

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

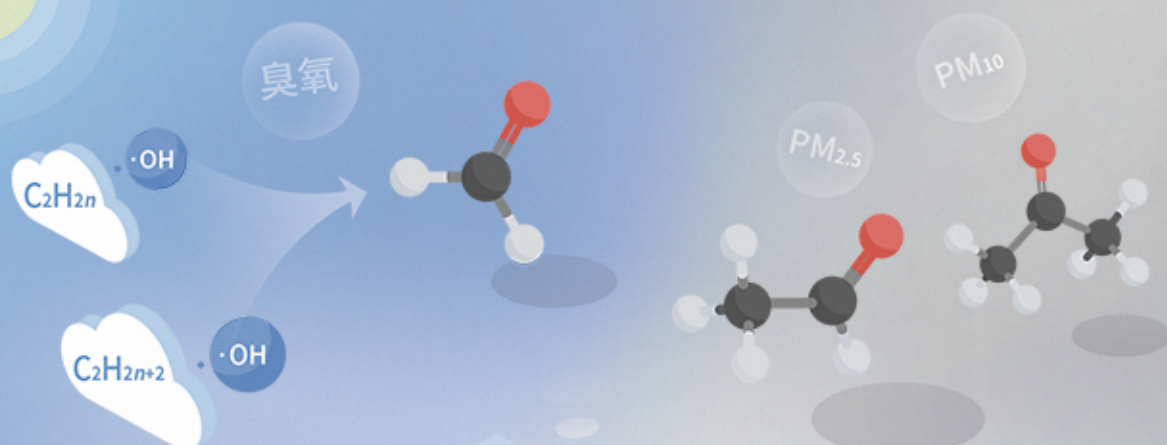
环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

HUANJING KEXUE

基于PMF和源示踪物比例法的大气羰基化合物来源解析：以南京市观测为例
胡崑，王鸣，王红丽，景盛翱，陈文泰，卢兴东



■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2021年1月

第42卷 第1期
Vol.42 No.1

目次

2019年国庆节前后北京气态氨和气溶胶铵盐浓度的同步观测	顾梦娜, 潘月鹏, 宋琳琳, 李萍, 田世丽, 武岳洋, 杨婷婷, 李浩洋, 石生伟, 吐莉尼沙, 吕雪梅, 孙倩, 方运霆 (1)
基于无人机探空和数值模拟天津一次重污染过程分析	杨旭, 蔡子颖, 韩素芹, 史静, 唐颖潇, 姜明, 邱晓滨 (9)
中原城市群典型城市秋冬季大气 PM _{2.5} 污染特征及溯源	苗青青, 姜楠, 张瑞芹, 赵孝因, 齐静文 (19)
沈阳市冬季大气 PM _{2.5} 中水溶性离子污染特征及来源解析	王国祯, 任万辉, 于兴娜, 侯思宇, 张毓秀 (30)
保定地区 PM _{2.5} 中重金属元素的污染特征及健康风险评价	雷文凯, 李杏茹, 张兰, 徐静, 赵文吉, 刘子锐 (38)
基于 PMF 和源示踪物比例法的大气羰基化合物来源解析: 以南京市观测为例	胡崑, 王鸣, 王红丽, 景盛翔, 陈文泰, 卢兴东 (45)
2019年天津市挥发性有机物污染特征及来源	高璟贻, 肖致美, 徐虹, 李立伟, 李鹏, 唐邈, 杨宁, 李源, 毕温凯, 陈魁 (55)
柳州市春季大气挥发性有机物污染特征及源解析	刘齐, 卢星林, 曾鹏, 于爽 (65)
天津市郊夏季的臭氧变化特征及其前体物 VOCs 的来源解析	罗瑞雪, 刘保双, 梁丹妮, 毕晓辉, 张裕芬, 冯银厂 (75)
2017年春夏期间南京地区臭氧污染输送影响及潜在源区	谢放尖, 陆晓波, 杨峰, 李文青, 李洁, 谢轶嵩, 王艳, 刘益和, 王庆九, 胡建林 (88)
2006~2019年珠三角地区臭氧污染趋势	赵伟, 高博, 卢清, 钟志强, 梁小明, 刘明, 马社霞, 孙家仁, 陈来国, 范绍佳 (97)
大型石化企业邻近区域大气沉降中多环芳烃赋存特征及源解析	李大雁, 齐晓宝, 吴健, 黄沈发, 王敏, 沙晨燕, 沈城 (106)
叶片大气颗粒物滞纳能力评估方法的定量对比	岳晨, 李广德, 席本野, 曹治国 (114)
东江流域敌敌畏的排放量估算及归趋模拟	张冰, 张芊芊, 应光国 (127)
松花江哈尔滨段及阿什河抗生素的分布规律与生态风险评估	杨尚乐, 王旭明, 王伟华, 胡雪莹, 高立伟, 孙兴滨 (136)
东北小兴凯湖沉积物 POPs 污染特征及生态风险评估	李慧, 李捷, 宋鹏, 程云轩, 焦立新, 杨亚铮 (147)
河南省地表水源中 PPCPs 分布及生态风险评估	周颖, 吴东海, 陆光华, 姚晶晶, 魏磊, 韩枫 (159)
无锡-常州地下水中内分泌干扰物的赋存特征和健康风险评估	王淑婷, 饶竹, 郭峰, 刘成海, 战楠, 王娅南, 彭洁, 杨鸿波 (166)
清江流域地表水重金属季节性分布特征及健康风险评估	刘昭, 周宏, 曹文佳, 刘伟, 兰圣涛 (175)
会仙岩溶湿地丰平枯时期地下水金属元素污染与健康风险	李军, 赵一, 邹胜章, 蓝美宁, 樊连杰, 谢浩, 秦月, 朱丹尼 (184)
三峡库区城镇化影响下河流 DOM 光谱特征季节变化	陈昭宇, 李思悦 (195)
不同植物覆盖下黄河三角洲湿地土壤中微塑料的分布	岳俊杰, 赵爽, 程昊东, 段鑫越, 石洪华, 汪磊, 端正花 (204)
基于宏基因组学探讨东平湖水库的菌群结构、耐药基因谱及其公共健康风险	张红娜, 崔娜, 申红妙 (211)
分层型水库藻类季相演替的细菌种群驱动机制	闫苗苗, 张海涵, 黄廷林, 宗容容, 刘凯文, 苗雨甜, 杨尚业, 黄鑫, 王娜 (221)
丹江口库区浮游真菌组成与功能及其影响因素	郑保海, 王晓宇, 李英军, 陈彦, 李百炼, 李玉英, 陈兆进 (234)
太湖出流河道藻颗粒变化及其水质效应	郭宇龙, 许海, 陈旭清, 郑建中, 詹旭, 朱广伟, 朱梦圆 (242)
石盘丘小流域不同土地利用方式下土壤氮磷流失形态及通量	邓华, 高明, 龙翼, 黎嘉成, 王莹燕, 王子芳 (251)
前期干旱天数对生物滞留系统除氮性能的影响	陈焱, 李欣芮, 郑爽, 刘臻, 余雪花, 程启洪 (263)
浒苔生物炭对雨水径流中氨氮的吸附特性及吸附机制	陈友媛, 李培强, 李闲驰, 孙萍, 赵新月, 李洁, 李晋, 辛至然 (274)
填料对潮汐流人工湿地中 CANON 作用强化的影响	刘冰, 郑煜铭, 秦会安, 古励 (283)
FeMnNi-LDHs 对水中 As(Ⅲ) 的吸附性能与机制	廖玉梅, 余杰, 魏世强, 蒋珍茂 (293)
硝酸钙添加和铅改性膨润土覆盖联用控制底泥中磷释放的效果及机制	张宏华, 林建伟, 詹艳慧, 俞阳, 张志斌 (305)
某市污水厂抗生素和抗生素抗性基因的分布特征	颜亚玮, 於驰晟, 李菲菲, 姚鹏城, 刘宏远 (315)
不同污泥在微波预处理-厌氧消化过程中抗性基因分布及菌群结构演替	李慧莉, 武彩云, 唐安平, 佟娟, 魏源送 (323)
天然富硒土地划定的富硒阈值	王惠艳, 曾道明, 郭志娟, 成晓梦, 彭敏, 孙跃 (333)
融合自然-人为因子改进回归克里格对土壤镉空间分布预测	高中原, 肖荣波, 王鹏, 邓一荣, 戴伟杰, 刘楚藩 (343)
南方典型水稻土镉(Cd)累积规律模拟	戴雅婷, 傅开道, 杨阳, 王美娥, 陈卫平 (353)
闽西南土壤-水稻系统重金属生物可给性及健康风险	林承奇, 蔡宇豪, 胡恭任, 于瑞莲, 郝春莉, 黄华斌 (359)
干湿交替灌溉制度下纳米修复材料对杂交水稻籽粒 Cd 累积及产量的影响	杨茹, 陈馨睿, 张颖, 崔俊义, 武立权, 马友华, 廖江, 何海兵 (368)
三元复合调理剂对土壤镉赋存形态和糙米镉累积的调控效应	蒋毅, 刘雅, 辜娇峰, 杨世童, 曾雄, 王轩宁, 周航, 廖柏寒 (378)
风化煤组配改良剂结合水分管理对水稻根际土壤与稻米甲基汞含量的影响	郑顺安, 吴泽赢, 杜兆林, 倪润祥, 姚启星 (386)
不同施肥措施对水稻土壤微生物拮抗性的影响	郑开凯, 马志远, 孙波, 梁玉婷 (394)
氮添加影响下新疆天山雪岭云杉林土壤酶活性及其与环境因子的相关性	张涵, 贡璐, 刘旭, 邵康, 李昕竹, 李蕊希 (403)
黄土丘陵区撂荒农田土壤酶活性及酶化学计量变化特征	钟泽坤, 杨改河, 任成杰, 韩新辉 (411)
生物炭对土壤酶活性和细菌群落的影响及其作用机制	冯慧琳, 徐辰生, 何欢辉, 曾强, 陈楠, 李小龙, 任天宝, 姬小明, 刘国顺 (422)
植被恢复对刺萼龙葵根际土壤细菌群落结构与功能的影响	张瑞海, 宋振, 付卫东, 郭玲玲, 高金会, 王然, 王忠辉, 张国良 (433)
黄壤稻田土壤微生物量碳氮及水稻品质对生物炭配施氮肥的响应	史登林, 王小利, 刘安凯, 侯再芬, 梁国太 (443)
等碳量添加秸秆和生物炭对土壤呼吸及微生物量碳氮的影响	何甜甜, 王静, 符云鹏, 符新妍, 刘天, 李亚坤, 李建华 (450)
秸秆与氮肥配比对农田土壤内外源碳释放的影响	孙昭安, 张轩, 胡正江, 王开永, 陈清, 孟凡乔 (459)
生物炭与化肥混合对氨挥发和磷固定的影响	杨文娜, 邓正昕, 李娇, 郑杰炳, 王子芳, 高明 (467)
氮肥减投条件下膜材料使用对稻田氨挥发排放的影响	俞映惊, 王梦凡, 杨根, 何世颖, 段婧婧, 杨林章, 薛利红 (477)
微塑料对斑马鱼胚胎孵化影响及其在幼鱼肠道中的积累	赵佳, 饶本强, 郭秀梅, 高进勇 (485)
无人机热红外支持下的城市微尺度热环境模拟	阳少奇, 冯莉, 田慧慧, 刘艳霞 (492)
基于人居尺度的中国城市热岛强度时空变化及其驱动因子解析	孙艳伟, 王润, 郭青海, 高超 (501)

无锡-常州地下水中内分泌干扰物的赋存特征和健康风险评价

王淑婷¹, 饶竹¹, 郭峰^{1*}, 刘成海¹, 战楠¹, 王娅南^{1,2}, 彭洁^{1,2}, 杨鸿波²

(1. 中国地质科学院国家地质实验测试中心, 自然资源部生态地球化学重点实验室, 北京 100037; 2. 贵州医科大学公共卫生学院, 贵阳 550025)

摘要: 采用固相萃取-超高效液相色谱串联质谱法(SPE-UPLC-MS/MS)分析了无锡-常州地区地下水中4类(性激素、孕激素、糖皮质激素和酚类激素)22种典型内分泌干扰物(EDCs)的赋存特征。结果表明,共有20种EDCs被检出,以双酚A(BPA)、雌酮(E1)、雌二醇(E2)和炔雌醇(E2)为主,检出率均在90%以上,其次是雌三醇(E3)和甲基泼尼松龙(Meprednl),检出率分别为67.7%和48.4%。BPA平均浓度最高,为4.95 ng·L⁻¹,其次是甲基泼尼松龙、雌二醇、泼尼松龙(Prednl)、丙酸睾酮(TES-pro)和醋酸甲地孕酮(MA),平均浓度分别为2.84、0.71、0.64、0.58和0.53 ng·L⁻¹。各点位总浓度范围在0.38~147.35 ng·L⁻¹之间,高浓度点主要集中在常州市新北区、溧阳市和钟楼区。结合主成分分析(PCA)和采样点周边污染源对潜在来源进行解析,结果表明地下水中EDCs主要来源于生活污水、养殖和工业废水,其次为医疗废水。非致癌健康风险评价结果表明,研究区地下水中EDCs非致癌风险整体处于较低水平,饮水途径引起的风险水平大于皮肤暴露,EE2的非致癌风险最高,应作为重点监控对象。

关键词: 内分泌干扰物; 无锡-常州地区; 地下水; 赋存特征; 健康风险

中图分类号: X523 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2021)01-0166-09 DOI: 10.13227/j.hjxx.202005104

Occurrence Characteristics and Health Risk Assessment of Endocrine Disrupting Chemicals in Groundwater in Wuxi-Changzhou

WANG Shu-ting¹, RAO Zhu¹, GUO Feng^{1*}, LIU Cheng-hai¹, ZHAN Nan¹, WANG Ya-nan^{1,2}, PENG Jie^{1,2}, YANG Hong-bo²

(1. Key Laboratory of Eco-geochemistry (Ministry of Natural Resources), National Research Center for Geoanalysis, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China; 2. School of Public Health, Guizhou Medical University, Guiyang 550025, China)

Abstract: The concentrations of 22 endocrine disrupting chemicals, including 4 categories of sex hormones, progesterones, glucocorticoids, and phenolic hormones, in groundwater of Wuxi-Changzhou were analyzed using solid-phase extraction and ultra-performance liquid chromatography tandem mass spectrometry. The results indicated that 20 EDCs were detected, among which bisphenol A (BPA), estrone (E1), estradiol (E2), and 17 α -ethinyl estradiol (EE2) were the main components with detection ratios greater than 90%, followed by estriol (E3) and methyl-prednisolone (Meprednl), which had detection rates 67.7% and 48.4%, respectively. The average concentration of BPA was the highest (4.95 ng·L⁻¹), followed by that of Meprednl, E2, prednisolone (Prednl), testosterone propionate (TES-pro), and megestrol-acetate (MA; 2.84, 0.71, 0.64, 0.58, and 0.53 ng·L⁻¹, respectively). The total concentration in each site ranged from 0.38 to 147.35 ng·L⁻¹. The sites with higher concentration were mainly distributed in the Xinbei District, Liyang City, and the Zhonglou District of Changzhou City. The potential sources were analyzed by a principal component analysis (PCA) combining the point sources near sample sites. The results showed that domestic sewage, aquaculture, and industrial wastewater were the main sources, following by medical wastewater. A non-carcinogenic risk assessment showed a low risk of EDCs in the groundwater of the study area, and the risk of drinking water was greater than that of skin exposure. EE2 had the highest non-carcinogenic risk and is suggested to be monitored in priority.

Key words: endocrine disrupting chemicals; Wuxi-Changzhou; groundwater; occurrence characteristics; health risk

内分泌干扰物(endocrine disrupting chemicals, EDCs),又称环境激素(environmental hormone),是指能干扰生物体内分泌系统的外源性化学物质^[1,2]。大部分难溶于水,脂溶性强,易在动物脂肪中累积,经食物链在动物体内富集放大^[3,4]。EDCs主要通过废水排放和污水处理厂进入水环境^[5,6],近年来陆续有地表水中EDCs检出的报道^[7~9],检出浓度范围可达ng·L⁻¹至 μ g·L⁻¹。在地表径流和土壤渗滤等^[10]作用下,EDCs可迁移进入地下水系统。我国河北^[11]和徐州^[12]地下水中均检出双酚A

(BPA),西班牙^[13]地下水中的BPA和壬基酚(NP)峰值浓度分别高达1500 ng·L⁻¹和5280 ng·L⁻¹。美国^[14]地下水中检出21种EDCs,质量浓度范围在3.0~570.0 ng·L⁻¹之间。有研究表明,EDCs在极低

收稿日期: 2020-05-11; 修订日期: 2020-07-12

基金项目: 国家自然科学基金项目(21976044, 21966011); 中央公益性科研院所基本科研业务费专项(CSJ201906); 中国地质调查局地质调查项目(DD20189627); 国家国际科技合作项目(2015DFA41280)

作者简介: 王淑婷(1994~),女,硕士研究生,主要研究方向为环境分析与过程, E-mail: shuting0429@163.com

* 通信作者, E-mail: fengguo@cags.ac.cn

的环境浓度下即可引起生物效应^[15], 可导致鱼类、鸟类及哺乳动物^[16]出现不同程度生理异常、生殖障碍甚至种群退化^[17]等问题, 进而威胁人类健康和生态安全。目前我国地下水中有有机污染物的研究主要集中于挥发性有机物、多环芳烃和农药等常规污染物, 关于 EDCs 等新型有机污染物赋存和健康风险等的认识尚浅。随着国家对地下水保护和饮水安全的日益重视, 开展地下水中 EDCs 赋存和健康风险评价等相关研究具有积极的现实意义。

无锡-常州地区位于经济发达的长江三角洲, 城市化程度高, 人口密集, 产业结构以重工业为主, 属于典型的水质型缺水区域之一^[18]。地下水资源承担了区域生活供水、农业灌溉和工矿生产等用水, 其水质状况与当地人群的生活和健康密切相关。近年来经济和乡镇工业的快速发展导致太湖、运河和长江等河湖水质日益恶化, 长江江苏段地表水^[19]和太湖表层水体^[20]中均有 EDCs 检出, 总浓度均值分别为 $55.79 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $(6.06 \pm 6.69) \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 。该区域水系发达, 地表水与地下水水力联系密切, 加大了地下水污染风险。目前已有关于无锡-常州地下水中挥发性有机物^[21]和抗生素^[22]等有机污染物的报道, 但 EDCs 的赋存特征与健康风险尚未可知。为此, 本研究以无锡-常州地区地下水为研究对象, 选择 18 种类固醇激素 (11 种性激素、4 种孕激素、3 种糖皮质激素) 和 4 种酚类激素共 22 种 EDCs 为目标分析物, 初步阐明了目标物在无锡-常州地区地下水中的赋存特征。利用主成分分析法 (PCA) 探讨了 EDCs 的潜在来源, 并采用非致癌风险法对目标物进行健康风险评价, 以期为区域地下水中新型污染物的管理和防控提供科学依据和参考。

1 材料与方法

1.1 研究区域背景

无锡-常州地区位于江苏省的东南部, 东靠上海、西邻茅山、南濒太湖和北依长江, 属亚热带季风气候, 干湿冷暖, 四季分明, 雨量充沛, 年均降水量为 2 271.4 mm。区内河湖众多, 地表水资源较为丰富, 但区域内机械、化工和医药等排污需求大的企业占比较高, 导致常州和无锡入湖河流水质多为 V 类^[23], 对地下水水质构成威胁。

无锡-常州地下水根据含水介质的不同可分为松散岩类孔隙水、碳酸盐岩类裂隙岩溶水和碎屑岩裂隙水^[24]。本次采样主要为浅层地下水 (埋深 < 60 m), 区域浅层地下水主要赋存于第四系松散沉积层之孔隙中。浅层地下水包括孔隙潜水和微承压水, 潜水含水层主要由黏土、亚黏土与粉细砂夹层组成, 厚

度为 3 ~ 7 m, 微承压含水层岩性为粉砂和细粉砂, 厚度各处不一^[25]。该区域地势平坦, 水平径流缓慢, 浅层地下水以大气降水和农田灌溉形成的地表漫流入渗或地表水体的垂向和侧向渗漏补给为主。随着深层承压水的禁采, 浅层地下水的开采力度将会加大。

1.2 样品采集

2018 年 11 月, 在无锡、常州各村镇水井中共采集 31 个地下水样品, 采样点覆盖常州市 5 个辖区 (市) 和无锡市 3 个辖区 (市), 其空间分布见图 1。样品瓶为体积 1.0 L 的定制预清洗硅烷化棕色玻璃瓶。采样时, 用水样预冲洗 3 次采样瓶, 将瓶口置于监测水井中水面下 10 ~ 30 cm 的潜水 (浅层地下水), 让水缓缓流入直至装满取样瓶, 采集完毕后将样品放入恒温箱中运回实验室后于 4℃ 冷库中避光保存, 并于 48 h 内处理并分析。

1.3 仪器及试剂

仪器: 超高效液相色谱系统 (Waters ACQUITY UPLC H-Class, 美国); API4000 三重四极杆串联质谱 (AB SCIEX, 美国); 固相萃取装置 (Waters 20, 美国); 氮吹仪 (ODSL-12 型); 电子天平; 超声清洗仪 (KH-500DV 型); Oasis MCX 固相萃取柱 (500 mg, 6 cc, Waters, 美国); Milli-Q 超纯水仪 (Millipore, 美国); 水循环真空泵 (SHZ-D-III)。

试剂: 雌酮 (estrone, E1)、雌三醇 (estriol, E3)、炔雌醇 (17 α -ethinyl estradiol, EE2)、雌二醇 (estradiol, E2)、睾酮 (testosterone, T)、雄烯二酮 (androstenedione, ADD)、醋酸甲地孕酮 (megestrol-acetate, MA)、孕酮 (progesterone, Pro) 和勃地酮 (boldenone, Bold) 购自德国 Dr. Ehrenstorfer GmbH 公司, 诺龙 (nandrolone, NAL) 购于上海安普公司, 泼尼松 (prednisone, Predn)、丙酸睾酮 (testosterone Propionate, TES-pro)、甲羟孕酮 (medroxyprogesterone, Me-pro)、羟孕酮 (hydroxyprogesterone, Hydro-pro)、泼尼松龙 (prednisolone, Prednl)、甲基泼尼松龙 (methylprednisolone, Meprednl)、己烯雌酚 (diethylstilbestrol, DES)、己烷雌酚 (hexoestrolum, Hexe)、双酚 F (bisphenol F, BPF)、双酚 A (bisphenol A, BPA)、辛基酚 (4-octylphenol, OP)、壬基酚 (4-nonylphenol, NP)、雌酮-D2 (estrone-d2, E1-d2)、睾酮-D3 (testosterone-d3, T-d3)、炔诺酮-D6 (norethisterone-d6, North-d6) 和己烯雌酚-D8 (diethylstilbestrol-d8, DES-d8) 购自美国 Sigma-Aldrich 公司。甲醇 (色谱纯, 北京百灵威科技有限公司); 乙腈、正己烷和乙酸乙酯 (色谱纯, 德国 Merck

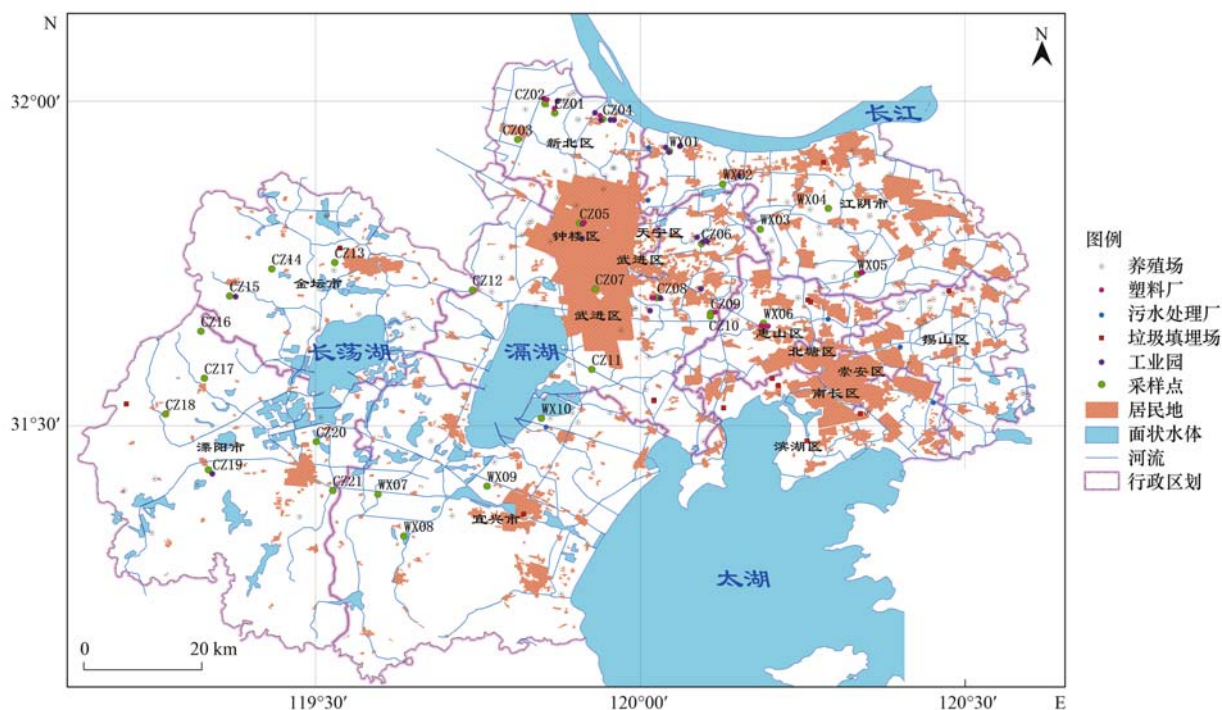


图1 无锡-常州地下水采样点位分布示意

Fig. 1 Study area and sampling sites of groundwater in Wuxi-Changzhou

公司);氨水(50%,美国 Alfa Aesar 公司).本实验中用水为超纯水.

1.4 样品前处理

准确量取 1.0 L 水样,通过 0.45 μm 玻璃纤维滤膜过滤除去悬浮杂质,过滤后的水样用甲酸调节其 pH 为 5,向过滤后的 1.0 L 水样中加入 50 ng 内标.使样品以 2~2.5 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 的流速通过预先用 6 mL 甲醇、6 mL pH=5 的超纯水充分活化的固相萃取柱.水样过柱后,用 6 mL pH=5 的甲酸水溶液清洗富集在固相萃取柱上的水溶性离子化合物,真空抽取 10 min 去除水分,最后用 9 mL 碱化乙腈(4.5%氨水)洗脱.洗脱液收集于 10 mL 玻璃离心管中,用氮气吹干,用甲醇定容至 1.0 mL 过 0.22 μm 有机相尼龙滤膜待上机分析.

1.5 分析方法

色谱条件:色谱柱为 Agilent Poroshell 120 Bonus-RP(100 mm $\times$ 2.1 mm, 2.7 μm);柱温 30 $^{\circ}\text{C}$;进样量 10 μL ;流速为 0.5 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$;流动相 C 为 100% 乙腈,流动相 D 为 0.1% 氨水;梯度洗脱条件:0 min, 40% C; 1.0 min, 45% C; 2.0 min, 70% C; 3.0 min, 40% C; 5.0 min, 40% C.

质谱条件:电喷雾离子源(ESI);扫描模式:正离子和负离子分段采集;多重反应监测模式(MRM);气帘气压力:20 kPa;碰撞气:20;电喷雾电压:5 000 V;辅助气压力:40 kPa;辅助气 2 压力:0 kPa;接口加热器:On;入口电压:10 V;离子源温

度:500 $^{\circ}\text{C}$.

1.6 质量控制

建立严格的质量控制与保证体系,每批样品均设置一组空白,空白加标和样品平行样.将 22 种激素的混合标准溶液用甲醇稀释,分别得到质量浓度为 100、50、25、10、5、2 和 1 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的混合标准溶液进行测定并绘制标准曲线.按 3 倍信噪比(S/N)计算方法的检出限(MOD),10 倍信噪比计算方法的定量限(MOQ).在线性范围内,22 种物质的相关系数 R^2 均大于 0.99,检出限在 0.05~0.50 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间,定量限在 0.20~2.00 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间.向 1.0 L 超纯水中准确加入 22 种激素标准混合溶液做加标回收实验,5 个浓度水平各平行 3 个样品,考察方法的回收率和精密度.结果除 E3 外,所有物质的回收率为 65.0%~116%,相对标准差(RSD)为 0.99%~20.0%.

2 结果与讨论

2.1 内分泌干扰物赋存特征

无锡-常州地区地下水中普遍检出 EDCs,除 Bold 和 Me-pro 未检出外,其他 20 种目标物均有不同程度地检出,质量浓度范围为 nd(未检出,下同)~72.09 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$,目标物的检出率与浓度水平由表 1 所示.其中 BPA 的浓度均值最高,其次为 Meprednl > E2 > Prednl > TES-pro > MA, Hexe 和 DES 的浓度均值最低. BPA、E1、E2 和 EE2 的检出率均大于 90%,是无锡-常州地下水中的主要检出组分.

表 1 地下水中 EDCs 浓度水平与检出率¹⁾

Table 1 Concentration level and detection rate of EDCs in groundwater

类别	化合物	检出率/%	质量浓度/ng·L ⁻¹				空间变异系数
			最大值	最小值	平均值	中位值	
酚类激素	BPA	100	72.09	0.02	4.95	1.88	2.55
	BPF	9.60	1.13	nd	0.05	0.23	4.56
	OP	25.8	0.40	nd	0.06	0.24	1.97
	NP	6.40	0.29	nd	0.02	0.26	3.91
雌激素	E1	90.3	2.70	nd	0.37	0.17	1.74
	E2	90.3	6.54	nd	0.71	0.44	1.62
	E3	67.7	5.70	nd	0.38	0.16	2.75
	EE2	90.3	2.46	nd	0.40	0.13	1.56
	Hexe	16.1	0.30	nd	0.01	0.03	4.05
	DES	29.0	0.40	nd	0.04	0.05	2.56
	ADD	6.40	6.13	nd	0.32	4.92	3.99
	T	6.40	2.09	nd	0.11	1.71	3.97
雄激素	TES-pro	9.60	10.30	nd	0.58	6.53	3.73
	Bold	0.00	nd	nd	nd	nd	nd
	NAL	3.20	1.69	nd	0.05	0.37	5.57
	Pro	3.20	0.78	nd	0.03	0.78	5.57
孕激素	Me-pro	0.00	nd	nd	nd	nd	nd
	Hydro-pro	3.20	1.07	nd	0.03	1.07	5.57
	MA	6.40	0.78	nd	0.53	0.78	4.08
	Predn	6.40	1.70	nd	0.07	1.01	4.75
糖皮质激素	Prednl	6.40	16.62	nd	0.64	9.94	4.71
	Meprednl	48.4	12.03	nd	2.84	5.58	1.40

1) nd 表示未检出,下同

无锡-常州地区地下水样品中,酚类激素 BPA 的检出率为 100%,质量浓度范围为 0.02 ~ 72.09 ng·L⁻¹(均值 4.95 ng·L⁻¹),与 Chen 等^[11]在河北地下水和杜鹃等^[12]在徐州地下水中检出的 BPA 处于同一数量级. BPA 是生产环氧树脂和聚碳酸酯等材料的重要原料^[26],高检出率可能与其大规模的生产和使用密切相关. OP 和 NP 的检出率分别为 25.8% 和 6.40%,NP 相比于 OP 有较大的正辛醇-水分配系数 K_{ow} 值,易吸附在土壤有机质中而难以迁移至地下水,从而导致其检出率较低. 雌激素 E1、E2、EE2 和 E3 的检出率均大于 67%,质量浓度范围分别为 nd ~ 2.70 ng·L⁻¹(均值 0.37 ng·L⁻¹)、nd ~ 6.54 ng·L⁻¹(均值 0.71 ng·L⁻¹)、nd ~ 2.46 ng·L⁻¹(均值 0.40 ng·L⁻¹) 和 nd ~ 5.70 ng·L⁻¹(均值 0.38 ng·L⁻¹). E1、E2、EE2 和 E3 是我国地表水中易检测到的环境激素^[4,16,27],E1、E2 和 E3 是天然雌激素,EE2 是人工合成的雌激素,据报道水体中的雌激素浓度达到 5 ~ 6 ng·L⁻¹即可引起雄鱼雌性化^[28],其潜在健康危害不容忽视. 3 种糖皮质激素的质量浓度范围为 nd ~ 16.62 ng·L⁻¹,其中 Meprednl 的检出率为 48.4%,浓度均值为 2.84 ng·L⁻¹. 糖皮质激素的检出与炎症性疾病防治药物的大量使用有关^[29]. 5 种雄激素和 4 种孕激素的检出率均低于 10%,质量浓度范

围为 nd ~ 10.30 ng·L⁻¹. 其中 TES-pro 的检出率为 9.60%,浓度均值为 0.58 ng·L⁻¹. TES-pro 是睾酮的衍生产物,可影响人体的肝脏功能,2004 年中国农业部发布 824 号公告,把 TES-pro 纳为禁用药物在一定程度上限制了其在环境中的残留.

表 2 对比了国内外水体中常见 EDCs 的污染水平情况. 从中可知,与国内外地表水相比,研究区地下水中 BPA 的浓度水平与我国大理罗时江大体一致,低于我国的太湖宜溧河、韩国 Yeongsan 河及 Seomjin 河和德国 Hessisches Ried 河水域. 除 BPA 外,其他 EDCs 检出浓度均低于地表水. 与国内外地下水相比,研究区地下水中 BPA 和 NP 的检出浓度显著低于澳大利亚和美国;E1 略高于澳大利亚,低于美国;E2 与葡萄牙地下水的浓度水平相当;E3 和 EE2 的检出浓度均高于澳大利亚. 与国内外水体相比,无锡-常州地下水中 EDCs 污染处于较低至中等水平.

2.2 内分泌干扰物空间分布

无锡-常州地下水中 EDCs 空间分布及组成情况如图 2 所示. 31 个采样点均有目标物检出,总浓度范围在 0.38 ~ 147.35 ng·L⁻¹之间. 整体上,EDCs 分布趋势(∑EDCs 均值)为 新北區 (50.66 ng·L⁻¹) > 溧阳市 (8.33 ng·L⁻¹) > 钟楼区 (8.07

表 2 国内外水体中 EDCs 污染水平¹⁾/ng·L⁻¹

Table 2 Concentrations of EDCs in water at home and abroad/ng·L ⁻¹		BPA	E1	E2	E3	EE2	NP	OP
地表水	中国大理罗时江 ^[4]	1.01 ~ 43.64	2.50 ~ 20.53	nd ~ 23.18	nd ~ 26.55	1.16 ~ 13.74	—	—
	中国太湖宜溧河流域 ^[8]	89.8 ~ 353.8	—	—	—	—	156.2 ~ 434.0	11.8 ~ 19.4
	德国 Hessisches Ried ^[9]	<20 ~ 1 927	—	—	—	—	<10 ~ 770	<10 ~ 420
	韩国 Yeongsan and Seomjin 河 ^[30]	7.5 ~ 335	3.6 ~ 69.1	1.2 ~ 10.7	—	0.23 ~ 1.90	114.6 ~ 336.1	2.24 ~ 16.78
地下水	美国 ^[31,32]	nd ~ 3110	nd ~ 120	nd ~ 45	—	—	nd ~ 84 000	—
	澳大利亚 ^[33]	nd ~ 930	nd ~ 0.79	—	nd ~ 0.16	nd ~ 0.94	nd ~ 1 500	nd
	葡萄牙 ^[34]	—	nd ~ 18.3	nd ~ 8.1	—	—	—	—
	中国徐州 ^[12]	nd ~ 26.45	nd	nd	nd	nd	—	—
	中国无锡-常州地区	0.02 ~ 72.09	nd ~ 2.70	nd ~ 6.54	nd ~ 5.70	nd ~ 2.46	nd ~ 0.29	nd ~ 0.40

1) “—”表示文献中无相关数据

ng·L⁻¹) > 江阴市 (7.47 ng·L⁻¹) > 武进区 (7.44 ng·L⁻¹) > 金坛区 (5.99 ng·L⁻¹) > 惠山区 (2.29 ng·L⁻¹) > 宜兴市 (2.16 ng·L⁻¹). 区域各单体浓度空间变异系数值均大于 1 (见表 1), 表明点位浓度波动大, 揭示分布可能受周边居民生活和生产等点源影响较大.

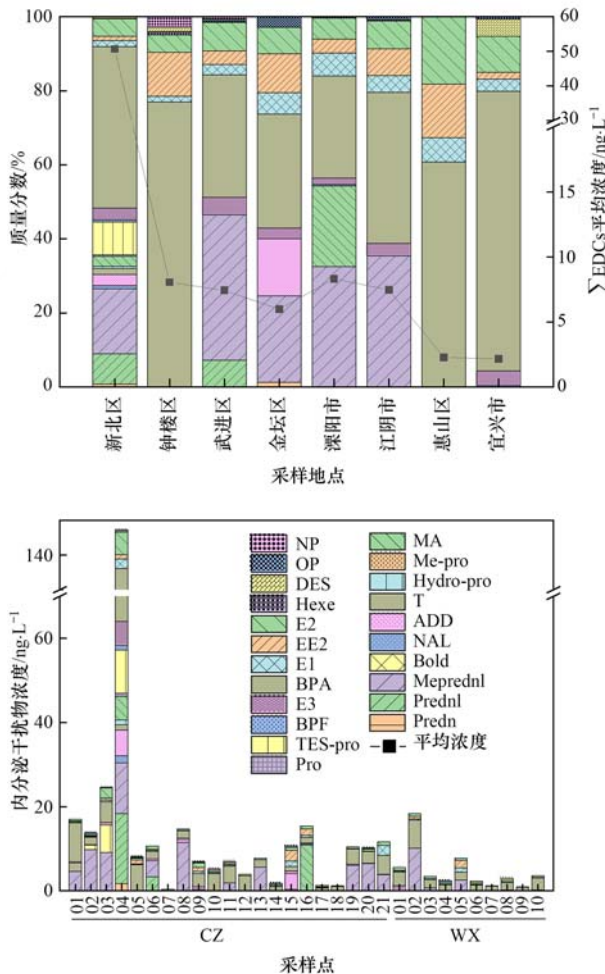


图 2 无锡-常州地下水中 EDCs 分布及组成情况

Fig. 2 Concentrations and content of EDCs in the groundwater in Wuxi-Changzhou

常州市新北区 (CZ01 ~ CZ04) 地下水中检出 19 种 EDCs, BPA、Meprednl、TES-pro、E2 和 E3 为主

要污染物. 其中采样点 CZ04 累积浓度高达 147.35 ng·L⁻¹, 居于所有采样点之首. 新北区分布有多个工业园、塑料厂及养殖场, 人类活动频繁. 工业废水和生活污水的排放或导致其污染量和污染类型增加. 溧阳市 (CZ16 ~ CZ21) 地下水中污染以 BPA、Meprednl 以及合成的类固醇激素 MA 和 EE2 为主, MA 在养殖业中可作为动物生长促进剂^[35]. 溧阳市内河流水系众多, 水产养殖业发达, 用地多以农业为主, 污染物可随养殖废水和粪便施肥等汇入地下水中. 常州市钟楼区 (CZ05)、武进区 (CZ06 ~ CZ11) 和无锡市江阴市 (WX01 ~ WX05) 为居民聚集区, 人口稠密, $\sum$ EDCs 浓度均值与溧阳市相当, 主要污染物为 BPA、Meprednl、E2 和 EE2. 近污染源及居民区采样点 CZ06、CZ08 和 WX02 浓度较高, 远离居民区方向浓度降低, 这说明人类活动会加剧 EDCs 污染. 常州市金坛区 (CZ12 ~ CZ15) 共检出 9 种 EDCs, $\sum$ EDCs 浓度均值相对较低, 主要检出 BPA、ADD、EE2 和 E2. 无锡市惠山区 (WX06) 和宜兴市 (WX07 ~ WX10) 地下水中 EDCs 污染水平较低. 值得注意的是, BPA 和雌激素 E1、E2 和 EE2 在所有区域均有检出, 这可能与无锡-常州地区人口密度及其发达的化工工业相关.

2.3 内分泌干扰物的来源解析

利用主成分分析法 (PCA) 对无锡-常州地下水中检出的 20 种 EDCs 进行来源解析, 得到 3 个特征值大于 1 的主成分 (PC), 累计贡献率为 79%. 如图 3 所示, 第一主成分 (PC1) 包括 11 种类固醇激素 (4 种雌激素 E1、E2、E3 和 Hexe, 2 种雄激素 ADD 和 NAL, 3 种孕激素 Pro、TES-pro 和 Hydro-pro, 2 种糖皮质激素 Predn 和 Prednl) 以及 2 种酚类激素 BPA 和 BPF, 贡献率为 65%; 酚类激素 OP 和雌激素 EE2 为第二主成分 (PC2), 贡献率为 8%; 酚类激素 NP 为第三主成分 (PC3), 贡献率为 6%. 水体中类固醇激素主要来源于含有人类和动物排泄物

的生活污水和养殖废水^[36]的排放. 据报道^[37], 养猪场和养牛场废水中的类固醇激素最高含量可达 $10\,500\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $20\,700\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$. 考虑到区域人口密度大, 水产及禽畜养殖业发达, 市政生活污水和养殖废水排放可能是主要来源. 酚类激素 BPA、BPF、OP 和 NP 等常用作表面活性剂、洗涤剂 and 阻燃剂等精细化工原料和高分子材料生产的添加剂^[38,39], 作为应用广泛的工业材料, 主要通过生活和工业废水的排放进入水环境^[40]. 糖皮质激素 Predn 和 Prednl 为抗炎类药物, 主要指示医疗废水和生活污水来源. 综上所述, 无锡-常州地区地下水中 EDCs 来源主要为生活污水、养殖和工业废水, 其次为医疗废水.

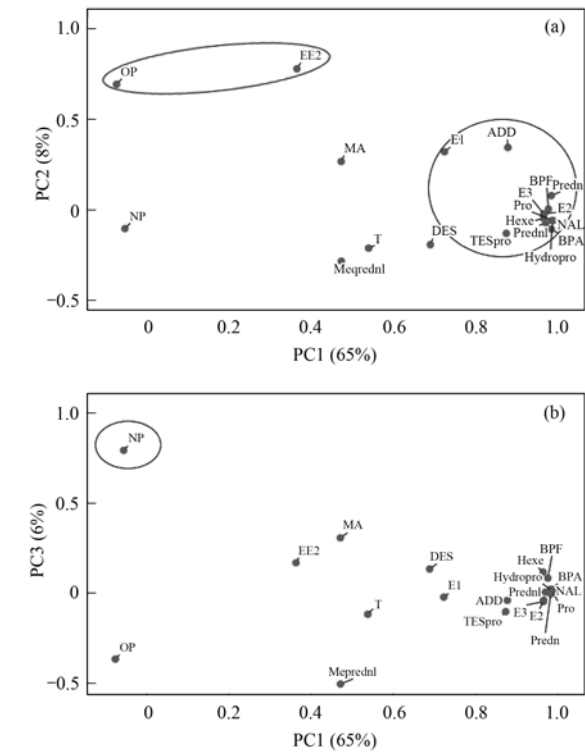


图3 无锡-常州地下水中 20 种 EDCs 主成分分析图
Fig. 3 Principal component analysis of 20 EDCs in the groundwater in Wuxi-Changzhou

2.4 健康风险评价

健康风险评价分为致癌和非致癌两类, WHO 和美国 EPA 尚未给出这些物质的致癌强度系数和参考剂量等相关的参数^[41]. 因此本研究主要评价目标物的非致癌风险, 计算公式如下:

$$HQ = CDI/RfD \tag{1}$$

式中, HQ 为非致癌风险值, $HQ \geq 1$ 时认为会对人体产生健康危害, $HQ < 1$ 时表示风险较小. CDI 为长期单位体重日摄入量 $[\text{mg}\cdot(\text{kg}\cdot\text{d})^{-1}]$; RfD 为目标物的非致癌参考剂量 $[\text{mg}\cdot(\text{kg}\cdot\text{d})^{-1}]$, RfD 的估算一般建立在现有的动物实验和人群流行病学研究资料的基础上, 通常用无明显有害影响浓度 (NOAEL) 或观察到有害效应的最低剂量水平 (LOAEL) 来推算^[41].

考虑到饮水和皮肤接触是地下水中污染物的主要暴露途径, 故按式 (2) ~ (4)^[42,43] 分别计算人群直接饮用和皮肤接触摄入量.

$$CDI_{\text{饮水}} = \rho \times IR \times EF \times ED / (BW \times AT) \tag{2}$$

$$CDI_{\text{接触}} = \frac{I \times A_{\text{sd}} \times EF \times FE \times ED}{BW \times AT \times f} \tag{3}$$

$$I = k \times \rho \times ET \times 10^{-3} \tag{4}$$

式中, ρ 为目标化合物实测质量浓度 $(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$, IR 为日均饮水量 $(\text{L}\cdot\text{d}^{-1})$, EF 为暴露频率 $(\text{d}\cdot\text{a}^{-1})$, ED 为暴露持续时间 (a), BW 为个人平均体重 (kg), AT 为平均暴露时间 (d), I 为单次暴露皮肤的污染物渗透量 $[\mu\text{g}\cdot(\text{cm}^2\cdot\text{次})^{-1}]$, A_{sd} 表示皮肤接触表面积 (cm^2) , FE 为洗澡频率 $(\text{次}\cdot\text{d}^{-1})$, ET 为洗澡时间 (h), f 为肠道吸附比率, k 为皮肤渗透系数 $(\text{cm}\cdot\text{h}^{-1})$. 通过查询美国 EPA 综合风险信息系 (integrated risk information system, IRIS) 及文献^[42, 44] 得到 E1、E2、EE2、T、Pro、BPA、OP 和 NP 共 8 种目标物的 RfD 值. 人体暴露参数取值和目标物的非致癌参考剂量见表 3 和表 4. 假定各内分泌干扰物对生物的危害作用不存在协同或拮抗作用, 初步探究 EDCs 的非致癌健康风险.

表 3 人体暴露参数取值^[42,45,46]

Table 3 Values of human exposure parameters									
项目	IR/L·d ⁻¹	EF/d·a ⁻¹	ED/a	BW/kg	AT/d	A _{sd} /cm ²	FE/次·d ⁻¹	ET/h	f
参数	2	365	74	60	27 010	16 600	0.3	0.29	1

表 4 EDCs 的非致癌参考剂量^[42,44]

Table 4 RfD of EDCs			
EDCs	RfD/mg·(kg·d) ⁻¹	EDCs	RfD/mg·(kg·d) ⁻¹
雌酮 (E1)	8.67×10^{-7}	孕酮 (Pro)	0.033
雌二醇 (E2)	5×10^{-5}	双酚 A (BPA)	0.05
雌三醇 (EE2)	4.3×10^{-8}	辛基酚 (OP)	0.015
睾酮 (T)	1.7×10^{-3}	壬基酚 (NP)	0.15

从图 4 可知, 饮水途径和接触途径引起的健康风险值分别在 $2.31 \times 10^{-4} \sim 1.96$ 和 $1.67 \times 10^{-7} \sim 1.41 \times 10^{-3}$ 之间, 饮水途径引起的非致癌风险大于皮肤暴露. 由皮肤暴露引起的非致癌风险水平均在 0.0014 以下, 表明不会对人体产生明显的非致癌健康危害. 对于饮水途径, 8 种目标物中 E1、E2、T、Pro、BPA、OP 和 NP 的系数值远远小于 1, 风险较

小; EE2 的健康风险最高,明显高于其他物质,其中采样点 CZ04、CZ15、CZ16 和 WX05 的累积风险均大于 1,对人体有较高的健康危害. EE2 的 RfD 仅为 $4.3 \times 10^{-8} \text{ mg} \cdot (\text{kg} \cdot \text{d})^{-1}$,当地下水中的 EE2 浓度大于 $1.29 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,其非致癌风险值就会高于规定值 1,具有较高的潜在健康风险.

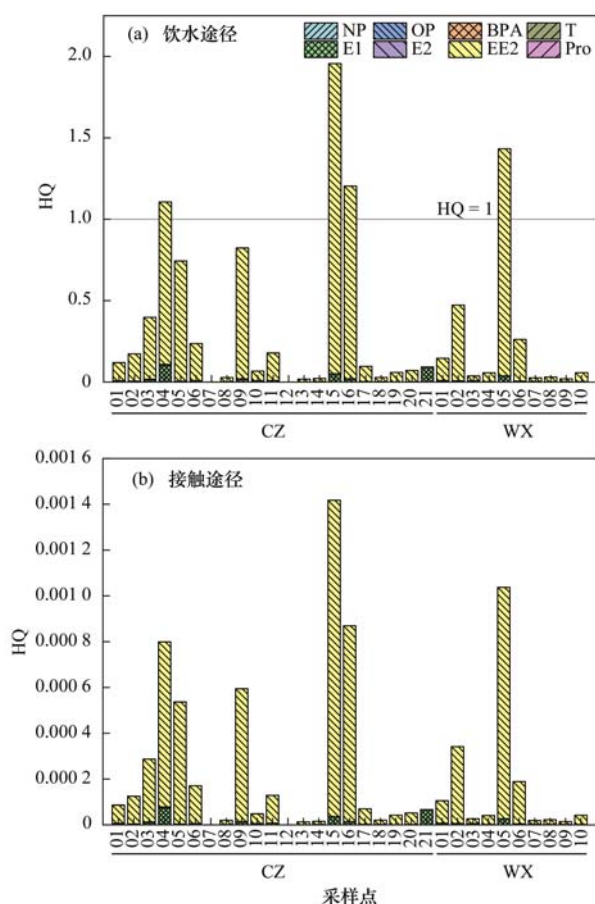


图 4 无锡-常州地下水中 EDCs 非致癌风险水平

Fig. 4 HQ of EDCs in the groundwater in Wuxi-Changzhou

水环境中 EDCs 健康风险尚无统一评价标准,日均饮水量、参考剂量和暴露方式等赋值不同,致癌与非致癌参数的缺少以及复合污染健康效应将增加风险评价的不确定性,开展 EDCs 等新型有机污染物复合暴露健康效应及其健康风险评价研究将是未来重要方向.

3 结论

(1) 无锡-常州地下水中普遍检出 EDCs,除 Bold 和 Me-pro 未检出外,其他 20 种 EDCs 均有不同程度地检出. BPA 是该地区主要污染物,其次为 Meprednl 和 E2. 与国内外地下水域相比,无锡-常州地下水中 EDCs 浓度处于较低至中等水平.

(2) 无锡-常州地下水 31 个监测点位均有目标物的检出,各点位总浓度范围在 $0.38 \sim 147.35 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间. EDCs 浓度较高的地方主要分布在常州

市新北区、溧阳市和钟楼区,在工业园区、人类活动频繁的居民区和养殖业聚集的点位累积浓度高. 区域潜在污染源的分布结合 PCA 主成分分析表明,生活污水、养殖和工业废水是主要来源,其次为医疗废水.

(3) 健康风险评价分析表明,性激素的非致癌健康风险高于酚类激素,由饮水途径引起的非致癌风险水平大于皮肤暴露. 除 EE2 外, E1、E2、T、Pro、NP、OP 和 BPA 的非致癌风险值都远低于规定值 1,采样点 CZ04、CZ15、CZ16 和 WX05 的累积风险较高. EE2 为主要健康风险因子,对人体有较高的非致癌健康危害,应作为重点监控对象.

参考文献:

- [1] Kavlock R J, Daston G P, DeRosa C, *et al.* Research needs for the risk assessment of health and environmental effects of endocrine disruptors: a report of the U. S. EPA-sponsored workshop [J]. *Environmental Health Perspectives*, 1996, **104** (S4): 715-740.
- [2] Goeppert N, Dror I, Berkowitz B. Detection, fate and transport of estrogen family hormones in soil [J]. *Chemosphere*, 2014, **95**: 336-345.
- [3] 张琴,包丽颖,刘伟江,等. 我国饮用水水源内分泌干扰物的污染现状分析[J]. *环境科学与技术*, 2011, **34** (2): 91-96.
Zhang Q, Bao L Y, Liu W J, *et al.* Current status of endocrine disrupting chemicals pollution in drinking water source of China [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, **34** (2): 91-96.
- [4] 沈剑,王欣泽,张真,等. 罗时江中 5 种环境内分泌干扰物的分布特征[J]. *环境科学研究*, 2012, **25** (5): 495-500.
Shen J, Wang X Z, Zhang Z, *et al.* Distribution characteristics of five endocrine disrupting chemicals in Luoshi River [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2012, **25** (5): 495-500.
- [5] 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*, 2014, **466-467**: 939-951.
- [6] 隋倩,黄俊,余刚. 中国城市污水处理厂内分泌干扰物控制优先性分析[J]. *环境科学*, 2009, **30** (2): 384-390.
Sui Q, Huang J, Yu G. Priority analysis for controlling endocrine disrupting chemicals in municipal wastewater treatment plants of China [J]. *Environmental Science*, 2009, **30** (2): 384-390.
- [7] 杨雷,张晋娜,徐敏,等. 中国南海流沙湾中雄激素、糖皮质激素和孕激素的污染特征及其生态风险评价[J]. *环境科学*, 2019, **40** (11): 4879-4888.
Yang L, Zhang J N, Xu M, *et al.* Contamination characteristics and ecological risk assessment of androgens, glucocorticoids, and progesterone in the Liusha Bay, South China Sea [J]. *Environmental Science*, 2019, **40** (11): 4879-4888.
- [8] 王志强,张依章,张远,等. 太湖流域宜溧河酚类内分泌干扰物的空间分布及风险评价[J]. *环境科学研究*, 2012, **25** (12): 1351-1358.
Wang Z Q, Zhang Y Z, Zhang Y, *et al.* Spatial distribution and risk assessment of typical EDCs in Yili River of Taihu Basin [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2012, **25** (12): 1351-1358.
- [9] Quednow K, Püttmann W. Endocrine disruptors in freshwater

- streams of Hesse, Germany: changes in concentration levels in the time span from 2003 to 2005 [J]. *Environmental Pollution*, 2008, **152**(2): 476-483.
- [10] 杨清伟, 梅晓杏, 孙姣霞, 等. 典型环境内分泌干扰物的来源、环境分布和主要环境过程[J]. *生态毒理学报*, 2018, **13**(3): 42-55.
Yang Q W, Mei X X, Sun J X, *et al.* Sources, distribution and major transformation process of typical endocrine disruptors in the environment[J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2018, **13**(3): 42-55.
- [11] Chen F, Ying G G, Kong L X, *et al.* Distribution and accumulation of endocrine-disrupting chemicals and pharmaceuticals in wastewater irrigated soils in Hebei, China [J]. *Environmental Pollution*, 2011, **159**(6): 1490-1498.
- [12] 杜娟, 胡红娟, 杨靖, 等. 徐州地区地下水中内分泌干扰物的监测与风险评估[J]. *环境监测管理与技术*, 2016, **28**(6): 38-40.
Du J, Hu H J, Yang J, *et al.* Analysis and risk assessment of endocrine disruptors in groundwater in Xuzhou region [J]. *The Administration and Technique of Environmental Monitoring*, 2016, **28**(6): 38-40.
- [13] Jurado A, Vázquez-Suñé E, Carrera J, *et al.* Emerging organic contaminants in groundwater in Spain: a review of sources, recent occurrence and fate in a European context [J]. *Science of the Total Environment*, 2012, **440**: 82-94.
- [14] Bexfield L M, Toccalino P L, Belitz K, *et al.* Hormones and pharmaceuticals in groundwater used as a source of drinking water across the United States [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, **53**(6): 2950-2960.
- [15] Ahmed M B, Zhou J L, Ngo H H, *et al.* Sorptive removal of phenolic endocrine disruptors by functionalized biochar: competitive interaction mechanism, removal efficacy and application in wastewater [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, **335**: 801-811.
- [16] 樊静静, 王赛, 唐金鹏, 等. 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[J]. *环境科学*, 2018, **39**(3): 1053-1064.
Fan J J, Wang S, Tang J P, *et al.* Spatio-temporal patterns and environmental risk of endocrine disrupting chemicals in the Liuxi River [J]. *Environmental Science*, 2018, **39**(3): 1053-1064.
- [17] Tiwari M, Sahu S K, Pandit G G. Distribution and estrogenic potential of endocrine disrupting chemicals (EDCs) in estuarine sediments from Mumbai, India [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, **23**(18): 18789-18799.
- [18] 胡建平, 吴士良. 苏锡常城市群地区地下水环境问题[J]. *水文地质工程地质*, 1998, (4): 5-7.
- [19] 陈玫宏, 郭敏, 刘丹, 等. 典型内分泌干扰物在太湖及其支流水体和沉积物中的污染特征[J]. *中国环境科学*, 2017, **37**(11): 4323-4332.
Chen M H, Guo M, Liu D, *et al.* Occurrence and distribution of typical endocrine disruptors in surface water and sediments from Taihu Lake and its tributaries [J]. *China Environmental Science*, 2017, **37**(11): 4323-4332.
- [20] 师博颖, 王智源, 刘俊杰, 等. 长江江苏段饮用水源地3种雌激素污染特征[J]. *环境科学学报*, 2018, **38**(3): 875-883.
Shi B Y, Wang Z Y, Liu J J, *et al.* Pollution characteristics of three estrogens in drinking water sources in Jiangsu reach of the Yangtze River [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2018, **38**(3): 875-883.
- [21] 章霖之, 丁倩, 戴玄吏, 等. 某废弃农药生产场地地下水挥发性有机物污染健康风险评价[J]. *环境监测管理与技术*, 2014, **26**(5): 24-27.
Zhang L Z, Ding Q, Dai X L, *et al.* Health risk assessment of volatile organic compounds pollution in groundwater of an abandoned pesticide production site [J]. *The Administration and Technique of Environmental Monitoring*, 2014, **26**(5): 24-27.
- [22] Chen G L, Liu X, Tartakovsky D, *et al.* Risk assessment of three fluoroquinolone antibiotics in the groundwater recharge system [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2016, **133**: 18-24.
- [23] 王玉军. 苏锡常地面沉降对环境的危害及控制研究[D]. 南京: 南京农业大学, 2006.
Wang Y J. On harmfulness and control study of land subsidence to environment in Su-Xi-Chang area [D]. Nanjing: Nanjing Agricultural University, 2006.
- [24] 蒋咏, 杨桂莲, 常本春, 等. 苏锡常地区地下水禁采效应分析与保护策略探讨[J]. *水文*, 2013, **33**(1): 58-62.
Jiang Y, Yang G L, Chang B C, *et al.* Effect analysis and protection strategy after banning groundwater pumping in Suzhou-Wuxi-Changzhou area [J]. *Journal of China Hydrology*, 2013, **33**(1): 58-62.
- [25] 贾晓青, 任启伟, 陈植华. 苏州-无锡-常州地区浅层地下水系统可采资源量评价[J]. *地质科技情报*, 2006, **25**(6): 87-90, 106.
Jia X Q, Ren Q W, Chen Z H, *et al.* Evaluation of the available resource of shallow groundwater in Suzhou-Wuxi-Changzhou area [J]. *Geological Science and Technology Information*, 2006, **25**(6): 87-90, 106.
- [26] Oehlmann J, Schulte-Oehlmann U, Tillmann M, *et al.* Effects of endocrine disruptors on prosobranch snails (mollusca: gastropoda) in the laboratory. Part I: bisphenol A and octylphenol as xeno-estrogens [J]. *Ecotoxicology*, 2000, **9**(6): 383-397.
- [27] Luo Z F, Tu Y, Li H P, *et al.* Endocrine-disrupting compounds in the Xiangjiang River of China: spatio-temporal distribution, source apportionment, and risk assessment [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2019, **167**: 476-484.
- [28] Pelley J. Estrogen knocks out fish in whole-lake experiment [J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, **37**(17): 313A-314A.
- [29] Kugathas S, Williams R J, Sumpter J P. Prediction of environmental concentrations of glucocorticoids: the River Thames, UK, as an example [J]. *Environment International*, 2012, **40**: 15-23.
- [30] Ra J S, Lee S H, Lee J, *et al.* Occurrence of estrogenic chemicals in South Korean surface waters and municipal wastewaters [J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2011, **13**(1): 101-109.
- [31] Barnes K K, Kolpin D W, Furlong E T, *et al.* A national reconnaissance of pharmaceuticals and other organic wastewater contaminants in the United States — I) Groundwater [J]. *Science of the Total Environment*, 2008, **402**(2-3): 192-200.
- [32] Swartz C H, Reddy S, Benotti M J, *et al.* Steroid estrogens, nonylphenol ethoxylate metabolites, and other wastewater contaminants in groundwater affected by a residential septic system on Cape Cod, MA [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, **40**(16): 4894-4902.
- [33] Hohenblum P, Gans O, Moche W, *et al.* Monitoring of selected estrogenic hormones and industrial chemicals in groundwaters and surface waters in Austria [J]. *Science of the Total Environment*,

- 2004, **333**(1-3): 185-193.
- [34] Mansilha C, Melo A, Ferreira I M P L V O, *et al.* Groundwater from infiltration galleries used for small public water supply systems: contamination with pesticides and endocrine disruptors [J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2011, **87**(3): 312-318.
- [35] Fent K. Progestins as endocrine disrupters in aquatic ecosystems: concentrations, effects and risk assessment [J]. *Environment International*, 2015, **84**: 115-130.
- [36] Kumar V, Johnson A C, Trubiroha A, *et al.* The challenge presented by progestins in ecotoxicological research: a critical review [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, **49**(5): 2625-2638.
- [37] Liu S, Ying G G, Zhang R Q, *et al.* Fate and occurrence of steroids in swine and dairy cattle farms with different farming scales and wastes disposal systems [J]. *Environmental Pollution*, 2012, **170**: 190-201.
- [38] Ying G G, Williams B, Kookana R. Environmental fate of alkylphenols and alkylphenol ethoxylates-a review [J]. *Environment International*, 2002, **28**(3): 215-226.
- [39] Lian J, Liu J X, Wei Y S. Fate of nonylphenol polyethoxylates and their metabolites in four Beijing wastewater treatment plants [J]. *Science of the Total Environment*, 2009, **407**(14): 4261-4268.
- [40] Luo Y L, Guo W S, Ngo H H, *et al.* A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment [J]. *Science of the Total Environment*, 2014, **473-474**: 619-641.
- [41] 谭丽超. 水环境中类固醇激素的污染特征及健康风险评估研究[D]. 南京: 南京农业大学, 2011.
- Tan L C. Environmental pollution investigations and environmental risk assessment studies of steroid hormones [D]. Nanjing: Nanjing Agricultural University, 2011.
- [42] 吴乾元, 邵一如, 王超, 等. 再生水无计划间接补充饮用水的雌激素健康风险 [J]. *环境科学*, 2014, **35**(3): 1041-1050.
- Wu Q Y, Shao Y R, Wang C, *et al.* Health risk induced by estrogens during unplanned indirect potable reuse of reclaimed water from domestic wastewater [J]. *Environmental Science*, 2014, **35**(3): 1041-1050.
- [43] 段小丽. 暴露参数的研究方法及其在环境健康风险评估中的应用 [M]. 北京: 科学出版社, 2012.
- Duan X L. Research methods of exposure factors and its application in environmental health risk assessment [M]. Beijing: Science Press, 2012.
- [44] WHO. Toxicological evaluation of certain veterinary drug residues in food. WHO food additive series: 43. Estradiol-17 β , progesterone, and testosterone [R]. Geneva: World Health Organization, International Programme on Chemical Safety, 2000.
- [45] 环境保护部. 中国人群暴露参数手册(成人卷) [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2013.
- Ministry of Environmental Protection. Exposure factors handbook of Chinese population (Adults) [M]. Beijing: China Environmental Press, 2013.
- [46] 饶志, 储小东, 颜春, 等. 鄱阳湖平原浅层地下水有机污染物含量特征与健康风险评估 [J]. *地球与环境*, 2019, **47**(5): 662-670.
- Rao Z, Chu X D, Yan C, *et al.* Characteristics and health risk assessment of organic pollutants in groundwater of the Poyang Lake plain [J]. *Earth and Environment*, 2019, **47**(5): 662-670.

CONTENTS

Concurrent Collection of Ammonia Gas and Aerosol Ammonium in Urban Beijing During National Celebration Days Utilizing an Acid-Coated Honeycomb Denuder in Combination with a Filter System	GU Meng-na, PAN Yue-peng, SONG Lin-lin, <i>et al.</i>	(1)
Heavy Pollution Episode in Tianjin Based on UAV Meteorological Sounding and Numerical Model	YANG Xu, CAI Zi-ying, HAN Su-qin, <i>et al.</i>	(9)
Characteristics and Sources of PM _{2.5} Pollution in Typical Cities of the Central Plains Urban Agglomeration in Autumn and Winter	MIAO Qing-qing, JIANG Nan, ZHANG Rui-qin, <i>et al.</i>	(19)
Characteristics and Sources of Water-soluble Ion Pollution in PM _{2.5} in Winter in Shenyang	WANG Guo-zhen, REN Wan-hui, YU Xing-na, <i>et al.</i>	(30)
Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of Heavy Metals in PM _{2.5} Collected in Baoding	LEI Wen-kai, LI Xing-ru, ZHANG Lan, <i>et al.</i>	(38)
Source Apportionment of Ambient Carbonyl Compounds Based on a PMF and Source Tracer Ratio Method: A Case Based on Observations in Nanjing	HU Kun, WANG Ming, WANG Hong-li, <i>et al.</i>	(45)
Characterization and Source Apportionment of Atmospheric VOCs in Tianjin in 2019	GAO Jing-yun, XIAO Zhi-mei, XU Hong, <i>et al.</i>	(55)
Characteristics and Source Apportionment of Ambient VOCs in Spring in Liuzhou	LIU Qi, LU Xing-lin, ZENG Peng, <i>et al.</i>	(65)
Characteristics of Ozone and Source Apportionment of the Precursor VOCs in Tianjin Suburbs in Summer	LUO Rui-xue, LIU Bao-shuang, LIANG Dan-ni, <i>et al.</i>	(75)
Transport Influence and Potential Sources of Ozone Pollution for Nanjing During Spring and Summer in 2017	XIE Fang-jian, LU Xiao-bo, YANG Feng, <i>et al.</i>	(88)
Ozone Pollution Trend in the Pearl River Delta Region During 2006-2019	ZHAO Wei, GAO Bo, LU Qing, <i>et al.</i>	(97)
Distribution Characteristics and Source Apportionment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Atmospheric Deposition in Areas Adjacent to a Large Petrochemical Enterprise	LI Da-yan, QI Xiao-bao, WU Jian, <i>et al.</i>	(106)
Quantitative Comparison of Methods to Assess the Airborne Particulate Matter Retention Capacity of Leaves	YUE Chen, LI Guang-de, XI Ben-ye, <i>et al.</i>	(114)
Emission Estimation and Fate Simulation of Dichlorvos in the Dongjiang River Watershed	ZHANG Bing, ZHANG Qian-qian, YING Guang-guo	(127)
Distribution and Ecological Risk Assessment of Antibiotics in the Songhua River Basin of the Harbin Section and Ashe River	YANG Shang-le, WANG Xu-ming, WANG Wei-hua, <i>et al.</i>	(136)
Characteristics and Ecological Risk Assessment of POPs Pollution in Sediments of Xiaoxingkai Lake in the Northeast China	LI Hui, LI Jie, SONG Peng, <i>et al.</i>	(147)
Distribution and Ecological Risk Assessment of PPCPs in Drinking Water Sources of Henan Province	ZHOU Ying, WU Dong-hai, LU Guang-hua, <i>et al.</i>	(159)
Occurrence Characteristics and Health Risk Assessment of Endocrine Disrupting Chemicals in Groundwater in Wuxi-Changzhou	WANG Shu-ting, RAO Zhu, GUO Feng, <i>et al.</i>	(166)
Seasonal Distribution Characteristics and Health Risk Assessment of Heavy Metals in Surface Water of Qingjiang River	LIU Zhao, ZHOU Hong, CAO Wen-jia, <i>et al.</i>	(175)
Metal Pollutions and Human Health Risks in Groundwater from Wet, Normal, and Dry Periods in the Huixian Karst Wetland, China	LI Jun, ZHAO Yi, ZOU Sheng-zhang, <i>et al.</i>	(184)
Seasonal Variation of DOM Spectral Characteristics of Rivers with Different Urbanization Levels in the Three Gorges Reservoir Area	CHEN Zhao-yu, LI Si-yue	(195)
Distribution of Micro-plastics in the Soil Covered by Different Vegetation in Yellow River Delta Wetland	YUE Jun-jie, ZHAO Shuang, CHENG Hao-dong, <i>et al.</i>	(204)
Metagenomic Analysis Provides Insights into Bacterial Communities, Antibiotic Resistomes, and Public Health Risks in the Dongping Lake Reservoir	ZHANG Hong-na, CUI Na, SHEN Hong-miao	(211)
Mechanism of Algal Community Dynamics Driven by the Seasonal Water Bacterial Community in a Stratified Drinking Water Reservoir	YAN Miao-miao, ZHANG Hai-han, HUANG Ting-lin, <i>et al.</i>	(221)
Community Structure, Function, and Influencing Factors of Planktonic Fungi in the Danjiangkou Reservoir	ZHENG Bao-hai, WANG Xiao-yu, LI Ying-jun, <i>et al.</i>	(234)
Changes in Algal Particles and Their Water Quality Effects in the Outflow River of Taihu Lake	GUO Yu-long, XU Hai, CHEN Xu-qing, <i>et al.</i>	(242)
Characteristics of Soil Nitrogen and Phosphorus Losses Under Different Land-use Schemes in the Shipanqiu Watershed	DENG Hua, GAO Ming, LONG Yi, <i>et al.</i>	(251)
Influence of Antecedent Dry Days on Nitrogen Removal in Bioretention Systems	CHEN Yao, LI Xin-rui, ZHENG Shuang, <i>et al.</i>	(263)
Effect of <i>Enteromorpha prolifera</i> Biochar on the Adsorption Characteristics and Adsorption Mechanisms of Ammonia Nitrogen in Rainfall Runoff	CHEN You-yuan, LI Pei-qiang, LI Xian-chi, <i>et al.</i>	(274)
Effect of Filter Medium on the Enhancement of Complete Autotrophic Nitrogen Removal over Nitrite Process in a Tidal Flow Constructed Wetland	LIU Bing, ZHENG Yu-ming, QIN Hui-an, <i>et al.</i>	(283)
Adsorption Effect and Mechanism of Aqueous Arsenic on FeMnNi-LDHs	LIAO Yu-mei, YU Jie, WEI Shi-qiang, <i>et al.</i>	(293)
Combined Use of Zirconium-Modified Bentonite Capping and Calcium Nitrate Addition to Control the Release of Phosphorus from Sediments	ZHANG Hong-hua, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui, <i>et al.</i>	(305)
Distribution Characteristics of Antibiotics and Antibiotic Resistance Genes in Wastewater Treatment Plants	XIE Ya-wei, YU Chi-sheng, LI Fei-fei, <i>et al.</i>	(315)
Occurrence of Antibiotic Resistance Genes and Bacterial Community Structure of Different Sludge Samples During Microwave Pretreatment-Anaerobic Digestion	LI Hui-li, WU Cai-yun, TANG An-ping, <i>et al.</i>	(323)
Selenium Threshold for the Delimitation of Natural Selenium-Enriched Land	WANG Hui-yan, ZENG Dao-ming, GUO Zhi-juan, <i>et al.</i>	(333)
Improved Regression Kriging Prediction of the Spatial Distribution of the Soil Cadmium by Integrating Natural and Human Factors	GAO Zhong-yuan, XIAO Rong-bo, WANG Peng, <i>et al.</i>	(343)
Simulation Cadmium (Cd) Accumulation in Typical Paddy Soils in South China	DAI Ya-ting, FU Kai-dao, YANG Yang, <i>et al.</i>	(353)
Bioaccessibility and Health Risks of the Heavy Metals in Soil-Rice System of Southwest Fujian Province	LIN Cheng-qi, CAI Yu-hao, HU Gong-ren, <i>et al.</i>	(359)
Effects of Nano Material on Cadmium Accumulation Capacity and Grain Yield of Indica Hybrid Rice Under Wetting-drying Alternation Irrigation	YANG Ru, CHEN Xin-rui, ZHANG Ying, <i>et al.</i>	(368)
Regulation Control of a Tribasic Amendment on the Chemical Fractions of Cd and As in Paddy Soil and Their Accumulation in Rice	JIANG Yi, LIU Ya, GU Jiao-feng, <i>et al.</i>	(378)
Combined Effect of Weathered Coal Based Amendments and Soil Water Management on Methylmercury Accumulation in Paddy Soil and Rice Grains	ZHENG Shun-an, WU Ze-ying, DU Zhao-ling, <i>et al.</i>	(386)
Effects of Fertilization Strategies on the Cadmium Resistance of Paddy Soil Microorganisms	ZHENG Kai-kai, MA Zhi-yuan, SUN Bo, <i>et al.</i>	(394)
Soil Enzyme Activity in <i>Picea schrenkiana</i> and Its Relationship with Environmental Factors in the Tianshan Mountains, Xinjiang	ZHANG Han, GONG Lu, LIU Xu, <i>et al.</i>	(403)
Effects of Farmland Abandonment on Soil Enzymatic Activity and Enzymatic Stoichiometry in the Loess Hilly Region, China	ZHONG Ze-kun, YANG Gai-he, REN Cheng-jie, <i>et al.</i>	(411)
Effect of Biochar on Soil Enzyme Activity & the Bacterial Community and Its Mechanism	FENG Hui-lin, XU Chen-sheng, HE Huan-hui, <i>et al.</i>	(422)
Effects of Vegetation Restoration on the Structure and Function of the Rhizosphere Soil Bacterial Community of <i>Solanum rostratum</i>	ZHANG Rui-hai, SONG Zhen, FU We-dong, <i>et al.</i>	(433)
Response of Microbial Biomass Carbon and Nitrogen and Rice Quality in a Yellow Soil Paddy Field to Biochar Combined with Nitrogen Fertilizer	SHI Deng-lin, WANG Xiao-li, LIU An-kai, <i>et al.</i>	(443)
Effects of Adding Straw and Biochar with Equal Carbon Content on Soil Respiration and Microbial Biomass Carbon and Nitrogen	HE Tian-tian, WANG Jing, FU Yun-peng, <i>et al.</i>	(450)
How Different Ratios of Straw Incorporation to Nitrogen Fertilization Influence Endogenous and Exogenous Carbon Release from Agricultural Soils	SUN Zhao-an, ZHANG Xuan, HU Zheng-jiang, <i>et al.</i>	(459)
Effect of Biochar and Chemical Fertilizer Mixture on Ammonia Volatilization and Phosphorus Fixation	YANG Wen-na, DENG Zhen-xin, LI Jiao, <i>et al.</i>	(467)
Effects of Film Materials on Ammonia Volatilization Emissions from a Paddy System After Reducing Nitrogen Fertilizer Application	YU Ying-liang, WANG Meng-fan, YANG Bei, <i>et al.</i>	(477)
Effects of Microplastics on Embryo Hatching and Intestinal Accumulation in Larval Zebrafish <i>Danio rerio</i>	ZHAO Jia, RAO Ben-qiang, GUO Xiu-mei, <i>et al.</i>	(485)
Urban Micro-Scale Thermal Environment Simulation Supported by UAV Thermal Infrared Data	YANG Shao-qi, FENG Li, TIAN Hui-hui, <i>et al.</i>	(492)
Estimation of the Urban Heat Island Intensity Change and Its Relationships with Driving Factors Across China Based on the Human Settlement Scale	SUN Yan-wei, WANG Run, GUO Qing-hai, <i>et al.</i>	(501)