

洪季珠江三角洲水系烷基酚污染状况研究

段菁春, 陈兵, 麦碧娴, 杨清书, 盛国英, 傅家谟

(中国科学院广州地球化学研究所有机地球化学国家重点实验室, 广东省环境保护与资源利用重点实验室, 广州 510640)

摘要:对夏季珠江三角洲河流及珠江口表层水中溶解态的壬基酚(NPs)和辛基酚(OP)的污染状况进行了分析.结果表明,河流样品中除珠江正干平洲水道口、沙湾水道口及西江虎跳门处 NPs 值较高分别达 98.84、129.82 和 164.98 ng/L 外,其他地点均为 <20~40 ng/L;伶仃洋及近海表层水 NPs 含量较低为 <10~14 ng/L. OP 值以澳门内港处最高为 8.54 ng/L,另外在白鹅潭、沙湾水道口和虎跳门处分别为 2.89、2.44、2.12 ng/L,其余采样点均低于检测限 2 ng/L,伶仃洋及近海表层水样 OP 值低于检测限 1 ng/L.

关键词:壬基酚;辛基酚;珠江三角洲;内分泌干扰素

中图分类号:X131.2 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2004)03-0048-05

Survey of Alkylphenols in Aquatic Environment of Zhujiang Delta

DUAN Jing-chun, CHEN Bing, MAI Bi-xian, YANG Qing-shu, SHENG Guo-ying, FU Jia-mo

(State Key Lab of Geochemistry, Guangdong Key Laboratory of Environment Protection and Resources Utilization, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China)

Abstract: The summer contamination of dissolved nonylphenols (NPs) and octylphenol (OP) in surface water of Zhujiang estuary and other rivers of Zhujiang Delta was analyzed. The result reveals that NPs concentration in The Pearl River remains <20~40 ng/L, apart from the NPs concentrations of the mouth of The Pingzhou Channel, the mouth of The Shawan Channel and Hutiaomen reaching a higher level of 98.84, 129.82 and 164.98 ng/L respectively. The Lingding Sea and open sea surface water keep at a lower level with the NPs concentration of <10~14 ng/L. In terms of OP concentration in The Pearl River, any other sampling location is below LOD 2 ng/L, except for Baierlan, the mouth of The Shawan Channel and Hutiaomen being 2.89, 2.44, 2.12 ng/L respectively and inside Macao harbor being the highest level of 8.54 ng/L. The OP concentrations of The Lingding Sea and open sea surface water are lower than LOD 1 ng/L.

Key words: nonylphenol; octylphenol; Zhujiang Delta; EDCs

辛基酚聚氧乙烯醚(octylphenyl polyethoxylates, OPEs)和壬基酚聚氧乙烯醚(nonylphenyl polyethoxylates, NPEs)作为市场上2种最主要的烷基酚聚氧乙烯醚(alkylphenyl polyethoxylates, APEs)类表面活性剂,是继脂肪醇聚氧乙烯醚之后,性能优异的第2大类非离子表面活性剂. APEs 通过在废水处理厂或环境中的初级降解反应会生成更难降解的短链 APEs 和烷基酚(alkylphenols, APs)如壬基酚(nonylphenols, NPs),辛基酚(octylphenols, OP)和1~3聚氧乙烯醚(NPE1, NPE2 和 NPE3)^[1].大量文献报道在环境中发现了 APEs 代谢产物^[2~7].我国学者也在积极开展这方面的研究^[8~11].近20年来的研究表明, APEs 代谢产物的毒性大于它们的母质并且能够通过与雌激素受体反应产生雌激素效应^[12~16].王宏等对 APEs 的环境雌激素效应进行了初步论述^[18].同时 APEs 代谢产物还具有高的生物富集性, Snyder 等测得 NPs 在胖头鱼(*Pimephales promelas*)中的生物富集因子(bio-concentration factors, BCFs)为245~380^[17].

Ekelund 等报告 NP 在贻贝、九刺鱼(*Gasterosteus aculeatus* L.)和虾(*Crangon crangon* L.)体内的 BCF 值分别为3400、300和100^[19].这些发现引起人们就 APEs 代谢物对环境和人类健康影响的普遍关注.由于 APEs 主要通过工业和民用废水排入环境中,因此开展对河流 APEs 污染状况的调查是非常必要的.目前国内对地表水体 APEs 污染状况的调查还非常少^[8,9],还没有对珠江三角洲水体 APEs 污染状况的全面调查.

1 区域背景

珠江三角洲水系是一个网状水系,有大小河汉道1000多条,平均河网密度为0.42 km/km²,实质上是西、北江三角洲和东江三角洲的总称.网河分别由虎门、蕉门、洪奇门、横门、磨刀门、鸡啼门、崖门和

收稿日期:2003-05-16;修订日期:2003-07-25

基金项目:中国科学院知识创新工程项目(KZCX2-SW-414)

作者简介:段菁春(1974~),汉,男,博士生,山西太原人,主要从事环境地球化学方面的研究.

虎跳门等八大口门出海.这种网状水系和多口门发育,成为我国独具特色的河型.珠江口径流量季节变化较大,常年4~9月的洪水期的径流量约占全年的80%,10~3月枯水期的径流量仅占20%.

珠江三角洲位于广东省的中南部,毗邻香港、澳门,是华南经济最活跃的地区,也是中国经济发达、城市化水平最高的地区之一.由于珠江三角洲超常规的发展,环境问题已成为珠江三角洲经济与社会发展的一个制约因素.由于我国目前还没有对烷基酚使用进行严格限制,而且也没有对珠江三角洲水体中烷基酚污染状况的文献报道,因此调查珠江三角洲水系的烷基酚污染状况对政府制定环保法规和进行环境风险评价具有重要意义.

2 实验部分

2.1 标准品、试剂及材料

壬基酚(NPs,技术纯,各种不同支链的同分异构体混合物)、辛基酚(OP)、4- α -异丙基酚和4-叔丁基-辛基酚购自东京化成;正己烷(HEX)、二氯甲烷(DCM)、甲醇(MeOH)等有机溶剂均为分析纯,经全玻璃系统二次蒸馏;硅胶(80~100目),二氯甲烷索氏抽提72h;SEP-PAK-t-C18固相萃取柱(Waters).

2.2 样品采集

本研究样品分别采于珠江正干白鹅潭至虎门口(2002年8月)、西江三水至澳门河段(2002年9月)以及珠江口水域(2002年7月),采样位置如图1和图2所示.用潜水泵抽取表层水(0.5m),置于干净的棕色玻璃瓶中,运往实验室,过玻璃纤维滤膜(Whatman,0.45 μ m,450 $^{\circ}$ C灼烧4h)收集颗粒物,保存于-20 $^{\circ}$ C,滤后液用4 mol/L HCl酸化至pH<1保存于4 $^{\circ}$ C.

2.3 样品前处理

取滤后液(海水4L,河水2L)用4 mol/L NaOH中和至pH=3~5,添加一定量的回收率指示物(4- α -异丙基酚)后,以10~15 mL/min的上样速度通过活化(20 mL 正己烷 $\rightarrow$ 20 mL 二氯甲烷 $\rightarrow$ 20 mL 甲醇 $\rightarrow$ 20 mL 超纯水)后的固相萃取小柱(海水每2L使用一个萃取小柱,江水每1L使用一个萃取小柱);洗脱条件为:20 mL 甲醇/小柱;洗脱液溶剂替换为正己烷后,过5% H₂O脱活硅胶柱(1 cm i.d. $\times$ 9 cm),依次用20 mL DCM/HEX(V/V=40/60)和20 mL DCM/HEX(V/V=80/20)洗脱硅胶柱,后一组分包含NPs和OP.洗脱液浓缩定容至0.2 mL,加入一定量的内标化合物(4-叔丁基-辛基酚),进行

GC-MSD分析.

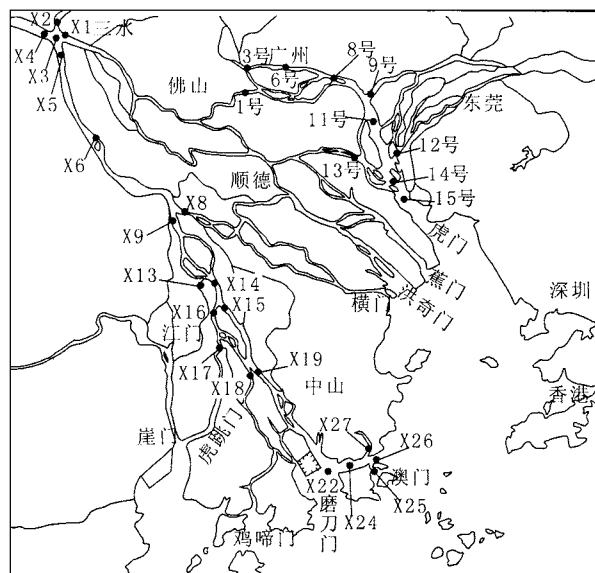


图1 珠江正干及西江采样点分布

Fig.1 Sampling sites in The Pearl River

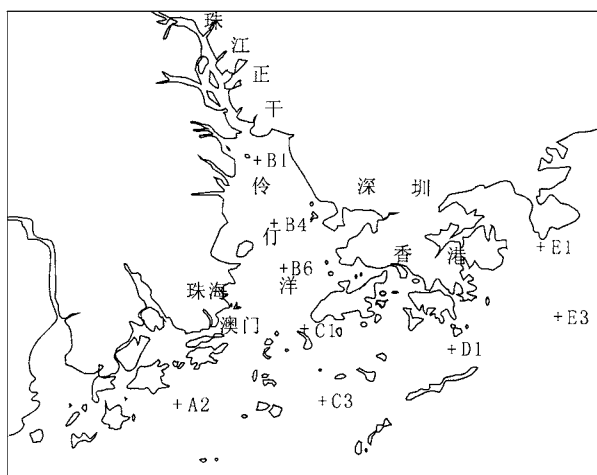


图2 伶仃洋及珠江口近海采样点分布

Fig.2 Sampling sites in the Lingding Sea and the Pearl River estuary

2.4 分析条件及定量

分析仪器: HP5890 GC-5973 MSD, DB-5 MS (30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 μ m)毛细管色谱柱.

柱温程序: 70 $^{\circ}$ C (2 min), 30 $^{\circ}$ C/min $\rightarrow$ 180 $^{\circ}$ C, 2 $^{\circ}$ C/min $\rightarrow$ 200 $^{\circ}$ C, 30 $^{\circ}$ C/min $\rightarrow$ 300 $^{\circ}$ C (10 min); 进样口温度: 280 $^{\circ}$ C; 载气: 氦气; 进样方式: 无分流进; 进样量: 1 μ L. 质谱离子源: 电子轰击源(EI); 质谱调谐标准物: 十氟二苯基膦(DFTPP), 电子倍增器的电压(EMV)为1600 eV; 样品的定性: 采用SCAN模式, 扫描质量范围 m/z 50~500 amu; 样品的定量: 采用SIM模式, 内标法, 选择的特征离子为: 107, 121, 135, 149, 177. 目标化合物的定量结果未进行回

收率校正.

2.5 回收率试验及质量保证和质量控制(QA/QC)

向 1 L 超纯水中添加一定量的 NPs 和 OP,其浓度范围分别为 50ng/L ~ 5 000ng/L 和 5ng/L ~ 500ng/L(每个浓度重复 3 次),平均回收率范围分别为 75.4 % ~ 117.5 % 和 84.1 % ~ 96.3 %,相对标准偏差范围为 5.7 % ~ 16.5 %.对 NPs 和 OP 的仪器检测限(S/N=10)分别为 400pg/ μ L 和 40pg/ μ L(无分流进样,进样量为 1 μ L),对河水样品的方法检测限为 20ng/L(NPs)和 2ng/L(OP),对海水样品的方法检测限为 10ng/L(NPs)和 1 ng/L(OP).

在样品分析过程中,每分析 20 个样,增加以下 QA/QC 控制样品分析:方法空白(1 L 超纯水)、加标空白(超纯水+目标化合物)、基质加标(海水或河水+目标化合物)及平行样、样品平行样.在萃取前,向每个分析样品加入回收率指示物标样(4- α -异丙基酚),用于监测样品的制备与分析,以及基质的影响,本研究样品中回收率指示物的回收率范围为河水:85.3 % ~ 96.4 %,海水 82.4 % ~ 98.5 %.

3 结果与讨论

3.1 珠江三角洲 OP、NPs 浓度分布

如表 1 所示,珠江正干的 NPs 浓度范围为 < 20 ~ 129.82ng/L,OP 浓度分布范围为 < 2 ~ 2.89 ng/L.从表 1 可以看出,平洲水道口和沙湾水道口的 NPs 浓度明显高于珠江正干其它部位,分别高达 98.84ng/L 和 129.82ng/L.平洲水道是北江干流流向珠江正干的连通道,此水道中较高的 NPs 浓度可能来自于附近的重要工业城市佛山市和南海市.沙湾水道是北江干流经顺德水道流向狮子洋的主要水道,水道中较高浓度的 NPs 可能来自所经过番禺和顺德 2 个工业城市.珠江正干大部分采样点 OP 浓度低于检测限,只有白鹅潭和沙湾水道口高于检测限分别达到 2.89 ng/L 和 2.44ng/L.从表 1 还可看出,在大部分采样点 OP 占总 APs 的比例均小于 10 %,这说明我国所使用的烷基酚类表面活性剂主要为壬基酚聚氧乙烯醚.白鹅潭处较高比例的 OP 含量说明附近可能有企业大量使用辛基酚类表面活性剂.东江口和东江南支流口 NPs 浓度和 OP 浓度均低于检测限表明东江的水质较好,基本没有受到壬基酚污染.总体来看沿珠江干流,NPs 浓度呈高低相间分布,表明沿途可能有许多壬基酚污染物排放点.

如表 2 所示,西江的 NPs 浓度范围为 < 20 ~ 164.98ng/L,OP 浓度分布范围为 < 2 ~ 8.54 ng/L.

西江大部分河段 NPs 浓度小于 30 ng/L,部分河段由于接近城市 NPs 浓度略高并介于 30 ~ 40ng/L 之间,如三水(37.88 ng/L,三水市)、百顷头右(39.95 ng/L,江门市附近)、拱门大桥上(38.97 ng/L)和澳门内港(37.36 ng/L,澳门市).虎跳门水道口附近壬基酚污染较严重达 164.98 ng/L,OP 浓度为 2.12 ng/L.澳门内港 OP 浓度高达 8.54 ng/L,说明附近可能有含辛基酚类表面活性剂的排放点.南华至潮莲尾河段水质较好,NPs 和 OP 浓度在检测限以下或附近.思贤滘是北江和西江的连接处,北滘口和西滘口的烷基酚浓度分别代表了北江和西江来水中烷基酚污染状况,三水和马口的烷基酚浓度分别代表了思贤滘下游 2 个分流口的污染状况.从表 2 中可以看出北江和西江来水的水质都较好,OP 浓度分别低于检测限,NPs 浓度分别为 26.2ng/L 和 28.66 ng/L.思贤滘下游三水的壬基酚浓度较高,应该是三水市烷基酚排放的结果.马口主要受西江来水的影响,NPs 浓度略低于西滘口,水质较好.思贤滘受三水市烷基酚排放的影响,NPs 浓度高于北滘口和西滘口,为 30.77 ng/L.

表 1 珠江正干 OP、NPs 浓度分布/ng·L⁻¹

Table 1 Concentrations of OP and NPs in the main stream of the Pearl River/ng·L⁻¹

样品编号	地理位置	OP ¹⁾	NPs ²⁾
1	平洲水道口	< 2	98.84
3	白鹅潭	2.89	24.25
6	中大	< 2	< 20
8	黄埔	< 2	23.01
9	东江口	< 2	< 20
11	倒运海口	< 2	35.83
12	东江南支流口	< 2	< 20
13	沙湾水道口	2.44	129.82
14	南支流口下游	< 2	27.21
15	虎门大桥下	< 2	36.2

1) OP 检测限为 2ng/L 2) NPs 检测限为 20ng/L

伶仃洋样品的烷基酚含量略高于检测限(如表 3),B1、B4、B6 分别为 14 ng/L、10 ng/L 和 12 ng/L.珠江口近岸样品除 C1 高出检测限为 12 ng/L 以外,其余样品烷基酚含量均低于检测限.这反映出海水稀释对烷基酚浓度的影响.

Renner 认为在世界总 APEs 使用中,NPEs 约占 80 %,OPEs 约占 20 %^[16].在本次研究中,在大多数采样点 OP 占总 APs 的比例小于 10 %,只有珠江正干的白鹅潭和澳门内港的 OP 占总 APs 的比例分别达到了 11 %和 19 %.这表明珠江三角洲使用的烷基酚聚氧乙烯醚主要为壬基酚聚氧乙烯醚.

珠江三角洲河流样品中壬基酚的浓度沿流向基

表 2 西江 OP、NPs 浓度分布/ $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$

Table 2 Concentrations of OP and NPs in the west stream of the Pearl River/ $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$

样品编号	地理位置	OP ¹⁾	NPs ²⁾
X1	三水	<2	37.88
X2	北滘口	<2	26.2
X3	思贤滘	<2	30.77
X4	西滘口	<2	28.66
X5	马口	<2	26.29
X6	太平	<2	31.74
X8	南华	<2	<20
X9	天河	<2	<20
X13	江门	<2	22.46
X14	潮莲尾	<2	<20
X15	百顷头左	<2	21.5
X16	百顷头右	<2	39.95
X17	虎跳门	2.12	164.98
X18	竹州头右汊	<2	26.14
X19	竹州头左汊	<2	28.07
X22	磨刀门栏门沙	<2	28.07
X24	拱门大桥上	<2	38.97
X25	十字门	<2	29.14
X26	函仔桥下	<2	30.72
X27	澳门内港	8.54	37.36

1) OP 检测限为 2ng/L 2) NPs 检测限为 20ng/L

表 3 伶仃洋及珠江口近岸 OP、NPs 浓度分布/ $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$

Table 3 Concentrations of OP and NPs in the Lingding Sea and the Pearl River estuary/ $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$

样品编号	OP ¹⁾	NPs ²⁾	样品编号	OP ¹⁾	NPs ²⁾
A2	<1	<10	C1	<1	12
D1	<1	<10	B6	<1	12
E3	<1	<10	B4	<1	10
E1	<1	<10	B1	<1	14
C3	<1	<10			

1) OP 检测限为 1ng/L 2) NPs 检测限为 10ng/L

本呈高低相间分布,在靠近工业城市时浓度比较高.这与 Blackburn 对英格兰和威尔士河流样品的研究

结果相一致^[20].出现这一现象的原因是壬基酚的水溶性较差($\lg K_{ow}=4.48$)^[21],易于迅速吸附于沉积物中.受实验条件等影响,本研究只对珠江三角洲水系中 NPs 和 OP 的浓度分布进行了研究.由于烷基酚的污染水平不仅受 NPs 和 OP 的浓度影响,而且与 APEs 和 APEO 的浓度有很大的关系.废水的直接排放和间接排放(经过生物等水处理后),会导致不同的分解行为.所以下一步应开展对这些方面的调查研究.

3.2 珠江三角洲 OP、NPs 浓度的国内外比较

从表 4 可以看出,洪季珠江三角洲珠江正干和西江大部分河段 NPs 浓度在 $<0.02\sim0.04\mu\text{g/L}$,个别采样点在 $0.1\sim0.16\mu\text{g/L}$.从国内来看,这一结果与长江重庆河段 4 月的浓度($0.02\sim0.19\mu\text{g/L}$)相当,低于嘉陵江重庆河段 4 月的浓度($0.05\sim1.12\mu\text{g/L}$);长江、嘉陵江重庆河段 7 月的浓度($1.55\sim6.85\mu\text{g/L}$)较高,高出珠江正干和西江大部分河段约 2 个数量级^[9].从国际来看,洪季珠江正干和西江河段 NPs 浓度明显低于美国 Detroit River($0.269\sim1.19\mu\text{g/L}$)、英国的主要河流($<0.2\sim53\mu\text{g/L}$)和日本东京 Sumidagawa river($0.08\sim1.08\mu\text{g/L}$)的浓度,与德国河流、日本东京 Tamagawa river($0.05\sim0.17\mu\text{g/L}$)、瑞士 Glatt River, Thur River, Rhine River($<0.03\sim0.48\mu\text{g/L}$)和美国 30 条主要河流的 NPs 浓度($<0.11\sim0.64\mu\text{g/L}$)相当^[3,20~26].洪季珠江三角洲珠江正干和西江大部分河段 OP 浓度在检测限 $0.002\mu\text{g/L}$ 附近,只有澳门采样点达到了 $0.008\mu\text{g/L}$.这一结果也低于美国 Detroit River($<\text{LOD}\sim0.081\mu\text{g/L}$)^[23]和日本东京河段($0.01\sim0.18\mu\text{g/L}$)^[6]~2 个数量级,同时也略低于德国的

表 4 河流及河口湾表层水体中 OP 和 NPs 含量比较/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$

Table 4 Comparison of OP and NPs Concentration in surface water of rivers and estuary/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$

地点	样品数	NPs	OP	文献
珠江三角洲河段	30	$<0.02\sim0.165(8.9\text{月})$	$<0.002\sim0.00854$	本研究
伶仃洋及珠江口近岸	9	$<0.01\sim0.014(7\text{月})$	<0.001	本研究
重庆长江	3	$0.02\sim0.19(4\text{月}),1.93\sim6.85(7\text{月})$		[9]
重庆嘉陵江	2	$0.05\sim1.12(4\text{月}),1.55\sim2.69(7\text{月})$		[9]
USA(river)	30	$<0.11\sim0.64$		[3]
UK(river)	29	$<0.2\sim53$		[20]
UK(estuary)	22	$<0.03\sim3.1$		[20]
Hudson River Estuary(USA)	5	$0.012\sim0.095$		[22]
Detroit River(USA)	8	$0.269\sim1.19$	$<\text{LOD}\sim0.081$	[23]
Jamaica Bay(USA)	22	$0.077\sim0.416$	$0.00156\sim0.007$	[6]
Sumidagawa river, Tamagawa river(Japan)	24	$0.05\sim1.08$	$0.01\sim0.18$	[24]
Germany(river)	31	$0.0067\sim0.134$	$0.0008\sim0.054$	[25]
Glatt River, Thur River, Rhine River(Switzerland)	181	$<0.03\sim0.48$		[26]

河流($0.0008\sim0.054\mu\text{g/L}$)^[25].
伶仃洋及珠江口近岸 NPs 浓度在 $<0.01\sim0.014\mu\text{g/L}$,明显低于美国 Hudson River Estuary ($0.012\sim0.095\mu\text{g/L}$)^[22]、纽约 Jamaica Bay(0.077

$\sim 0.416 \mu\text{g/L}$ [6] 和英国主要河口湾 ($< 0.03 \sim 3.1 \mu\text{g/L}$) [20] 的 NPs 浓度. 伶仃洋及珠江口近岸 OP 浓度 $< 0.001 \mu\text{g/L}$, 也低于美国纽约 Jamaica Bay 河口湾 ($0.00156 \sim 0.007 \mu\text{g/L}$) [6].

应该指出的是, 珠江常年 4~9 月的洪水期的径流量约占全年的 80%, 因此受洪水稀释的影响, 夏季珠江 APs 的浓度可能大大低于冬季的浓度. 为了全面了解珠江三角洲水体 APs 污染状况, 应在下一步工作中研究冬季珠江三角洲水体 APs 污染状况.

4 结论

(1) 珠江三角洲使用的烷基酚聚氧乙烯醚主要为壬基酚聚氧乙烯醚.

(2) 珠江三角洲夏季烷基酚污染不严重, NPs 浓度为 $< 20 \sim 164.98 \text{ ng/L}$, OP 浓度为 $< 2 \sim 8.54 \text{ ng/L}$. 明显低于欧美国家主要河流中的浓度.

(3) 受海水稀释影响, 伶仃洋及珠江口近岸海水中烷基酚含量较低. NPs 浓度在小于检测限到检测限附近, OP 浓度均小于检测限.

(4) 壬基酚浓度沿流向呈高低相间分布, 表明壬基酚易吸附在沉积物中.

参考文献:

- [1] Giger W, Brunner PH, Schaffner C. 4-Nonylphenol in sewage sludge: accumulation of toxic metabolites from non-ionic surfactants[J]. *Science*, 1984, **225**: 623~625.
- [2] Ahel M, Giger W. Determination of alkylphenols and alkylphenol mono- and diethoxylates in environmental samples by high performance liquid chromatography[J]. *Anal. Chem.*, 1985, **57**: 1577~1583.
- [3] Naylor CG, Mieure JP, Adams WJ, Weeks JA, Castaldi FJ, Ogle LD, Romano RR. Alkylphenol ethoxylates in the environment[J]. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1992, **69**(7): 695~703.
- [4] Bennie DT, Sullivan CA, Lee HB, Peart TE, Maguire RJ. Occurrence of alkylphenols and alkylphenol mono- and diethoxylates in natural waters of the Laurentian Great Lakes basin and the upper St. Lawrence river. *Sci. Total. Environ.*, 1997, **193**: 263~275.
- [5] Blackburn MZ, Kirby SJ, Waldock MJ. Concentrations of alkylphenol polyethoxylates entering UK estuaries[J]. *Mar. Pollut. Bull.*, 1999, **38**(2): 109~118.
- [6] Ferguson PL, Iden CR, Brownwell BJ. Distribution and fate of neutral alkylphenol ethoxylate metabolites in a sewage-impacted urban estuary[J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2001, **35**(12): 2428~2435.
- [7] Tabata A, Kashiwa S, Ohnishi Y, Ishikawa H, Miyamoto N, Itoh M, Magara Y. Estrogenic influence of estradiol-17 β , *p*-nonylphenol and bisphenol A on Japanese Medaka (*Oryzias latipes*) at detected environmental concentrations[J]. *Water Sci. Technol.*, 2001, **43**(2): 109~116.
- [8] 邵兵, 胡建英, 杨敏. 利用高效液相色谱测定水环境中壬基酚聚氧乙烯醚及其代谢产物[J]. *环境化学*, 2001, **20**(6): 600~605.
- [9] 邵兵, 胡建英, 杨敏. 重庆流域嘉陵江和长江水环境中壬基酚污染状况调查[J]. *环境科学学报*, 2002, **22**(1): 12~16.
- [10] 马兴杰, 邵兵, 胡建英, 杨敏. 壬基酚聚氧乙烯醚在污水处理过程中的迁移转化行为[J]. *环境科学*, 2002, **23**(5): 80~83.
- [11] 胡建英, 谢国红, 相泽贵子. 4-壬基酚在氯消毒过程中的氧化途径[J]. *环境化学*, 2002, **21**(3): 254~258.
- [12] 杜克久, 徐晓白. 环境雌激素研究进展[J]. *科学通报*, 2000, **45**(21): 2241~2251.
- [13] Soto AM, Justicia H, Wray JW, Sonnenschein C. *p*-nonylphenol: an estrogenic xenobiotic released from 'modified' polystyrene[J]. *Environ. Health Perspect.*, 1991, **92**: 167~173.
- [14] Jobling SJ, Sumpter JP. Detergent components in sewage effluent are weakly oestrogenic to fish: an in vitro study using rainbow trout hepatocytes[J]. *Aquat. Toxicol.*, 1993, **27**(3-4): 361~372.
- [15] Jobling S, Sheahan D, Osborne JA, Matthiessen P, Sumpter JP. Inhibition of testicular growth in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) exposed to estrogenic alkylphenolic chemicals[J]. *Environ. Toxicol. Chem.*, 1996, **15**(2): 194~202.
- [16] Renner R. European bans on surfactant trigger transatlantic debate[J]. *Environ. Sci. Technol.*, 1997, **31**(7): 316A~320A.
- [17] Snyder SA, Keith TL, Pierens SL, Snyder EM, Giesy JP. Bioconcentration of nonylphenol in fathead minnows (*Pimephales promelas*)[J]. *Chemosphere*, 2001, **44**(8): 1697~1702.
- [18] 王宏, 沈英娃. 烷基酚聚氧乙烯醚的环境雌激素效应[J]. *中国环境科学*, 1999, **19**(5): 427~431.
- [19] Ekelund R, A Bergman, A Granmo, *et al.* Bioaccumulation of 4-Nonylphenol in marine animals a re-evaluation[J]. *Environ. Pollution*, 1990, **64**(2): 107~120.
- [20] Blackburn MA, Waldock MJ. Concentrations of alkylphenol in rivers and estuaries in England and Wales[J]. *Water Res.*, 1995, **29**(7): 1623~1629.
- [21] Ahel M, Giger W. Partitioning of alkylphenols and alkylphenol polyethoxylates between water and organic solvents[J]. *Chemosphere*, 1993, **26**(8): 1471~1478.
- [22] Dachs J, Van Ry DA, Eisenreich SJ. Occurrence of estrogenic nonylphenols in the urban and coastal atmosphere of the lower Hudson River estuary[J]. *Environ. Sci. Technol.*, 1999, **33**(15): 2679~2679.
- [23] Snyder SA, Keith TL, Verbrugge DA, Snyder EM, Gross TS, Kannan K, Giesy JP. Analytical methods for detection of selected estrogenic compounds in aqueous mixtures[J]. *Environ. Sci. Technol.*, 1999, **33**(16): 2814~2820.
- [24] Isobe T, Nishiyama H, Nakashima A, Takada H. Distribution and behavior of nonylphenol octylphenol, and nonylphenol monoethoxylate in Tokyo metropolitan area: Their association with aquatic particles and sedimentary distributions[J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2001, **35**(6): 1041~1049.
- [25] Kuch HM, Ballschmitter 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]. *Environ. Sci. Technol.*, 2001, **35**(15): 3201~3206.
- [26] Ahel M, Molnar E, Ibric S, Giger W. Estrogenic metabolites of alkylphenol polyethoxylates in secondary sewage effluents and rivers[J]. *Water Sci. Technol.*, 2000, **42**(7-8): 15~22.