaged for a year)

多为急流浅滩, DO 质量浓度高, S1 ~ S4 位点 DO > 8 mg·L⁻¹, 水质达Ⅲ类标准; 中游至下游河段, 受不断增加的生活污水和工农业废水影响, DO 质量浓度不断降低, 至 S13 位点出现最低值 3.8 mg·L⁻¹, 中游水质处于Ⅲ ~ Ⅳ类之间, 下游水质在Ⅳ ~ Ⅴ类之间, 支流 S13 位点水质最差, 为劣Ⅴ类。TN (0.20 ~ 5.48 mg·L⁻¹)、TP (> LOQ ~ 1.36 mg·L⁻¹)、NH₄⁺-N (0.06 ~ 4.21 mg·L⁻¹)、高锰酸盐指数 (0.9 ~ 8.5 mg·L⁻¹) 和 EC (48.1 ~ 354.2 μS·cm⁻¹) 的变化趋势相似, 均表现为上游河段浓度较低, 中游有所增加, 至下游达到最高, 且在中下游区域表现为支流浓度高于干流, 说明流溪河下游, 尤其是下游的支流河段, 污染状况较为严重, 主要原因在于氮磷营养盐及还原性有机污染物浓度过高^[24]。

综合三期检测结果发现(图 3), 流溪河 14 个监测断面均检出 EDCs, 说明水体中已有一定量内分泌干扰物残留, 其总质量浓度范围为 26.07 ~ 7 109.5 ng·L⁻¹。E1、E2 的检出率分别为 95%、57%, 质量浓度范围为 ND (未检出) ~ 27.75 ng·L⁻¹ (均值 4.17 ng·L⁻¹) 和 ND ~ 19.60 ng·L⁻¹ (均值 1.85 ng·L⁻¹); TCS 检出率为 71%, 质量浓度范围波动较大, 为 ND ~ 2 000.49 ng·L⁻¹ (均值 64.77 ng·L⁻¹); 4-*t*-OP、4-NP 和 BPA 这 3 种物质的检出率均高于 62%, 质量浓度范围分别为 ND ~ 487.60 ng·L⁻¹ (均值 56.80 ng·L⁻¹), ND ~ 6 804.13 ng·L⁻¹ (均值 1 060.03 ng·L⁻¹) 和 8.02 ~ 1 385.28 ng·L⁻¹ (均值 160.34 ng·L⁻¹), 尤其是 BPA 在各位点均有检出(检出率 100%), 说明它普遍存在于全流域各水体中。6 种目标污染物所占 EDCs 总质量浓度百分比依次为: 4-NP (78.62%) > BPA (11.91%) > 4-*t*-OP (4.92%) > TCS (4.81%) > E1 (0.31%) > E2 (0.14%), 说明流溪河水体中 EDCs 以 4-NP 为主, 其次为 BPA, E1 和 E2 的贡献最小。

6 种目标物与总 EDCs 的质量浓度分布范围显示(图 3), 除质量浓度较低的 E1、E2 波动范围较小外, 其他 4 种目标物及总 EDCs 的浓度变化区间大, 说明流溪河水体中 EDCs 浓度在时间(3 个水期)和空间(上下游)尺度上的差异性较高。总体上, 14 个监测位点所测得 6 种目标物浓度的平均值远高于中间值($n = 14 \times 3$), 主要原因在于下游河段 EDCs 浓度偏高, 尤其是离群值均为下游支流水体中检测到的极高浓度。例如, 4-NP 和 TCS 浓度最大

值(6 804.13 ng·L⁻¹ 和 2 000.49 ng·L⁻¹) 均出现在枯水期 S13 位点, 该位点极高的 4-NP 和 TCS 浓度拉升了其全年的平均值(1 060.03 ng·L⁻¹ 和 64.77 ng·L⁻¹), 并远高于二者的中间值(135.11 ng·L⁻¹ 和 2.37 ng·L⁻¹)。



箱图下方百分比为该化合物质量浓度在定量限以上的检出率; $n = 42$, 14 位点 $\times$ 3 水期

图 3 流溪河水体中 6 种 EDCs 目标物及总 EDCs 的质量浓度分布箱图

Fig. 3 Box plot of the EDCs concentrations in the waters of the Liuxi River

2.2 水体中 EDCs 的时空变化特征

空间尺度上, EDCs 总浓度变化整体上呈现出从上游到下游逐渐增加的趋势(图 4), 尤其是下游河段(S9 ~ S14)的增加量要远高于上游(S1 ~ S4)、中游(S5 ~ S8)。E2、E1、TCS、4-*t*-OP、BPA、4-NP、总 EDCs 在中上游(和下游)水体中的年均质量浓度 (ng·L⁻¹) 分别为 0.66 (3.03)、1.61 (6.74)、6.04 (187.42)、35.71 (77.89)、67.27 (253.40)、368.74 (1 751.31)、480.04 (2 279.79), 下游水体中 6 种 EDCs 质量浓度是上游的 2.18 ~ 4.75 倍, 其中, E2、E1、4-NP、BPA 及总 EDCs 在下游河段的质量浓度显著高于上游(t -检验, $P < 0.05$)。流溪河上游山区被水源林覆盖, 生境相对原始, 所受人干扰和污染程度低; 中游地区人口密度增加, 用地类型以种植蔬菜、水果等的农耕地为主, 有农业面源排水和村镇生活污水汇入; 下游地区人口稠密, 沿岸带城镇化、工业化程度高, 有未经处理的工业废水和生活污水经排污河涌进入河道^[25]。总体上, 流溪河中下游地区受快速城镇化和工农业发展影响, 导致当地污染物排放量和污染类型增加, 是中下游地区 EDCs 浓度增加的主要原因^[24]。

此外, 流溪河下游广州白云区段, 支流中 EDCs 浓度明显高于与之相邻的干流, 如支流 S13 河段水体中 EDCs 浓度远高于干流 S12 和 S14, 这与刘芳文等^[24]报道的流溪河干流河段污染物源主要来自支流的情况相一致。广州市水务局 2016 年调查报

告指出^[26], 流溪河下游白云区段劣 V 类支流最多, 对干流的污染贡献高达 87.29%, 众多工业(含小散乱)、餐饮、畜禽养殖和农村生活污水是造成水体污染的首因, 这与此次调查发现流溪河水体理化指标及 EDCs 浓度的空间变化趋势基本一致, 很大程度上说明流溪河下游 EDCs 污染源主要来自管理相对较弱的支流。

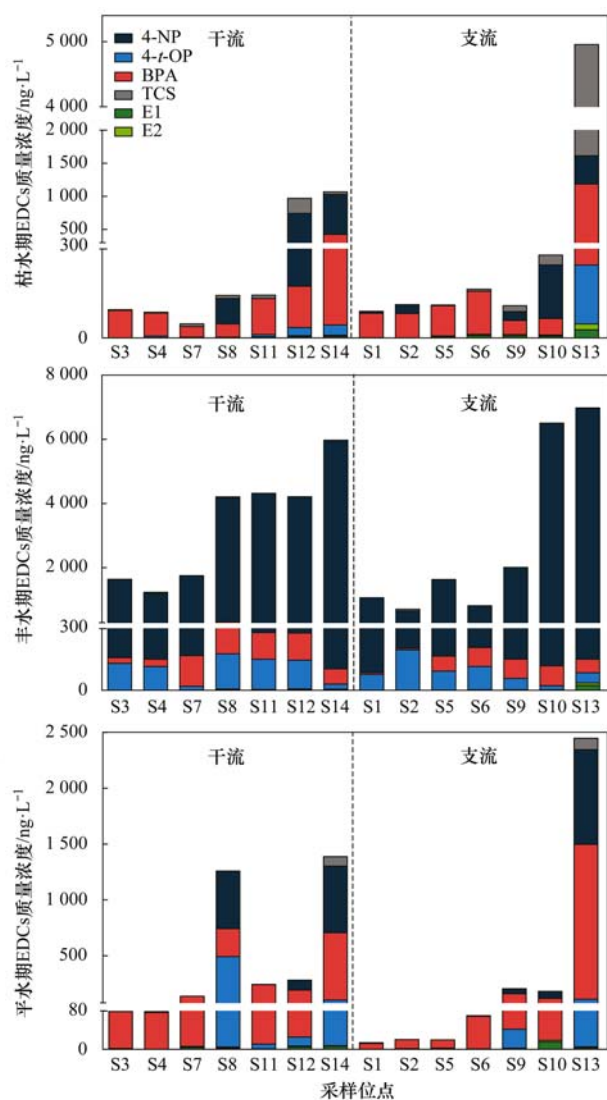


图 4 枯、丰、平水期流溪河 14 个监测断面水体中 EDCs 质量浓度的分布水平

Fig. 4 Concentrations of the EDCs in the waters in the 14 monitoring sections along the Liuxi River during the dry, rainy, and normal seasons

时间尺度上, 配对 t 检验结果显示(表 2), 6 种目标物质量浓度变化在丰水期与枯水期之间差异最为明显. 丰水期, 4-NP、4- t -OP 及总 EDCs 浓度显著高于枯水期($P < 0.01$), 且 4-NP 是流溪河水体中 EDCs 的主要贡献者, 占 EDCs 总量比例高达 86% (69% ~ 98%). 有研究表明, 丰水期水体中污染物

浓度增加主要受降雨过程带来的面源冲刷作用影响, 4-NP 和 4- t -OP 作为常用的非离子表面活性剂, 被广泛使用在各类化工产品中^[12], 流溪河中上游农田分布面积广, 农耕过程中使用的化肥、杀虫剂、除草剂在洪汛期受雨水冲刷, 后通过地表径流和大气干湿沉降汇入流溪河^[24], 这些化学物质中所含的烷基酚聚氧乙烯醚(APEs)及其降解产物可能是导致丰水期 4-NP 和 4- t -OP 浓度升高的主要原因^[12, 27].

在枯、平水期, BPA、TCS、E1、E2 的贡献比例均有明显增加, BPA 取代 4-NP 成为水体中 EDCs 的主要贡献者, 占 EDCs 总量的 41% (17% ~ 49%), E1、E2 在枯水期的质量浓度显著高于丰水期($P < 0.05$). BPA 和 TCS 在自然界中并不存在, 主要通过生产、运输和使用过程进入水环境, 造成持久性污染, 而以 E1 和 E2 为代表的固醇类雌激素主要来自于含有人类和牲畜排泄物的污水^[28]. 与 4-NP 和 4- t -OP 不同, 上述 4 种目标物在丰水期浓度降低很大程度上是受到降雨稀释的影响, 说明其来自面源污染可能性较低, 而受点源污染的可能性更高. 类似地, 刘芳文等^[24]对流溪河水质进行评价时也发现, 在污染物进入纳污河涌的量保持不变, 且不受降雨稀释作用影响的情况下, 枯水期由点源污染带来的重金属和有机物浓度要远高于丰水期.

2.3 EDCs 与水质指标间的相关性

流溪河水体中 EDCs 浓度与常规水质指标间的 Pearson 相关性分析结果显示(表 3), DO 与 6 种 EDCs 目标物均呈显著负相关($P < 0.05$), 说明 EDCs 浓度的增加常伴随耗氧反应的发生; 同时, 高锰酸盐指数、EC 与 E1、E2、BPA、TCS 浓度呈显著正相关, 说明上述 4 种 EDCs 目标物与其他还原性有机污染物共存的可能性极高, 而还原性有机污染常与当地人口密度及点源性质的生活污水和工农业废水排放联系紧密^[29]. 此外, E1、E2、BPA、TCS 还与 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 、TN、TP 呈显著正相关($P < 0.01$), 说明这 4 种污染物可能与氮、磷营养盐污染同源. 张贻科^[30]和宋涛^[31]对流溪河水质状况的研究发现, TN、TP 变化主要受周边城镇的日排污当量影响, 而 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 则主要来自畜禽养殖废水, 该结果进一步说明, 农村生活污水、垃圾及养殖废水是造成流溪河水体中氮、磷营养盐、高锰酸盐指数、 BOD_5 升高的主要原因, 也可能是 E1、E2、BPA、TCS 的主要来源.

表 2 枯、丰、平水期流溪河水体中 EDCs 质量浓度的配对样本 *t* 检验¹⁾

Table 2 Paired-samples <i>t</i> -test of the EDCs concentrations in the waters of the Liuxi River among the dry, rainy, and normal seasons								
配对样本		样本差异					<i>t</i> 值	双尾显著性差异
		均值	标准偏差	标准误	均值差异 95% 置信区间			
					下限	上限		
枯水期-丰水期	E2	1.34	2.20	0.59	0.07	2.62	2.28	0.040 *
	E1	1.47	2.36	0.63	0.11	2.83	2.33	0.036 *
	TCS	157.87	526.73	140.78	-146.26	462.00	1.12	0.282
	4- <i>t</i> -OP	-76.71	87.94	23.50	-127.48	-25.93	-3.26	0.006 **
	4-NP	-2 750.70	2 069.88	553.20	-3 945.81	-1 555.59	-4.98	0.000 **
	BPA	87.13	248.03	66.29	-56.07	230.34	1.31	0.211
	EDCs	-2 492.45	1 686.37	450.70	-3 466.13	-1 518.77	-5.53	0.000 **
平水期-枯水期	E2	1.63	4.85	1.30	-1.17	4.43	1.26	0.231
	E1	2.18	7.72	2.06	-2.28	6.64	1.06	0.310
	TCS	155.47	505.82	135.19	-136.58	447.52	1.15	0.271
	4- <i>t</i> -OP	-34.56	134.72	36.01	-112.35	43.22	-0.96	0.355
	4-NP	-12.51	231.56	61.89	-146.21	121.19	-0.20	0.843
	BPA	-64.91	147.15	39.33	-149.87	20.05	-1.65	0.123
	EDCs	-17.60	509.06	136.05	-311.52	276.33	-0.13	0.899
丰水期-平水期	E2	0.29	2.85	0.76	-1.36	1.93	0.37	0.714
	E1	0.71	7.36	1.97	-3.54	4.96	0.36	0.724
	TCS	-2.40	34.54	9.23	-22.34	17.55	-0.26	0.799
	4- <i>t</i> -OP	42.15	128.74	34.41	-32.18	116.47	1.22	0.242
	4-NP	2 738.19	2 037.11	544.44	1562.00	3 914.39	5.03	0.000 **
	BPA	-152.04	364.45	97.40	-362.47	58.39	-1.56	0.143
	EDCs	2 474.85	1 687.39	450.98	1 500.58	3 499.13	5.49	0.000 **

1) 自由度均为 13, * 表示差异性显著 ($P < 0.05$), ** 表示差异极显著 ($P < 0.01$), 下同

表 3 流溪河水体中 EDCs 浓度与常规水质指标的 Pearson 相关性分析 ($n = 42$)

水质理化指标	E2	E1	TCS	BPA	4- <i>t</i> -OP	4-NP	总 EDCs
DO/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	-0.66 **	-0.74 **	-0.44 *	-0.41 **	-0.46 **	-0.40 *	-0.056 **
EC/ $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$	0.90 **	0.95 **	0.63 **	0.64 **	0.54	0.42	0.59 **
TN/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	0.76 **	0.79 **	0.62 **	0.57 **	0.54 **	0.28	0.45 *
TP/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	0.87 **	0.76 **	0.98 **	0.90 **	0.47 *	-0.03	0.23
NH ₄ ⁺ -N/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	0.88 **	0.83 **	0.85 **	0.78 **	0.57 **	0.22	0.45 *
高锰酸盐指数/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	0.50 **	0.56 **	0.49 **	0.60 **	0.25	0.35	0.58 **
BOD ₅ / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	0.49 **	0.57 **	0.37	0.33	0.47 *	0.37	0.47 *
挥发酚/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	0.28	0.28	0.25	0.37 *	-0.31	-0.37	-0.30
石油类/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	0.32	0.27	0.30	0.25	0.27	0.34	0.41 *
阴离子表面活性剂/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	0.29	0.41 *	0.07	-0.05	0.01	0.24	0.25
粪大肠杆菌/ $\text{个} \cdot \text{L}^{-1}$	0.75 **	0.76 **	0.47 *	0.23	0.27	0.19	0.32
铜 (Cu)/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	0.55 **	0.69 **	0.08	-0.06	0.48 *	0.54 **	0.55 **
锌 (Zn)/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	0.72 **	0.60 **	0.53 **	0.49 **	0.51 **	0.41 *	0.55 **
铅 (Pb)/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	0.08	0.14	0.12	-0.19	-0.26	0.14	-0.22
六价铬 (Cr ⁶⁺)/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	-0.00	-0.00	-0.06	0.15	0.47 *	-0.17	0.44 *
砷 (As)/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	0.34	0.41 *	0.07	-0.08	0.36	0.61 **	0.61 **
氰化物 (T-CN ⁻)/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	0.57 **	0.63 **	0.32	0.24	0.49 **	0.53 **	0.62 **

尽管 E1、E2 与多种污染物都显著相关,但与粪大肠杆菌的相关性最高,说明含人类及牲畜排泄物的生活污水是 E1、E2 的主要来源,此外, E1、E2 还与铜 (Cu)、锌 (Zn)、砷 (As) 和氰化物 (T-CN⁻) 浓度呈显著正相关 ($P < 0.05$)。本研究发现,

E1、E2、重金属(铜、锌、砷)及氰化物浓度在流溪河下游支流段均有大幅增加,结合实地调查,发现下游支流河段工业废水和生活污水乱排情况严重,如 S13 位点周边私人作坊和小型工厂(制皂、制鞋、塑胶、颜料厂)在生产过程中的工业废水未经处理

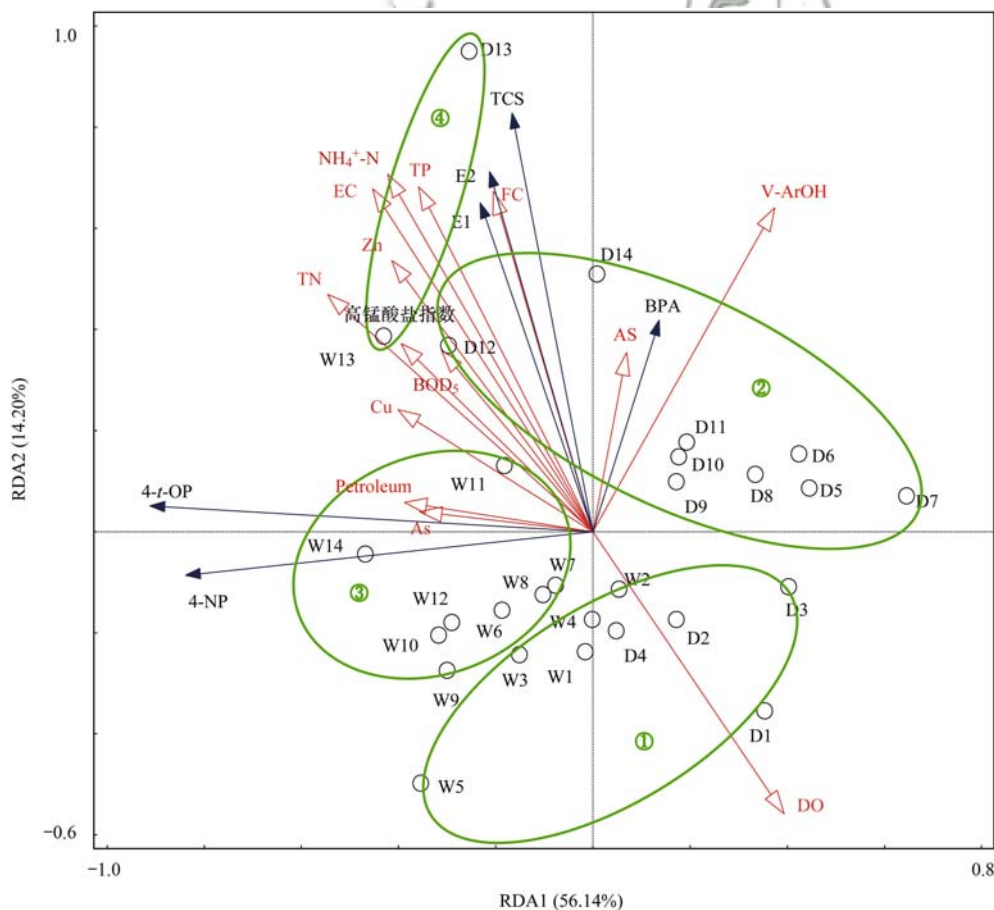
便直接经小河涌排入流溪河,导致该位点的 EDCs、重金属及毒害化合物浓度骤增。

与其他 5 种 EDCs 污染物不同, 4-NP 与氮、磷营养盐浓度的相关性并不显著 ($P > 0.05$), 尤其是在中游河段 (S5 ~ S9), 虽然 TN、TP 及 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 浓度有大幅增加, 但 4-NP 的增加量并不明显, 因此, 推测 4-NP 与氮、磷营养盐在来源上有所不同。此外, 丰水期水体中 4-NP 浓度有显著增加, 但并未发现 TN、TP 浓度的同步提升, 尽管 TN、TP 在大量使用化肥、农药的农田径流中浓度较高, 且常在汛期随降雨进入河流^[32], 但从变化趋势上看, 流溪河水体中 4-NP 来自面源污染的可能性要远高于氮、磷营养盐。

2.4 EDCs 在流域尺度上的分布格局

由于 EDCs 在丰、枯水期浓度差异明显 (表 2), 故选用此二期数据进行冗余分析 (RDA), 结果显示 (图 5), 前两主轴 (RDA1 和 RDA2) 共解释了总变量关系的 70.34%, 其中, RDA1 解释了 56.14%,

RDA2 解释了 14.20%。RDA1 在时间尺度上对流溪河水体中 EDCs 的分布有较好的划分 (左侧丰水期, 右侧枯水期), 而 RDA2 则主要在空间尺度上进行了划分。根据丰、枯水期各监测位点间的聚集度, 将流溪河流域水体中 EDCs 分布划分为 4 个区域: 区域①中各位点分布与 DO 变化呈正相关, 而与 6 种 EDCs 及其他污染物变化呈负相关, 这些位点 (W1 ~ W5, D1 ~ D4) 地处流溪河上游, 是受污染影响最小的地区; 区域②涵盖了枯水期流溪河中下游位点 (D6 ~ D12, D14), 这些位点主要受枯水期 BPA 浓度变化影响; 区域③涵盖了丰水期流溪河中下游位点 (W6 ~ W12, W14), 这些位点主要受丰水期 4-NP 和 4-*t*-OP 影响; 区域④只有下游支流位点 (D13, W13), 该处所受污染极重, 故区别于其他位点。RDA 分析结果进一步说明: ①流溪河水体中 EDCs 浓度的时间变化要比空间变化更为明显; ②丰水期流溪河水体中 EDCs 浓度变化主要受 4-NP 和 4-*t*-OP 影响, 而枯、水期则主要受 BPA 影响;



D1 ~ D14 分别表示枯水期 (D, dry season) 的 14 个位点, W1 ~ W14 分别表示丰水期 (W, wet season) 的 14 个采样位点;

AS, anionic surfactant, 阴离子表面活性剂; Petroleum, 石油类; V-ArOH, 挥发酚; FC, fecal coliform, 粪大肠杆菌

图 5 流溪河水体中 EDCs 目标物与水环境因子间的冗余分析 (RDA) 分析

Fig. 5 Redundancy analysis (RDA) for the relationships between the target compounds of EDCs and water environmental variables in the Liuxi River

③由于 E1、E2、TCS 还与 Cu、Zn、粪大肠杆菌、氰化物浓度显著相关,说明此三者对存在多重污染的水体指示度更高。

2.5 EDCs 浓度比较

为便于比较,将流溪河上游(S1~S4)、中游(S5~S8)和下游(S9~S14)河段进行划分,分别列出各区域 6 种 EDCs 的质量浓度范围、中间值和平均值,并与国内外自然水体的 EDCs 浓度进行比较(表 4)。结果发现,流溪河当前水体中 EDCs 浓度全部落在已报导的质量浓度范围内,中上游地区 6 种 EDCs 浓度处于中低水平,而下游则处于较高水

平,这与赵建亮^[19]报道的珠江水体中 EDCs 浓度分布水平十分接近。以 4-NP 为代表,其在上游、中游的质量浓度中间值分别为 ND(未检出)和 84.94 ng·L⁻¹,低于我国珠江、西班牙 Madrid 河和美国主要河流的检出水平,说明中上游地区 4-NP 的污染水平较低,但其在下游的中间值 601.27 ng·L⁻¹已高出珠江、意大利 Venice 湖和葡萄牙 Ria de Aveiro 湖,并且远超滇池和太湖的最高质量浓度。总体上,流溪河下游地区 EDCs 污染已十分严重,应该针对该区域,尤其是支流水体中 EDCs 来源进行重点控制。

表 4 流溪河 EDCs 浓度与其他水体中 EDCs 检出浓度比较¹⁾/ng·L⁻¹

地区	E1	E2	4- <i>t</i> -OP	BPA	4-NP	TCS
流溪河上游	ND~5.16 (0.39, 0.93)	ND~1.90 (ND, ND)	ND~170.71 (ND, 27.24)	11.94~144.33 (78.23, 76.80)	ND~1 599.08 (ND, 347.15)	ND~26.31 (1.79, 4.32)
流溪河中游	1.01~15.35 (2.79, 4.41)	0.14~3.95 (0.86, 1.51)	ND~487.60 (3.00, 63.77)	35.47~250.21 (93.70, 102.39)	ND~4 031.71 (84.94, 880.40)	ND~33.14 (2.36, 6.37)
流溪河下游	0.67~27.75 (5.06, 7.94)	0.35~19.60 (2.14, 4.08)	7.07~198.31 (86.99, 85.04)	8.02~1 385.28 (153.39, 337.19)	29.04~6 804.13 (601.27, 2 175.68)	ND~2 000.49 (38.09, 213.35)
珠江 ^[19]	ND~78.7 (3.0, —)	ND~7.4 (1.6, —)	<LOQ~3 150 (10.2, —)	1.74~1 390 (163, —)	26.6~20 100 (521, —)	<LOQ~478 (20.9, —)
滇池 ^[33]	—	—	ND~56.5	ND~4 713.6	13.6~141.6	—
太湖 ^[34]	1.81~28.8	—	—	22.5~194	40.0~117	—
台湾主要河流 ^[35]	—	—	—	10~44 650	20~3 940	—
Aisonas 河(希腊) ^[36]	—	—	—	80~162 (—, 122)	742~1 830 (—, 1 309)	<3~98 (—, 32)
Venice 湖(意大利) ^[37]	<1.2~10	<1.0~175	—	<1.0~145	<0.5~211	—
Ria de Aveiro 湖(葡萄牙) ^[38]	0.9~2.0	1.2~10.1	4.3~41	6.5~72	12.2~547	—
Madrid 河(西班牙) ^[1]	<0.050	<0.037	101~118 (109.5, —)	17~56 (36.5, —)	185~1 483 (850, —)	66~184 (125, —)
139 条河流(美国) ^[39]	ND~112 (27, —)	ND~93 (9, —)	—	ND~12 000 (140, —)	ND~40 000 (800, —)	ND~2 300 (140, —)

1)“()”中依次为目标污染物的质量浓度中间值和平均值;“—”表示文献中无相关数据

2.6 风险评价

流溪河水体中 EDCs 的雌激素活性风险熵分布结果显示(图 6),流溪河下游区域 S8~S14 位点的 RQ 值均高于 1,说明下游河段存在较高雌激素活性风险,特别是污染严重的支流 S13 风险值极高(>7.52)。流溪河 EDCs 的雌激素活性风险熵分布规律与 EDCs 的浓度分布规律较为一致:丰水期,4-NP 对雌激素活性贡献最高,达 51.9%(17.8%~81.1%);枯水期 E2 对雌激素活性贡献最高,达 59.1%(23.03~89.15%),其次是 E1,达 38.0%(6.99%~75.66%)。总体上,4-NP、E1 和 E2 是流溪河水体中雌激素活性的主要风险源。

干流位点丰水期 RQ 值均高于枯水期,相反,支流河段丰水期 RQ 值普遍低于枯水期。主要原因

在于,丰水期降雨冲刷大幅增加了含有 4-NP 的面源污染,导致干流水体中以 4-NP 为主的雌激素活性风险增加。相较之下,枯水期支流中来自点源污染的 E1、E2 浓度显著增加,虽然 E1、E2 在总 EDCs 浓度中所占比例最低,但其活性当量因子 EEf 值极高,综合效果使得二者对雌激素活性的贡献率很高,在 91.38%~99.75%之间。类似地,对珠江^[21]、意大利波河^[40]和日本多个污水处理厂^[41]的水体和沉积物中 EDCs 雌激素活性研究也发现,固醇类雌激素(如 E1、E2)和外源性激素 4-NP 是雌激素活性的主要贡献者。综上,流溪河当前所受高雌激素活性风险不容小视,有必要在中下游区域采取相应的整治措施以降低风险,并针对特定的污染源进行控制。

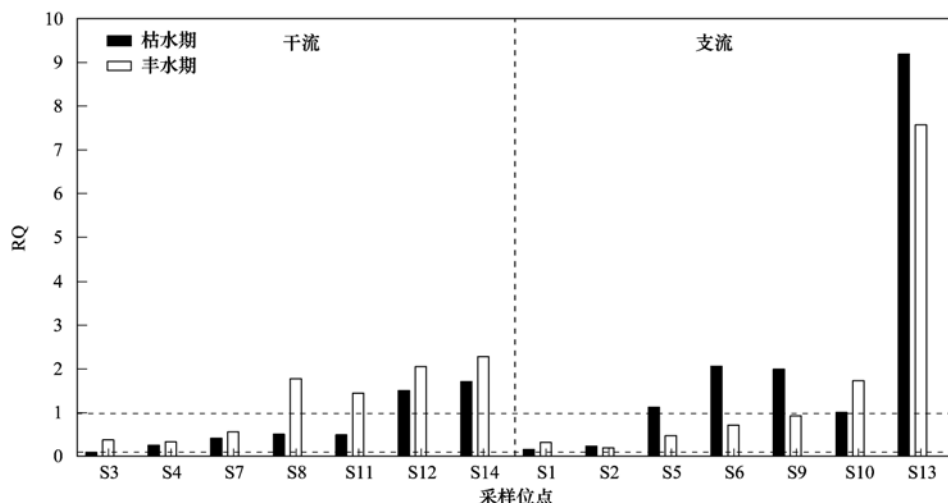


图6 流溪河水体中雌激素活性的风险熵分布

Fig. 6 Risk entropy of estrogenic activity in the waters of the Liuxi River during the dry and wet seasons

3 结论

(1) 流溪河 14 个监测位点均检出 EDCs, 总质量浓度范围在 $26.07 \sim 7109.5 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$, 以 4-NP 贡献最高(78.62%), 其次为 BPA(11.91%), 其他 4 种目标物浓度较低($\leq 4.92\%$), 流溪河水体中 EDCs 浓度变化呈现从上游到下游逐渐增加的趋势, 下游支流位点的 EDCs 浓度偏高。

(2) 丰水期 4-NP、4-*t*-OP 和 EDCs 总量显著高于枯水期($P < 0.05$), 而 E1 和 E2 浓度则显著低于枯水期。高锰酸盐指数、EC、TN、TP、 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 指标与 E1、E2、BPA、TCS 浓度呈显著正相关, 而与 4-NP 相关性不显著($P > 0.05$), 说明 E1、E2、BPA、TCS 可能与来自点源污染的氮、磷营养盐同源, 而 4-NP 则更可能来自农业面源污染。

(3) RDA 分析结果显示, 流溪河水体中 EDCs 浓度的季节性变化比空间变化更为明显。丰水期流溪河水体中 EDCs 浓度变化主要受 4-NP 影响, 而枯、水期则主要受 BPA 影响; E1、E2 及 TCS 对存在多重污染的下游支流水体指示度更高。

(4) 与世界范围内水体中 EDCs 浓度相比, 流溪河中下游河段 4-NP、BPA 和 TCS 浓度处于较高水平, 其他 3 种污染物处于中低水平。风险评价结果显示, 流溪河中、下游位点风险熵值 RQ 值均大于 1, 说明该区域具有高雌激素活性风险。

参考文献:

- [1] Esteban S, Gorga M, Petrovic M, *et al.* Analysis and occurrence of endocrine-disrupting compounds and estrogenic activity in the surface waters of central Spain [J]. *Science of the Total Environment*, 2013, **466-467**: 939-951.
- [2] 薛南冬, 徐晓白, 刘秀芬. 北京官厅水库中农药类内分泌干

扰物分布和来源[J]. *环境科学*, 2006, **27**(10): 2081-2086.

Xue N D, Xu X B, Liu X F. Distribution and sources of endocrine-disrupting pesticides in Beijing guanting reservoir[J]. *Environmental Science*, 2006, **27**(10): 2081-2086.

- [3] 龚剑, 冉勇, 陈迪云, 等. 珠江三角洲两条主要河流沉积物中的典型内分泌干扰物污染状况[J]. *生态环境学报*, 2011, **20**(6-7): 1111-1116.

Gong J, Ran Y, Chen D Y, *et al.* Contamination of typical endocrine-disrupting chemicals in the sediment of two main rivers from the Pearl River Delta [J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2011, **20**(6-7): 1111-1116.

- [4] 史熊杰, 刘春生, 余珂, 等. 环境内分泌干扰物毒理学研究[J]. *化学进展*, 2009, **21**(2): 340-349.

Shi X J, Liu C S, Yu K, *et al.* Toxicological research on environmental endocrine disruptors [J]. *Progress in Chemistry*, 2009, **21**(2): 340-349.

- [5] Baronti C, Curini R, D'Ascenzo G, *et al.* Monitoring natural and synthetic estrogens at activated sludge sewage treatment plants and in a receiving river water [J]. *Environmental Science & Technology*, 2000, **34**(24): 5059-5066.

- [6] Vajda A M, Barber L B, Gray J L, *et al.* Reproductive disruption in fish downstream from an estrogenic wastewater effluent [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, **42**(9): 3407-3414.

- [7] Kidd K A, Blanchfield P J, Mills K H, *et al.* Collapse of a fish population after exposure to a synthetic estrogen [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2007, **104**(21): 8897-8901.

- [8] Sun Y, Huang H, Sun Y, *et al.* Ecological risk of estrogenic endocrine disrupting chemicals in sewage plant effluent and reclaimed water [J]. *Environmental Pollution*, 2013, **180**: 339-344.

- [9] Chen J G, Ahn K C, Gee N A, *et al.* Triclocarban enhances testosterone action: a new type of endocrine disruptor? [J]. *Endocrinology*, 2008, **149**(3): 1173-1179.

- [10] Servos M R. Review of the aquatic toxicity and bioaccumulation of alkylphenols and alkylphenol polyethoxylates [J]. *Water Quality Research Journal of Canada*, 1999, **34**(1): 123-177.

- [11] Sohoni P, Tyler C R, Hurd K, *et al.* Reproductive effects of long-term exposure to bisphenol a in the fathead minnow (*Pimephales promelas*) [J]. *Environmental Science & Technology*, 2001, **35**(14): 2917-2925.
- [12] Ying G G, Williams B, Kookana R. Environmental fate of alkylphenols and alkylphenol ethoxylates—a review [J]. *Environment International*, 2002, **28**(3): 215-226.
- [13] 刘帅磊, 王赛, 崔永德, 等. 亚热带城市河流底栖动物完整性评价——以流溪河为例[J]. *生态学报*, 2018, **38**(1): 342-357.
Liu S L, Wang S, Cui Y D, *et al.* Ecological assessment of a subtropical urban river based on the Benthic-Index of Biotic Integrity—Liuxi River [J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2018, **38**(1): 342-357.
- [14] Sheng Y Q, Chen F Z, Yu Y, *et al.* Emission of volatile organic sulfur compounds from a heavily polluted river in Guangzhou, South China [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2008, **143**(1-3): 121-130.
- [15] 汤嘉骏, 刘昕宇, 詹志薇, 等. 流溪河水体有机氯农药的生态风险评价[J]. *环境科学学报*, 2014, **34**(10): 2709-2717.
Tang J J, Liu X Y, Zhan Z W, *et al.* Ecological risk assessment of organochlorine pesticides OCPs in water of Liuxi River [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2014, **34**(10): 2709-2717.
- [16] 钟卓, 解启来. 流溪河水体中 14 种药物和个人护理品的生态风险评价[J]. *广东化工*, 2015, **42**(15): 58-59, 42.
Zhong Z, Xie Q L. Occurrence and screening-level risk assessment of pharmaceuticals and personal care products in Liuxi River [J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2015, **42**(15): 58-59, 42.
- [17] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002. 38-415.
- [18] GB 3838-2002, 地表水环境质量标准[S].
- [19] 赵建亮. 珠江典型河流中内分泌干扰物、药物和个人护理品的分布特征及其风险评价[D]. 广州: 中国科学院广州地球化学研究所, 2009.
- [20] Kueh H M, Ballschmiter K. Determination of endocrine-disrupting phenolic compounds and estrogens in surface and drinking water by HRGC—(NCI)—MS in the picogram per liter range [J]. *Environmental Science & Technology*, 2001, **35**(15): 3201-3206.
- [21] Zhao J L, Ying G G, Chen F, *et al.* Estrogenic activity profiles and risks in surface waters and sediments of the Pearl River system in South China assessed by chemical analysis and in vitro bioassay [J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2011, **13**(4): 813-821.
- [22] EC. Technical guidance document in support of commission directive 93/67/EEC on risk assessment for new notified substances and commission regulation (EC) No. 1488/94 on risk assessment for existing substances [M]. Ispra, Italy: European Commission, 1996.
- [23] Hernando M D, Mezcuca M, Fernández-Alba A R, *et al.* Environmental risk assessment of pharmaceutical residues in wastewater effluents, surface waters and sediments [J]. *Talanta*, 2006, **69**(2): 334-342.
- [24] 刘芳文, 吴军, 颜文, 等. 流溪河水质评价与监控措施[J]. *安全与环境学报*, 2004, **4**(5): 19-23.
Liu F W, Wu J, Yan W, *et al.* Monitoring measures of Liuxi River [J]. *Journal of Safety and Environment*, 2004, **4**(5): 19-23.
- [25] 吉冬青, 文雅, 魏建兵, 等. 流溪河流域景观空间特征与河流水质的关联分析[J]. *生态学报*, 2015, **35**(2): 246-253.
Ji D Q, Wen Y, Wei J B, *et al.* Relationships between landscape spatial characteristics and surface water quality in the Liu Xi River watershed [J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2015, **35**(2): 246-253.
- [26] 广州水务局[EB/OL]. <http://www.gzwater.gov.cn/portal/site/site/portal/gzswj/index.portal>.
- [27] 李明姝, 刘征涛, 周俊丽. 内分泌干扰物壬基酚在环境中迁移转化的研究进展[J]. *环境化学*, 2013, **32**(7): 1212-1217.
Li M S, Liu Z T, Zhou J L. Advance in research on the transport and transformation of nonylphenol [J]. *Environmental Chemistry*, 2013, **32**(7): 1212-1217.
- [28] Khanal S K, Xie B, Thompson M L, *et al.* Fate, transport, and biodegradation of natural estrogens in the environment and engineered systems [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, **40**(21): 6537-6546.
- [29] 徐华山, 徐宗学, 唐芳芳, 等. 漳卫南运河流域水质时空变化特征及其污染源识别[J]. *环境科学*, 2012, **33**(2): 359-369.
Xu H S, Xu Z X, Tang F F, *et al.* Spatiotemporal variation analysis and identification of water pollution sources in the Zhangweinan River basin [J]. *Environmental Science*, 2012, **33**(2): 359-369.
- [30] 张贻科. 流溪河从化段水质变化规律研究[J]. *生态环境学报*, 2012, **21**(11): 1902-1904.
Zhang Y K. Study on the variation of water quality in Conghua section of Liuxi River [J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2012, **21**(11): 1902-1904.
- [31] 宋涛. 基于流溪河模型的栅格式流域非点源污染模型[D]. 广州: 中山大学, 2010. 67-93.
Song T. Grided nonpoint source pollution model based on Liuxihe Model [D]. Guangzhou: Sun Yat-sen University, 2010. 67-93.
- [32] 骆世明, 蔡昆争, 黎华寿, 等. 流溪河水库集水区农业生态与面源污染分析: II 减少面源污染的生态农业技术与策略 [A]. 见: 2008 年农村污水处理及资源化利用学术研讨会论文集 [C]. 天津: 中国农业生态环境保护协会, 2008. 58-64.
- [33] Yu F, Pan X J, Wang B. Determination of four phenolic endocrine disrupting chemicals in Dianchi Lake, China [J]. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 2012, **92**(13): 1532-1545.
- [34] Wang Y H, Wang Q Y, Hu L F, *et al.* Occurrence of estrogens in water, sediment and biota and their ecological risk in Northern Taihu Lake in China [J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2015, **37**(1): 147-156.
- [35] Lee C C, Jiang L Y, Kuo Y L, *et al.* The potential role of water quality parameters on occurrence of nonylphenol and bisphenol A and identification of their discharge sources in the river ecosystems [J]. *Chemosphere*, 2013, **91**(7): 904-911.
- [36] Stasinakis A S, Mermigka S, Samaras V G, *et al.* Occurrence of endocrine disrupters and selected pharmaceuticals in Aisonas River (Greece) and environmental risk assessment using hazard indexes [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2012, **19**(5): 1574-1583.

- [37] Pojana G, Gomiero A, Jonkers N, *et al.* Natural and synthetic endocrine disrupting compounds (EDCs) in water, sediment and biota of a coastal lagoon[J]. *Environment International*, 2007, **33**(7): 929-936.
- [38] Jonkers N, Sousa A, Galante-Oliveira S, *et al.* Occurrence and sources of selected phenolic endocrine disruptors in Ria de Aveiro, Portugal [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2010, **17**(4): 834-843.
- [39] Kolpin D W, Furlong E T, Meyer M T, *et al.* Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in U. S. streams, 1999—2000: a national reconnaissance [J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, **36**(6): 1202-1211.
- [40] Viganò L, Benfenati E, van Cauwenberge A, *et al.* Estrogenicity profile and estrogenic compounds determined in river sediments by chemical analysis, ELISA and yeast assays [J]. *Chemosphere*, 2008, **73**(7): 1078-1089.
- [41] Nakada N, Nyunoya H, Nakamura M, *et al.* Identification of estrogenic compounds in wastewater effluent[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2004, **23**(12): 2807-2815.

《环境科学》连续 6 次荣获 “中国最具国际影响力学术期刊”称号

2017 年 11 月 22 日,中国学术期刊(光盘版)电子杂志社(CNKI)等机构发布“2017 中国最具国际影响力学术期刊”评选结果.《环境科学》荣获“2017 中国最具国际影响力学术期刊”称号,是唯一入选的环境科学与资源科学类中文期刊,也是自首次评选以来连续 6 次获此殊荣. 评选以期刊国际影响力指数进行排序,遴选出排名前 5% (Top5%) 的期刊获评“中国最具国际影响力学术期刊”.

环境科学

CONTENTS

Characterization and Variation of Organic Carbon (OC) and Elemental Carbon (EC) in PM _{2.5} During the Winter in the Yangtze River Delta Region, China	KANG Hui, ZHU Bin, WANG Hong-lei, <i>et al.</i> (961)
Important Effect of Secondary Inorganic Salt Extinction on Visibility Impairment in the Northern Suburb of Nanjing	YU Chao, YU Xing-na, ZHAO Tian-liang, <i>et al.</i> (972)
Day-Night Differences and Source Apportionment of Inorganic Components of PM _{2.5} During Summer-Winter in Changzhou City	LIU Jia-shu, GU Yuan, MA Shuai-shuai, <i>et al.</i> (980)
Characteristics of Elements in PM _{2.5} and PM ₁₀ in Road Dust Fall During Spring in Tianjin	WANG Shi-bao, JI Ya-qin, LI Shu-li, <i>et al.</i> (990)
Particle Size Distribution and Human Health Risk Assessment of Heavy Metals in Atmospheric Particles from Beijing and Xinxiang During Summer	ZHANG Xin, ZHAO Xiao-man, MENG Xue-jie, <i>et al.</i> (997)
Ecological and Health Risks of Trace Heavy Metals in Atmospheric PM _{2.5} Collected in Wuxiang Town, Shanxi Province	GUO Zhao-xia, GENG Hong, ZHANG Jin-hong, <i>et al.</i> (1004)
Characteristics of Particulate and Inorganic Elements of Motor Vehicles Based on a Tunnel Environment	LI Feng-hua, ZHANG Yan-jie, ZHANG Jing, <i>et al.</i> (1014)
A 2013-based Atmospheric Ammonia Emission Inventory and Its Characteristic of Spatial Distribution in Henan Province	WANG Chen, YIN Sha-sha, YU Shi-jie, <i>et al.</i> (1023)
Emission Characteristics of Wind Erosion Dust from Topsoil of Urban Roadside-Tree Pool	LI Bei-bei, QIN Jian-ping, QI Li-rong, <i>et al.</i> (1031)
Particulate Component Emission Characteristic from a Diesel Bus with DOC and CDPF	LOU Di-ming, GENG Xiao-yu, SONG Bo, <i>et al.</i> (1040)
Water Quality in the Henan Intake Area of the South-to-North Water Diversion Project	HUANG Piao-yi, XU Bin, GUO Dong-liang (1046)
Spatio-Temporal Patterns and Environmental Risk of Endocrine Disrupting Chemicals in the Liuxi River	FAN Jing-jing, WANG Sai, TANG Jin-peng, <i>et al.</i> (1053)
Fate and Origin of Major Ions in River Water in the Lhasa River Basin, Tibet	ZHANG Qing-hua, SUN Ping-an, HE Shi-yi, <i>et al.</i> (1065)
Identification of Nitrate Sources and the Fate of Nitrate in Downstream Areas: A Case Study in the Taizi River Basin	LI Yan-li, YANG Zi-rui, YIN Xi-jie, <i>et al.</i> (1076)
Sources, Distribution of Main Controlling Factors, and Potential Ecological Risk Assessment for Heavy Metals in the Surface Sediment of Hainan Island North Bay, South China	ZENG Wei-te, YANG Yong-peng, ZHANG Dong-qiang, <i>et al.</i> (1085)
Characteristics of Heavy Metals Pollution of Farmland and the Leaching Effect of Rainfall in Tianjin	XU Meng-meng, LIU Ai-feng, SHI Rong-guang, <i>et al.</i> (1095)
Seasonal Difference in Water Quality Between Lake and Inflow/Outflow Rivers of Lake Taihu, China	ZHA Hui-ming, ZHU Meng-yuan, ZHU Guang-wei, <i>et al.</i> (1102)
Characteristics of Nitrogen Release at the Sediment-Water Interface in the Typical Tributaries of the Three Gorges Reservoir During the Sensitive Period in Spring	LI Xin, SONG Lin-xu, JI Dao-bin, <i>et al.</i> (1113)
Spatial Distributions of Transferable Nitrogen Forms and Influencing Factors in Sediments from Inflow Rivers in Different Lake Basins	ZHOU Rui, YUAN Xu-yin, Marip Ja Bawk, <i>et al.</i> (1122)
Effects of Hydrological and Meteorological Conditions on Diatom Proliferation in Reservoirs	SUN Xiang, ZHU Guang-wei, DA Wen-yi, <i>et al.</i> (1129)
Vertical Distribution of Fungal Community Composition and Water Quality During the Deep Reservoir Thermal Stratification	SHANG Pan-lu, CHEN Sheng-nan, HUANG Ting-lin, <i>et al.</i> (1141)
Community Structure and Influencing Factors of Bacterioplankton in Spring in Zhushan Bay, Lake Taihu	XUE Yin-gang, LIU Fei, SUN Meng, <i>et al.</i> (1151)
Characteristics of Sediment Oxygen Demand in a Drinking Water Reservoir	SU Lu, HUANG Ting-lin, LI Nan, <i>et al.</i> (1159)
Effects of Wastewater Nitrogen Concentrations and NH ₄ ⁺ /NO ₃ ⁻ on Nitrogen Removal Ability and the Nitrogen Component of <i>Myriophyllum aquaticum</i> (Vell.) Verde	MA Yong-fei, YANG Xiao-zhen, ZHAO Xiao-hu, <i>et al.</i> (1167)
Effect of Nutrient Loadings on the Regulation of Water Nitrogen and Phosphorus by <i>Vallisneria natans</i> and Its Photosynthetic Fluorescence Characteristics	ZHOU Yi-wen, XU Xiao-guang, HAN Rui-ming, <i>et al.</i> (1180)
Removal of Organic Matter from Water by Chemical Preoxidation Coupled with Biogenic Manganese Oxidation	JIAN Zhi-yu, CHANG Yang-yang, WANG Li-xin, <i>et al.</i> (1188)
Treating Simulated Dye Wastewater by an <i>In Situ</i> Copper Ferrite Process	HAN Zhi-yong, HAN Kun, HAO Hao-tian, <i>et al.</i> (1195)
Experiment to Enhance Catalytic Activity of α -FeOOH in Heterogeneous UV-Fenton System by Addition of Oxalate	MIAO Xiao-zeng, DAI Hui-wang, CHEN Jian-xin, <i>et al.</i> (1202)
Fabrication of a Biomass-Based Hydrous Zirconium Oxide Nanocomposite for Advanced Phosphate Removal	QIU Hui, QIN Zhi-feng, LIU Feng-ling, <i>et al.</i> (1212)
Characteristic of Nitrate Adsorption in Aqueous Solution by Iron and Manganese Oxide/Biochar Composites	ZHENG Xiao-qing, WEI An-lei, ZHANG Yi-xuan, <i>et al.</i> (1220)
Preparation of PAAm/HACC Semi-Interpenetrate Network Hydrogel and Its Adsorption Properties for Humic Acid from Aqueous Solution	LIU Ze-jun, ZHOU Shao-qi, MA Fu-zhen (1233)
Groundwater Arsenic and Silicate Adsorption on TiO ₂ and the Regeneration of TiO ₂	MA Wen-jing, YAN Li, ZHANG Jian-feng (1241)
Removal Efficiency and Mechanism of Removal by Humic Acid of the Integrated Floc-ultrafiltration Process	LI Wen-jiang, YU Li-fang, MIAO Rui, <i>et al.</i> (1248)
Emission Inventory of Greenhouse Gas from Urban Wastewater Treatment Plants and Its Temporal and Spatial Distribution in China	YAN Xu, QIU De-zhi, GUO Dong-li, <i>et al.</i> (1256)
Start-up and Operation of Biofilter Coupled Nitrification and CANON for the Removal of Iron, Manganese and Ammonia Nitrogen	LI Dong, CAO Rui-hua, YANG Hang, <i>et al.</i> (1264)
Analysis of CANON Process Start-up with Fiber Carrier	GU Cheng-wei, CHEN Fang-min, LI Xiang, <i>et al.</i> (1272)
Characteristics of Biofilm During the Transition Process of Complete Nitrification and Partial Nitrification	ZHAO Qing, BIAN Wei, LI Jun, <i>et al.</i> (1278)
Effect of Intermediate-Setting Aeration on the CANON Granular Sludge Process in the AUSB Reactor	CHENG Shuo, LI Dong, ZHANG Jie, <i>et al.</i> (1286)
Effect of Organic Carbon Source on Start-up and Operation of the CANON Granular Sludge Process	LI Dong, WANG Yan-ju, LÜ Yu-feng, <i>et al.</i> (1294)
Start-Up and Regional Characteristics of a Pilot-scale Integrated PN-ANAMMOX Reactor	ZHOU Zheng, WANG Fan, LIN Xing, <i>et al.</i> (1301)
Effect of NO _x ⁻ -N Recycling Ratio on Denitrifying Phosphorus Removal Efficiency in the ABR-MBR Combined Process	LÜ Liang, YOU Wen, ZHANG Min, <i>et al.</i> (1309)
Effects of Magnetic Fe ₃ O ₄ Nanoparticles on the Characteristics of Anaerobic Granular Sludge and Its Interior Microbial Community	SU Cheng-yuan, ZHENG Peng, LU Yu-xiang, <i>et al.</i> (1316)
Characterization Composition of Soluble Microbial Products in an Aerobic Granular Sludge System	YANG Dan, LIU Dong-fang, DU Li-qiong, <i>et al.</i> (1325)
Influence of Ciprofloxacin on the Microbial Community and Antibiotics Resistance Genes in a Membrane Bioreactor	DAI Qi, LIU Rui, LIANG Yu-ting, <i>et al.</i> (1333)
Analysis of Low C/N Wastewater Treatment and Structure by the CEM-UF Combined Membrane-Nitrification/Denitrification System	XING Jin-liang, ZHANG Yan, CHEN Chang-ming, <i>et al.</i> (1342)
Effects of Phosphorus on the Activity and Bacterial Community in Mixotrophic Denitrification Sludge	WANG Pei-qi, ZHOU Wei-li, HE Sheng-bing, <i>et al.</i> (1350)
Acclimatization and Community Structure Analysis of the Microbial Consortium in Nitrate-Dependent Anaerobic Methane Oxidation	XUE Song, ZHANG Meng-zhu, LI Lin, <i>et al.</i> (1357)
Diffusion of Microorganism and Main Pathogenic Bacteria During Municipal Treated Wastewater Discharged into Sea	XU Ai-ling, NIU Cheng-jie, SONG Zhi-wen, <i>et al.</i> (1365)
Oxytetracycline Wastewater Treatment in Microbial Fuel Cells and the Analysis of Microbial Communities	YAN Wei-fu, XIAO Yong, WANG Shu-hua, <i>et al.</i> (1379)
Spatial and Temporal Variability of Soil C-to-N Ratio of Yugan County and Its Influencing Factors in the Past 30 Years	JIANG Ye-feng, ZHONG Shan, LI Jie, <i>et al.</i> (1386)
Spatial Heterogeneity of Soil Carbon and its Fractions in the Wolfberry Field of Zhongning County	WANG You-qi, ZHAO Yun-peng, BAI Yi-ru, <i>et al.</i> (1396)
Response of Soil Enzyme Activities and Their Relationships with Physicochemical Properties to Different Aged Coastal Reclamation Areas, Eastern China	XIE Xue-feng, PU Li-jie, WANG Qi-qi, <i>et al.</i> (1404)
Distribution, Sources, and Ecological Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Soils of the Central and Eastern Areas of the Qinghai-Tibetan Plateau	ZHOU Wen-wen, LI Jun, HU Jian, <i>et al.</i> (1413)
Source Apportionment of Heavy Metals in Farmland Soils Around Mining Area Based on UNMIX Model	LU Xin, HU Wen-you, HUANG Biao, <i>et al.</i> (1421)
Stabilization Effects of Fe-Mn Binary Oxide on Arsenic and Heavy Metal Co-contaminated Soils Under Different pH Conditions	FEI Yang, YAN Xiu-lan, LI Yong-hua (1430)
Concentration and Distribution of Novel Brominated Flame Retardants in Human Serum from Three Chinese Cities	WANG Qing-hua, YUAN Hao-dong, JIN Jun, <i>et al.</i> (1438)