王旭升,王晓南,刘征涛.基于结构方程模型的酚类流域化学完整性评估 [J]. 中国环境科学, 2026,46(2):963-971.
Wang X S, Wang X N, Liu Z T. Assessment of watershed chemical integrity for phenolic pollutants using structural equation modeling [J]. China Environmental Science, 2026,46(2):963-971.

基于结构方程模型的酚类流域化学完整性评估

王旭升[1,2],王晓南[1*],刘征涛[1,2*] (1.中国环境科学研究院,环境基准标准与风险管控全国重点实验室,北京 100012；2.同济大学环境科学与工程学院,上海 200092)

摘要: 本研究通过分析长江流域 84 个地表水采样点 168 个样品的理化参数和酚类污染物浓度,构建可推广的结构方程模型(SEM),量化酚类污染物对化学完整性的直接与间接影响路径.通过整合常规水质参数、酚类及重金属数据,使用主成分分析(PCA)构建化学压力指数,SEM 建模分析环境调节因子的中介效应.结果表明,酚类污染通过直接毒性(路径系数 β=-0.55)和环境控制的间接路径(β=-0.14)削弱化学完整性,重金属协同效应显著.本研究提出了化学完整性指数(ICI)的计算公式,为流域污染管控提供定量工具.

关键词： 酚类化合物；长江流域；化学完整性；环境浓度；风险评价
中图分类号： X131.2 **文献标识码：** A **文章编号：** 1000-6923(2025)02-0963-09

Assessment of watershed chemical integrity for phenolic pollutants using structural equation modeling. WANG Xu-sheng[1,2], WANG Xiao-nan[1*], LIU Zheng-tao[1,2*] (1.State Key Laboratory of Environmental Criteria and Risk Assessment, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China；2.College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China). *China Environmental Science*, 2026,46(2)：963~971

Abstract：This study analyzed physicochemical parameters and phenolic pollutant concentrations from 168 water samples collected at 84 surface water sampling sites in the Yangtze River Basin. A structural equation modeling (SEM) framework was constructed to quantify the direct and indirect pathways through which phenolic pollutants impact chemical integrity. The methodology involved the integration of conventional water quality parameters, phenolic compounds, and heavy metal data, with a chemical pressure index being constructed using principal component analysis (PCA). The mediating effects of environmental regulatory factors were analyzed via partial least squares SEM. It was found that phenolic pollution significantly impaired chemical integrity through direct toxic effects (path coefficient β = −0.55) and indirect pathways mediated by environmental controls (β = −0.14), with notable synergistic effects being exhibited by heavy metals. A formula for the Chemical Integrity Index (ICI) was proposed, providing a quantitative tool for watershed pollution management and control.

Key words：Phenolic compounds；Yangtze River Basin；chemical integrity；environmental concentration；risk assessment

化学完整性是评估水体健康状态的核心指标,涉及水体中污染物浓度及理化参数(如 pH 值、溶解氧(DO)等)是否维持在生态系统可承受的范围内,并确保水体生态功能的正常运行.水生生态系统的化学完整性是一个综合指标系统,包括营养平衡、污染物浓度、氧化还原条件和生态相关化学梯度的持续性.化学完整性的丧失往往标志着生态功能和生态地球化学稳定性的退化.近年来,随着工业排放、农业径流以及城市废水排放的不断增加,水体中酚类污染物的累积问题日益严峻.酚类物质作为一种典型的有机污染物,具有较强的毒性,能够直接干扰水生生物的代谢过程,并通过改变水体的化学平衡和抑制微生物降解功能,进一步加剧水质恶化.酚类化合物通过几种机制破坏化学完整性,首先,它们通过充当替代电子供体或受体来改变氧化还原敏感性反应;其次,酚类化合物诱导微生物代谢和群落组成的变化,导致自然衰减能力受损;最后,酚类化合物浓度积累到毒性水平,超过环境质量标准并损害其他生态指标(例如,生物多样性或营养相互作用)[1-5].因此,深入研究酚类污染物对水体化学完整性的影响机制,对于水环境管理与污染防治具有重要的理论和实践意义.

化学完整性作为生态完整性的重要一环,其重点在于化学指标的筛选.不同于生物完整性指标,化

收稿日期： 2025-06-04
基金项目： 国家重点研发计划项目(2021YFC3201005);国家自然科学基金资助项目(42107303)
* 责任作者：王晓南, 研究员, wangxn@craes.org.cn; 刘征涛, 研究员, liuzt@craes.org.cn

学完整性指标还没有统一的筛选方法,因此不同的研究中除了使用电导率、pH 值等常规指标,往往还结合当地实际污染情况加入不同的污染指标[6-7].前期研究将氮磷钾、重金属、石油类污染物和农药含量加入到河流化学完整性的评价当中以反映人类活动对河流生态系统的影响[8-9].普遍使用的指标包括 pH 值、DO、电导率、氧化还原电位、COD 以及多种营养盐,主要依赖于单一污染物浓度的标准,如中国《地表水环境质量标准》(GB 3838−2002)[10].然而,这种传统评估方法存在明显的局限性,尤其在面对新污染物类型和多污染物的协同效应时显得力不从心.酚类污染物作为一类新污染物,由于其浓度相对传统污染物较低但危害较高,尚未形成统一的环境质量标准[11].同时,酚类污染物等新污染物对水体化学完整性的影响往往是通过复杂的路径实现的,包括直接的毒性效应以及通过改变 DO、pH 值等水质参数的间接效应.传统的统计模型,如多元回归分析,难以准确捕捉这些复杂的间接路径.因此,亟需一种能够同时建模直接效应与间接效应,并能够量化各污染物贡献的综合评估方法.

结构方程模型(SEM)为解决这一问题提供了有效的工具.SEM 能够在同一框架下同时分析多个变量之间的因果关系,并通过潜变量整合分散的污染物数据,将其转化为“化学压力综合指数”.通过构建 SEM 框架,可以量化酚类污染物对化学完整性的直接效应(如酚类毒性)以及通过 DO 和 pH 值等水质参数的中介效应[12-14].此方法不仅能够识别关键的中介变量,还能提供一套可推广的化学完整性评估方程,从而更加全面和精准地评估水体健康状况.本研究的目标是通过 SEM 方法,系统探讨酚类污染物对水体化学完整性的作用机制.首先,通过收集不同水体中的污染物浓度及理化参数数据,建立 SEM 因果路径模型.其次,识别并量化关键中介变量(如 DO、pH 值)在酚类污染中的作用.最后,基于 SEM 分析结果,提出一套可推广的化学完整性评估方程,为水环境管理和污染防治提供科学支持.研究结果不仅有助于揭示酚类污染物对水体化学平衡的影响机制,还为政策制定者提供数据支持,通过综合分析多源数据,构建一个具有广泛适用性的 SEM 评估框架,从而为未来水环境监测和治理提供理论基础和实践指导.

1 材料方法

1.1 采样区域

长江流域(流域面积:1800,000km^2,长度:6300km)是中国的主要河流,流经 19 个省份.自 1950 年起长江开始稳步城市化和工业化以来,人类活动对长江流域的影响与日俱增.采样点设在长江流域 28 个干流点位和 56 个支流点位(图 1).所有样本均于 2022 年 7 月 16 日~8 月 15 日和 2023 年 3 月 15 日~4 月 10 日采集.为了保证样品时效性,共有 5 个采样组同时工作.按采样组划分将样品分为 A、B、C、D、E 5 个组,并按流域的上下顺序排列(图 1).

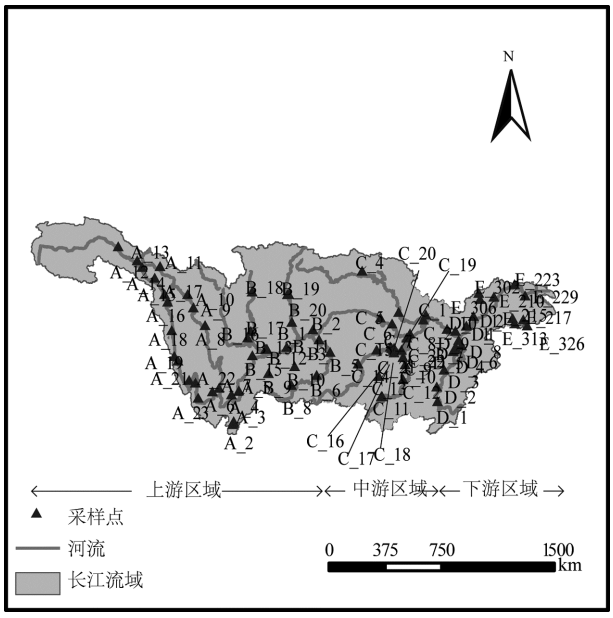


图 1 长江流域采样示意

Fig.1 Map of sampling sites in the Yangtze River Basin

1.2 酚类污染物与环境指标测试

使用多参数水质检测仪 DS−5(德国,OTT)检测河流的 DO、水温(Temp)、电子电导率(EC)、氧化还原电位(ORP)、浊度和 pH 值.使用多参数便携式色度计 DR900(USA, Hach)检测河流的 NH_4^+、NO_3^-、NO_2^-、SO_4^{2-}、Cl^-、F、S 值.在每个采样点收集 4 份用于化学分析的样品,置于 1L 玻璃瓶中,并在 4°C 下保存以备后续处理.

采样后,从每个样品中过滤 1L 水进行酚类化合物分析.使用液液萃取收集有机相,在 35℃水浴中有机相氮吹定容至约 1mL.烷基酚和双酚 A 的测试另需在有机相中加入 100μL 衍生化试剂双(三甲基硅

基)三氟乙酰胺(BSTFA),室温下衍生 4h 以上.依次使用二氯甲烷和正己烷淋洗硅酸镁柱,弃去淋洗液,将有机相全部转移至硅酸镁柱上,使用正己烷/二氯甲烷洗脱,收集洗脱液.所有酚类化合物测试前均使用正己烷置换溶剂并定容至 1mL,加入 50μL 氘菲(2μg/mL)作为进样内标.使用气相色谱-质谱法(GC-MS)(Agilent 7000,USA)检测酚类化合物.采用内标法对目标化合物定量分析,用实验室纯水作为基质进行空白对照和加标回收实验.空白对照实验结果表明纯水中未检出目标化合物或低于检出限.加标水平为 500ng/L(n=5),相应回收率均在 82.14~114.85%,相对标准偏差(RSD)在 5.33~14.86%之间,重现性良好满足质控要求.

此外,使用石墨消解设备用HNO_3和HCl消解每个采样点的1L样品.使用0.45μm纤维过滤器过滤后制备所有消化样品用于分析.消解后,使用电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)(Thermo Scientific iCAP PRO,USA)检测重金属.

1.3　数据预处理

为了降低数据的偏态性并确保不同变量之间的可比性,对酚类污染物浓度进行对数转换,并对水质参数进行 Z-score 标准化.具体而言,依据环境数据分析的常用实践和对本研究数据分布特征的观察(存在大量低浓度值和少数极高浓度值),对其进行了对数转换(以 10 为底).该转换能有效降低数据的偏态性,使分布更为对称,并减少异常高值对统计分析结果的不当影响.转换后数据偏度大幅降低,未拒绝正态性检验,足以满足建模的稳健性要求.同时,水质参数(如 DO、pH 值、温度)经过 Z-score 标准化,使均值为 0,标准差为 1,从而消除量纲的影响.为了进一步量化化学完整性,我们构建了两个核心指标.首先,采用主成分分析(PCA)对酚类污染物和重金属数据进行降维,提取前三个主成分(PC1、PC2、PC3),累计解释方差超过 85%,从而构建了酚类污染压力指数(PP).其次,对常规水质参数进行标准化后,利用偏最小二乘结构方程模型(PLS-SEM)确定权重,并加权求和以构建环境调节指数(EM)[15-16].

1.4　理论模型构建

在理论模型中,本文定义了 3 个潜变量.PP 由 PCA 提取的酚类污染物主成分(PC1、PC2、PC3)构成;EM 包括 DO、pH 值和水温等水质参数;ICI 是目标潜变量,由 PP 和 EM 共同决定,其函数关系为式(1):

$$ICI = f(PP,EM) \tag{1}$$

基于此,提出了3条路径假设,即直接路径(PP → ICI),酚类污染物直接降低水体化学完整性;间接路径(PP → EM → ICI),酚类污染物通过改变 DO、pH 值、温度等环境参数,间接影响化学完整性;控制路径(EM → ICI),水质参数本身对化学完整性的独立贡献.

1.5　模型估计与验证

为评估样本中污染物浓度与环境因子是否存在空间依赖性,进而判断结构方程模型(SEM)是否适用传统独立观测假设,本研究对所有样品变量进行了全局空间自相关性分析.采用全局 Moran's I 指数对酚类污染物浓度、pH 值、DO 等关键变量进行检验.全局 Moran's I 是一种衡量变量在空间上是否存在正向或负向聚集趋势的统计指标,其值通常在−1~1 之间.若 Moran's I 值接近 0 且 P 值>0.05,则说明变量在空间上无显著聚集或离散现象,可认为满足传统 SEM 对样本独立性的要求;若 Moran's I>0 且显著(P<0.05),则说明存在正向空间自相关,即"地理位置相近的样点其变量值更相似";若 Moran's I< 0 且显著(P<0.05),则为负向空间自相关,代表样点变量值在空间上交替分布或相互排斥.

本研究采用偏最小二乘结构方程模型(PLS-SEM)进行估计,并使用 SmartPLS 4.0 软件完成建模.具体步骤包括评估 PP 对 ICI 的直接效应,以及通过 EM 对 ICI 的间接效应,同时通过外部负荷和路径系数确定各变量的贡献.模型拟合度评估包括标准化残差均方根(SRMR)小于 0.08,表明模型拟合良好;决定系数(R^2)大于 0.9,说明模型具有较强的解释力;以及通过 1000 次 Bootstrap 抽样评估路径系数的显著性和置信区间.

无条件分位数回归(Unconditional Quantile Regression, UQR)直接估计因变量整体分布的无条件分位数,并量化协变量对其的边际影响.Firpo 等提出的 UQR 方法通过再中心化影响函数(Recentered Influence Function, RIF)将分位数回归问题转化为线性回归框架,从而实现对无条件分位数的直接建模[17].

对于分位数 $q\tau(\tau\in(0,1))$,RIF 定义为式(2):

$$\mathrm{RIF}(Y;q\tau,\mathrm{FY})=q\tau+\frac{fY(q\tau)}{I(Y\leqslant q\tau)} \quad (2)$$

式中: $fY()$为因变量 Y 的密度函数,$I()$为示性函数.RIF 将分位数估计转化为线性回归问题.

将 RIF 值作为因变量,协变量 X 作为自变量,构建线性回归模型式(3):

$$\mathrm{RIF}(Y;q\tau,\mathrm{FY})=X\beta\tau+\varepsilon \quad (3)$$

通过 OLS 估计系数 $\beta\tau$,其含义为协变量对无条件分位数 $q\tau$ 的边际影响.

90%分位数以上对应“高风险”,50%分位数以上对应“中风险”,50%分位数以下对应低风险[18-19].

2 结果与分析

2.1 长江流域理化性质及酚类污染物的分布

在计算了野外调查的理化数据后发现,所有采样点可以根据样品理化数据分为两个区域,一个是长江上游(A、B、C 区 2−3、5−6、8 点位),另一个是长江下游(C 区其余点位和 D 区、E 区).其中,这两个区域在水温、DO、浊度、EC、pH 值和 ORP 之间存在显著差异,这主要是由地理差异所导致(图 2).在整个长江流域采样点的现场测试中发现,长江上游的高海拔和高纬度使得上游样品的水温和 ORP 明显低于下游.同时,下游样品的 pH 值、电导率和浊度显著低于上游样品,pH 值更接近中性,可能主要是由于水文条件(如水量)的地理差异.

值得注意的是,C 区干流样品的理化参数更接近上游样品的平均水平,而 C 区支流样品更接近下游样品的平均水平,这可能是由于支流物源较多但水量较少,同时人类活动对支流的影响更频繁造成的[20].两个水文季节的环境参数表现出相似的地理分布特征,但幅度差异显著.在枯水期,水温和浊度较低,而 ORP、pH 值、氨氮、COD_{Mn} 等指标与丰水期相比更高.

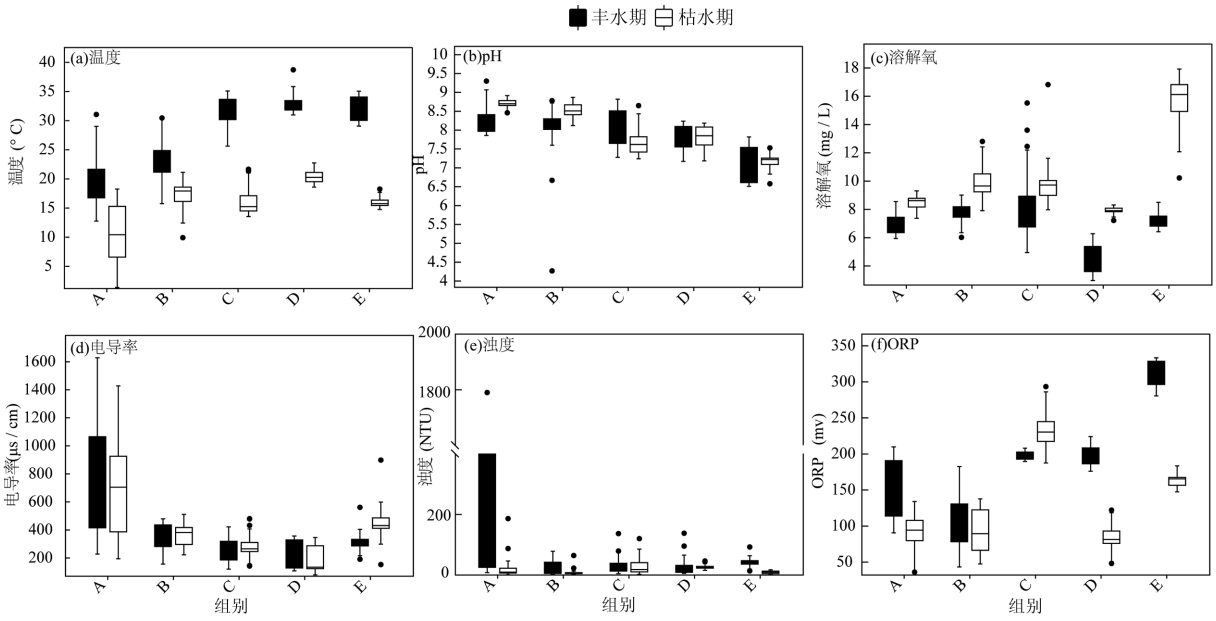


图 2 长江流域水体理化性质

Fig.2 Physical and chemical properties of samples in the Yangtze River Basin

从测试结果中可以发现,重金属和酚类污染物的浓度在两个水期间存在明显的差异(图 3).总体而言,与丰水期相比,酚类污染物在枯水期表现出更高的浓度.长江流域酚类污染物总量季节性差异可能归因于长江枯水期水流量减少和自净能力减弱.关于酚类污染物的主要类型,两个季节之间同样存在明显差异.烷基酚在枯水期占主导地位,占所有酚类污染物的 80%以上,而在丰水期,氯酚和烷基酚大致相等,约占 40%.烷基酚分布的季节性差异提示烷基酚污染具有潜在的非均匀源贡献特征,其主导机制可能与工业排放的季节性波动有关.烷基酚类广泛用于表面活性剂、塑化剂及清洗剂生产,排放源主要来自化工、纺织、造纸及日化等行业.这部分行业全年的生产负荷相对稳定,叠加枯水期水体流动性降低,水文稀释与扩散能力减弱,烷基酚类因吸附于颗粒物或沉积物后

释放而导致其在水相中浓度上升[21].而氯酚在农业和工业中的广泛应用往往具备一定的季节性,在丰水期氯酚相关产品的使用量较枯水期可能存在明显增长.重金属污染也表现出明显的季节性差异,大多数金属在雨季的平均浓度较高,但锌和锰在旱季的平均浓度明显更高(图 3).污染物不同的输入来源可能是其浓度在不同季节产生显著差异的主要原因之一.酚类污染物的输入与人类活动直接相关,因此污染点在所有季节检测到较高浓度的酚类化合物[22-23].受污染土壤中丰富的重金属在丰水期通过充沛的降雨被冲入河流,导致丰水期水中金属浓度增加[24-25].

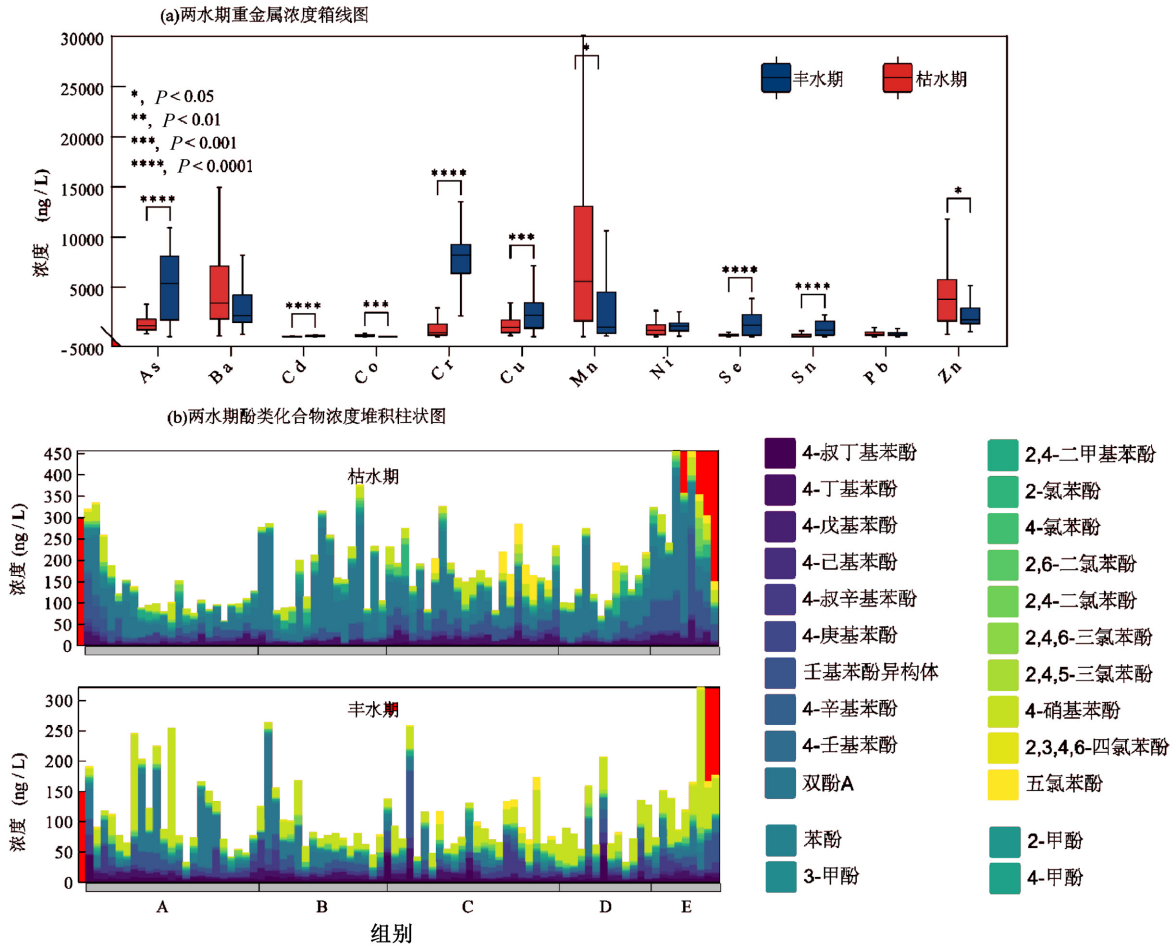


图 3　长江流域重金属和酚类污染物分布

Fig.3　Distribution of heavy metals and phenolic pollutants in the Yangtze River Basin

2.2　模型拟合与路径系数

由于所测试的酚类/重金属污染物种类较多,直接构建模型易导致模型自由度过低或过拟合,同时污染物间常存在强相关性(如同源输入导致的浓度水平间相关),直接使用容易导致指标间存在多重共线性,因此对污染物数据进行降维[26].通过 PCA 将酚类污染物的前三个主成分作为酚类污染物浓度指标,基本上保留了原始数据的变异信息(88.7%的累计解释度).其中,PC1_P 中,提供正贡献的酚类污染物主要为双酚 A 和烷基酚,且绝对值较高,而在 PC2_P 中,正贡献主要为甲酚、氯酚,烷基酚类全部为负贡献且绝对值较低.整体来看,两个主成分的主要驱动力存在明显差别,PC1_P 可能代表了双酚 A 和烷基酚等工业源酚类污染物,而 PC2_P 可能代表了氯酚等农业源酚类污染物.PC3_P 主要由苯酚和 4-硝基酚驱动,其中苯酚为较高正贡献而硝基酚为较高负贡献,这可能代表了酚类污染物排放的季节性差异.使用同样的方法将重金属的前两个主成分作为重金属浓度指标(91.3%的累计解释度)(图 4).

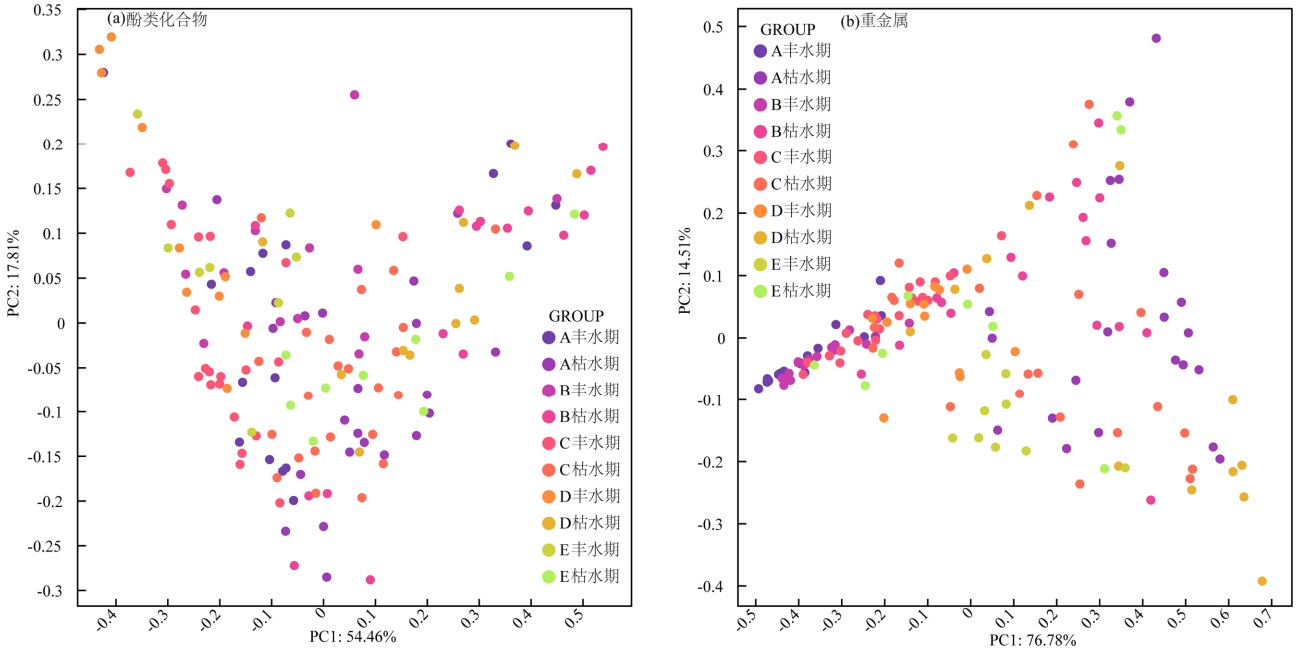


图 4 酚类化合物和重金属浓度 PCA 降维

Fig.4 PCA Dimensionality reduction of phenolic compounds and heavy metal concentrations

为验证样本间是否存在空间结构导致的统计非独立性,本研究对酚类污染物和重金属浓度数据进行了全局空间自相关检验.结果显示,所有样品 I 值为 0.188,对应的显著性检验 P 值为 0.201,不具有统计学意义(P>0.05),表明酚类污染物在采样点之间的空间分布近似随机,未表现出显著的空间聚集或空间异质性.因此,样本间可视为独立观测,满足结构方程模型对独立性假设的前提要求,无需额外引入空间修正项或采用空间建模框架.潜在变量分为 3 个组成部分:污染压力、环境控制、化学完整性.它们相应的显变量来自测量数据.从模型中排除了低贡献(贡献<0.4)和无显著性(P>0.05)的显变量,以便于关注具有更强整体影响的因素(图 5).

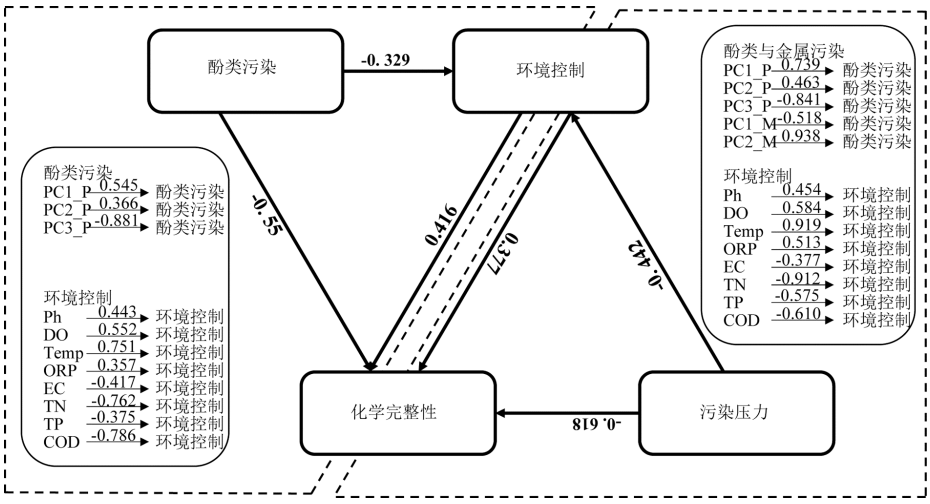


图 5 酚类污染(酚类化合物协同重金属污染)的结构方程模型

Fig.5 Structural equation model for phenolic pollution(synergistic pollution of phenolic compounds and heavy metals)

该模型显示,环境控制对化学完整性具有显著的正向影响,其中 pH 值、DO、EC、Temp 在该过程中有高正贡献,而 EC、TN、TP、COD 则为明显的负贡献.酚类污染输入对化学完整性表现出明显的

负直接影响,其中,第一和第二主成分(PC1/PC2)为正贡献,PC3 为负贡献.同时,酚类污染作为主控因素,以环境控制因子作为中介变量,间接负面影响了化学完整性.在将重金属作为控制变量加入模型后,可以发现污染压力对化学完整性降低的直接效应和间接效应均有所提高.这一现象提示在重金属污染的协同下,酚类污染物可能表现出更高的环境风险.

从潜在变量模型输出结果来看,pH 值、DO、ORP 对环境控制变量具有正向影响,提示在高 pH 值的环境下,水体对酚类污染输入的抵抗能力较强.同时,高 DO 环境提示该区域可能有较好的生态状况,也有助于帮助环境抵抗部分有机物的输入.高 ORP 环境表明当前环境具有较好的氧化条件,可以加速酚类污染物的降解从而维持环境的化学完整性.高浓度 TN、TP 输入可能对环境中生物群落带来不利影响,从而限制了环境对酚类污染物的容量.

ICI 在仅计算酚类污染输入式(4)和酚类化合物和重金属联合污染输入式(5)时的计算公式如下:

$$ICI=0.416\times EM-0.55\times PP+\varepsilon \text{(仅酚类污染)} \quad (4)$$

$$ICI=0.377\times EM-0.618\times PP+\varepsilon \text{(酚类化合物和重金属联合污染)} \quad (5)$$

2.3　长江流域化学完整性评价

由于采样面积较大且水文条件差异明显,同时酚类污染物的浓度没有现行的环境标准,因此很难通过传统的参照点方法确定酚类污染物化学完整性的等级标准.为了解决这一问题,采取了无条件分位数回归方法确定了 ICI 指数的风险等级标准.经过检验后得到了 ICI 的风险等级阈值,其中低风险 ICI 应≥0.6,对应 PP≤0.9(表 1).

表 1　化学完整性状况评价标准

Table 1　Standard of chemical integrity assessment

完整性状况	风险阈值	应对措施
低风险	ICI≥0.6	–
中风险	0.4<ICI<0.6	需加强酚类污染物浓度监控
高风险	ICI≤0.4	立即采取污染源管控

模型的结果显示,长江源区(A 区)化学完整性指数较高,随着流向下游而逐渐下降,在 B 区达到最低值(图 6).B 区之后的中游地区完整性提高,但在进入支流众多的 D 区时,整体完整性降低.在进入河口之前,由于均质效应,干流的完整性再次下降[27-28].值得注意的是,在整个长江流域,湖泊的完整性低于河流的完整性.在滇池湖(A 区)、洞庭湖(C 区)和太湖(D 区)这 3 个主要湖泊中,完整性处于区域最小值.这可能与连通、下游和多支流湖泊更容易积累污染物有关[29].与以前的研究一致,不同水文季节之间存在完整性的显著差异.丰水期的总体完整性高于枯水期,这可能是因为枯水期地表降水减少导致河流水量减少,污染物的影响被进一步放大.但与整体相反,在下游河口区域,丰水期完整性远低于枯水期,和可能和该区域丰水期较强的人类活动以及河口的污染富集有关.丰水期更高的水量携带了更多的污染物,这些污染物最终在河口区域汇集,显著的降低了丰水期河口的化学完整性.

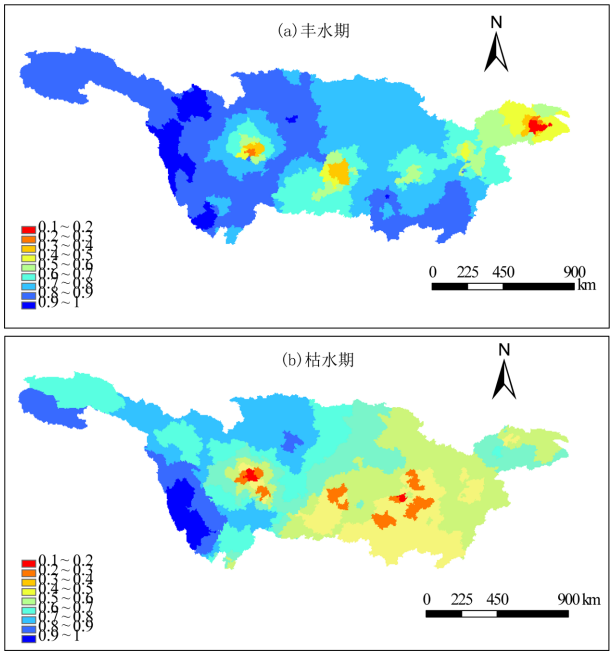


图 6　长江流域化学完整性

Fig.6　Chemical integrity in the Yangtze River Basin

尽管本研究构建的 SEM 框架在长江流域表现出较高的解释力(SRMR<0.08,R^2>0.3),但仅考虑两季节采样,缺乏极端气候和人为扰动条件下的动态响应,未来可增加高频监测站点,覆盖不同气候季节和极端事件,获取更具代表性的数据,同时引入生物指标(如浮游生物多样性)、有机碳组分及微生物功能群落,完善环境调节因子.尽管本研究构建的化学完整性指数(ICI)在指标体系设计和建模思路上具有良好的可推广性,但是其核心参数,特别是权重系数(如 0.377 与 0.618),是基于长江流域的实测数据进

行拟合与优化的.这些权重反映了特定区域内各项污染因子对化学完整性的相对贡献,因此具有一定的区域依赖性.在将 ICI 应用于其他流域时,需结合当地的水环境特征、污染物组成及生态响应关系,对权重系数进行重新校准与验证,以确保指数在不同区域的适用性与科学性.因此,在推广该指数的过程中,跨流域的比较分析与本地化参数调整将是实现方法泛化的关键步骤.

3 讨论

本研究基于长江流域多点位采样数据,通过偏最小二乘结构方程模型(PLS-SEM)揭示了 PP 与 EM 对 ICI 的驱动力路径.传统水质评价方法多基于《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002)对单一污染物浓度设定阈值,但难以反映多污染物协同作用及环境因子中介效应.相较于多元回归方法,SEM 能够同时模型化多个潜变量之间的复杂因果链.此外,本研究构建的 ICI 可整合 PP 和 EM 双重信息,使评价结果更具综合性和可比性,对管理决策具有更高的敏感性和实用性.

直接路径分析显示,PP 对 ICI 具有显著的负向影响,路径系数 β=−0.55(P<0.001),这与先前对苯酚毒性研究一致,表明酚类化合物通过损伤水生生物细胞膜、干扰代谢途径,直接降低生态系统自净能力[30-31].同时,间接路径(PP→EM→ICI)的路径系数为 β=−0.22(P<0.01),表明低 DO 和低 pH 值通过间接削弱环境调节对酚类污染物的限制降低了化学完整性[32-33].类似研究亦报道重金属和有机污染物通过水体氧化还原状态的变化,影响微生物降解效率,从而间接影响水质指标[33].本结果强调了水体中 DO、氧化还原条件和 pH 值作为关键中介变量,对酚类污染物的环境风险有重要影响.

基于 SEM 模型输出,EM 对 ICI 具有显著正向作用(β=0.416,P<0.001),其中 DO 边际效应最大(ΔDO=1mg/L→ΔICI=0.31),其次为 pH 值和水温.对此,针对低 DO 区域,通过增氧机或曝气装置,改善水体氧气含量,促进有机物降解和微生物活性[34].对于中高风险水域,可以构建人工湿地系统,利用水生植被和基质吸附—微生物联合降解酚类化合物,可同时提升 pH 值稳定性与 DO 水平[35].同时,在农业和工业排放口设置植被缓冲带,通过植物根系吸附和根际微生物降解,减少酚类化合物进入主体水体[36].此外,对于 PP 的主要贡献者(苯酚、壬基酚异构体、双酚 A 等),需在工业源头采取高级氧化工艺(AOPs)如臭氧/过硫酸盐、光催化氧化等,直接降解难生物降解的酚类化合物[37].

4 结论

4.1 通过对 28 个干流点位和 56 个支流点位的水质及污染物数据进行主成分分析(PCA)和偏最小二乘 SEM 建模,成功构建了包含 PP、EM 和 ICI 三大潜变量的 SEM 框架.

4.2 环境调节指数(EM)对化学完整性具有显著正向作用(路径系数 β=0.416),其中 DO 的边际效应最大,其次为 pH 值和水温.提升水体氧气含量、保持适宜 pH 值条件以及调节适当温度,可显著增强流域自净能力,抵御酚类污染物带来的生态风险.基于主成分负荷分析,苯酚(载荷=0.82)、壬基酚异构体(载荷=0.79)、双酚 A(载荷=0.71)及对硝基酚(载荷=0.66)是 PP 的主要贡献者.

参考文献:

[1] Zhang J W, Shi J H, Ge H, et al. Tiered ecological risk assessment of nonylphenol and tetrabromobisphenol A in the surface waters of China based on the augmented species sensitivity distribution models [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2022,236:113446.

[2] Zhu A X, Liu P Y, Gong Y C, et al. Residual levels and risk assessment of tetrabromobisphenol A in Baiyang Lake and Fuhe river, China [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2020,200:110770.

[3] Guo J H, Mo J Z, Zhao Q, et al. De novo transcriptomic analysis predicts the effects of phenolic compounds in Ba River on the liver of female sharpbelly (Hemiculter lucidus) [J]. Environmental Pollution, 2020,264:114642.

[4] Jiang J Q, Zhao J, Zhao G F, et al. Recognition, possible source, and risk assessment of organic pollutants in surface water from the Yongding River Basin by non-target and target screening [J]. Environmental Pollution, 2023,331:121895.

[5] Liao C Y, Liu F, Moon H B, et al. Bisphenol Analogues in Sediments from Industrialized Areas in the United States, Japan, and Korea: Spatial and Temporal Distributions [J]. Environmental Science & Technology, 2012,46(21):11558-11565.

[6] Carballeira C, Villares R, Mata-rivas B, et al. The cotton-strip assay as an environmental surveillance tool for ecological integrity assessment of rivers affected by WWTP effluents [J]. Water Research, 2020,169:115247.

[7] Borja A, Bricker S B, Dauer D M, et al. Overview of integrative tools and methods in assessing ecological integrity in estuarine and coastal systems worldwide [J]. Marine Pollution Bulletin, 2008,56(9):1519-1537.

[8] 程佩瑄.典型流域水化学完整性评价研究——以松花江为例 [D].

2020.
Cheng P X. Water chemical integrity assessment in a typical watershed --a case study of Songhua River [D]. 2020.

[9] 王　迪,刘　智,刘冬冬,等.辽河干流河流化学完整性评价方法对比研究 [J]. 生态科学, 2022,41(4):129-141.
Wang D, Liu Z, Liu D D, et al. Comparison of river chemical integrity evaluation methods in Liaohe River Main Stream [J]. Ecological Science, 2022,41(4):129-141.

[10] GB 3838-2002　地表水环境质量标准 [S].
GB 3838-2002　Environmental quality standards for surface water [S].

[11] Bhandari G, Bagheri A R, Bhatt P, et al. Occurrence, potential ecological risks, and degradation of endocrine disrupter, nonylphenol, from the aqueous environment [J]. Chemosphere, 2021,275:130013.

[12] Chen Y, Zhang L, Hu H, et al. Neonicotinoid pollution in marine sediments of the East China Sea [J]. Science of The Total Environment, 2022,842:156658.

[13] Li Y, Zhang H, Rashid A, et al. Bisphenol A attenuation in natural microcosm: Contribution of ecological components and identification of transformation pathways through stable isotope tracing [J]. Journal of Hazardous Materials, 2020,385:121584.

[14] Schmidt T S, Van Metre P C, Carlisle D M. Linking the Agricultural Landscape of the Midwest to Stream Health with Structural Equation Modeling [J]. Environmental Science & Technology, 2019,53(1):452-462.

[15] Adeyeye O A, Hassaan A M, Yonas M W, et al. Integrating partial least square structural equation modelling and machine learning for causal exploration of environmental phenomena [J]. Environmental Research, 2025,274:121358.

[16] Henseler J, Sarstedt M. Goodness-of-fit indices for partial least squares path modeling [J]. Computational Statistics, 2013,28(2):565-580.

[17] Firpo S, Fortin N M, Lemieux T. Unconditional Quantile Regressions [J]. Econometrica, 2009,77(3):953-973.

[18] Schmidt T S, Clements W H, Cade B S. Estimating risks to aquatic life using quantile regression [J]. Freshwater Science, 2012,31(3):709-723.

[19] Cade B S, Noon B R. A gentle introduction to quantile regression for ecologists [J]. Frontiers in Ecology and the Environment, 2003,1(8): 412-420.

[20] Singh N K, Basu N B. The human factor in seasonal streamflows across natural and managed watersheds of North America [J]. Nature Sustainability, 2022,5(5):397-405.

[21] Chen R, Yin P H, Zhao L, et al. Spatial-temporal distribution and potential ecological risk assessment of nonylphenol and octylphenol in riverine outlets of Pearl River Delta, China [J]. Journal of Environmental Sciences, 2014,26(11):2340-2347.

[22] Li Z H, Zhang W Q, Shan B Q. The effects of urbanization and rainfall on the distribution of, and risks from, phenolic environmental estrogens in river sediment [J]. Environmental Pollution, 2019,250: 1010-1018.

[23] Li B, Liu R, Gao H, et al. Spatial distribution and ecological risk assessment of phthalic acid esters and phenols in surface sediment from urban rivers in Northeast China [J]. Environmental Pollution, 2016,219:409-415.

[24] Song Y, Ji J, Mao C, et al. Heavy metal contamination in suspended solids of Changjiang River — environmental implications [J]. Geoderma, 2010,159(3/4):286-295.

[25] Fan J, Jian X, Shang F, et al. Underestimated heavy metal pollution of the Minjiang River, SE China: Evidence from spatial and seasonal monitoring of suspended-load sediments [J]. Science of The Total Environment, 2021,760:142586.

[26] Li X, Liu L, Wang Y, et al. Heavy metal contamination of urban soil in an old industrial city (Shenyang) in Northeast China [J]. Geoderma, 2013,192:50-58.

[27] Kirk M A, Maitland B M, Rahel F J. Spatial scale, reservoirs and nonnative species influence the homogenization and differentiation of Great Plains—Rocky Mountain fish faunas [J]. Hydrobiologia, 2019, 847(18):3743-3757.

[28] Huber P, Metz S, Unrein F, et al. Environmental heterogeneity determines the ecological processes that govern bacterial metacommunity assembly in a floodplain river system [J]. The ISME Journal, 2020,14(12):2951-2966.

[29] Luo M, Yu H, Liu Q, et al. Effect of river-lake connectivity on heavy metal diffusion and source identification of heavy metals in the middle and lower reaches of the Yangtze River [J]. J Hazard Mater, 2021,416:125818.

[30] Yang H, Sun F, Liao H, et al. Pollution characterization and multi-index ecological risk assessment of microplastics in urban rivers from a Chinese megacity [J]. Journal of Hazardous Materials, 2024, 480:136145.

[31] Ladeia R R, Rezende M V, Santos A M C. Phenolic compounds in water: Review of occurrence, risk, and retention by membrane technology [J]. Journal of Environmental Management, 2024,351:119772.

[32] Melo J S, Kholi s, Patwardhan A W, et al. Effect of oxygen transfer limitations in phenol biodegradation [J]. Process Biochemistry, 2005, 40(2):625-628.

[33] Motamedi M, Yerushalmi L, Haghighat F, et al. Recent developments in photocatalysis of industrial effluents : A review and example of phenolic compounds degradation [J]. Chemosphere, 2022,296:133688.

[34] Mikkonen A, Ylaranta K, Tiirola M, et al. Successful aerobic bioremediation of groundwater contaminated with higher chlorinated phenols by indigenous degrader bacteria [J]. Water Research, 2018, 138:118-128.

[35] Mozaffari M H, Shafiepour E, Mirbagheri S A, et al. Hydraulic characterization and removal of metals and nutrients in an aerated horizontal subsurface flow "racetrack" wetland treating primary-treated oil industry effluent [J]. Water Research, 2021,200:117220.

[36] 王秀璞,张　慧,王语萱,等.水生植物-微生物联合去除水体有机污染物的研究进展 [J]. 微生物学通报, 2021,48(12):4918-4931.
Wang X P, Zhang H, Wang Y X, et al. Application of aquatic plant-microbe association in removal of organic pollutants in water bodies: a review[J]. Microbiology China, 2021,48(12):4918-4931.

[37] Esplugas S, Giménez J, Contreras S, et al. Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation [J]. Water Research, 2002,36(4):1034-1042.

作者简介：王旭升(1996-),男,江苏南京人,同济大学博士研究生,主要研究方向为环境微生物.发表论文 14 篇.2111427@tongji.edu.cn.