

珠江河流胶体中的典型内分泌干扰物

龚剑^{1,2,3*}, 黄文², 杨娟², 冉勇², 陈迪云^{1,3}, 杨余², 吴翠琴^{1,3}, 占永革^{1,3} (1. 广州大学环境科学与工程学院, 广东省放射性核素污染控制与资源化重点实验室, 广东 广州 510006; 2. 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 广州 510640; 3. 广州大学(省部共建)珠江三角洲水质安全与保护教育部重点实验室, 广东 广州 510006)

摘要: 采用切向流超滤、固相萃取、气相色谱-质谱联用等分离和分析方法, 研究了珠江 2 条河流中典型内分泌干扰物(EDCs)在胶体相中的含量分布、胶体/水相间的分配作用。结果发现: 胶体中 4-壬基酚(NP)、双酚 A(BPA)、雌酮(E1) 的含量范围分别为 23.2~108 ng/L、2.3~97.6 ng/L、n.d.(未检出)~0.32 ng/L, 平均值分别为 70, 31.4, 0.3 ng/L; 17 β -雌二醇(E2)、己烯雌酚(DES)、17 α -乙炔雌二醇(E2)、雌三醇(E3) 则未在胶体样品中检出。除石龙外, 其余各采样点表、底水层间的胶体 EDCs 浓度水平无显著差异。NP 和 BPA 含量与胶体有机碳(COC)含量、紫外吸收强度(UV₂₅₄)均呈正相关, 说明 COC 是控制酚类雌激素在胶体相中分布的一个重要因素, NP、BPA 和 COC 之间的相互作用与胶体有机碳的芳香性有关。计算发现, 珠江河水中约 21%~67% 的 NP、4%~74% 的 BPA、24%~26% 的 E1 存在于胶体相, NP 和 BPA 在胶体/水相间的有机碳归一化分配系数(K_{oc})分别为 $10^{(5.69 \pm 0.50)}$ 、 $10^{(5.51 \pm 0.77)}$, 高出各自的悬浮颗粒物/水分配系数(K_{oc})1 个数量级, 表明胶体的强吸附能力对 EDCs 在水环境介质间分配、迁移、转化发挥了重要作用。

关键词: 内分泌干扰物; 胶体; 珠江

中图分类号: X131.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-6923(2015)02-0617-07

Occurrence of colloid-bound endocrine-disrupting chemicals in the Pearl River, China. GONG Jian^{1,2,3*}, HUANG Wen², YANG Juan², RAN Yong², CHEN Di-yun^{1,3}, YANG Yu², WU Cui-qin^{1,3}, ZHAN Yong-ge^{1,3} (1. Guangdong Provincial Key Laboratory of Radio Nuclides Pollution Control and Resources, School of Environmental Science and Engineering, Guangzhou University, Guangzhou 510006, China; 2. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China; 3. Ministry of Education Key Laboratory of Safety and Protection of the Pearl River Delta Water Quality, Guangzhou University, Guangzhou 510006, China). *China Environmental Science*, 2015, 35(2): 617~623

Abstract: The occurrence of typical endocrine-disrupting chemicals (EDCs) binding to colloids in the two rivers of Pearl River system, and their partitioning between colloidal and water soluble phases were studied with the applications of cross-flow ultrafiltration, solid phase extraction and gas chromatography-mass spectrometry. It was found that the concentrations of 4-nonylphenol (NP), bisphenol A (BPA) and estrone (E1) ranged in 23.2~108 ng/L, 2.3~97.6 ng/L, n.d. (not detected)~0.32 ng/L, with mean values of 70 ng/L, 31.4 ng/L and 0.3 ng/L, respectively. 17 β -estradiol (E2), diethylstilbestrol (DES), 17 α -ethynylestradiol (EE2) and estriol (E3) were not detected in all samples. There was no obvious variation of EDC concentrations between the surface and bottom water samples, except for the samples collected from Shilong. Moreover, it was observed that NP and BPA concentrations were both positively correlated with the colloidal organic carbon (COC) contents and the absorbance of UV (UV₂₅₄), suggesting that COC was a key factor controlling the distribution of colloid-bound phenolic xenoestrogens, and the interaction between COC and these chemicals was related with the aromaticity. It was estimated that the percentage of colloid-bound EDCs varied 21%~67% for NP, 4%~74 % for BPA, and 24%~26% for E1, respectively. Additionally the colloidal organic carbon normalized

收稿日期: 2014-06-22

基金项目: NSFC-广东联合基金(U1201235); 国家自然科学基金项目(40903040, 41372364, 21207022); 广东省自然科学基金项目(S2013010013632)

* 责任作者, 高级实验师, gong_jian@mailsucas.ac.cn

partition coefficients (K_{oc}) for NP ($10^{(5.69\pm0.50)}$) and BPA ($10^{(5.51\pm0.77)}$) were one order of magnitude higher than their suspended particle-water partition coefficients (K_{oc}), indicating the powerful affinity of colloids played a critical role in partition, transportation and transformation of EDCs in the aquatic environment.

Key words: endocrine-disrupting chemicals; colloid; Pearl River

近年来大量调查结果和实验室研究表明环境中的内分泌干扰物(EDCs)对动物和人类的生殖与健康的危害具有不容忽视的作用^[1-4].它们在低浓度条件下(甚至在几个 ng/L 的浓度水平)即可对鱼、泥鳅、龟等水生生物产生雌性化作用,导致雌雄同体、雌雄比例失调^[5-8].因此,该类物质在环境中的归趋、生物效应及其形成的生态风险均受到了广泛的关注^[9-13].虽然环境地表水中的 EDCs 污染调查已较多^[9-10,14],但研究人员通常习惯利用传统过滤(滤膜孔径通常为 0.7 μm 或 0.45 μm)将天然水体分离为水和悬浮颗粒物两类介质来进行分类研究,而往往忽略了纳米尺度的胶体物质,将它们与真溶液一起笼统归为“水相”或“溶解相”.由于胶体具有比表面大、吸附位点多、天然丰度高等特性,易与水环境中的痕量有机物污染物相结合,控制其赋存形态、环境行为、生物有效性^[15-17].国际上关于胶体相中内分泌干扰物的研究已逐步开展^[18-20],而国内这方面的研究还处于起步阶段^[21].

本研究利用切向流超滤技术富集珠江三角洲两条主要河流中的胶体,采用 SPE-GC-MS 分析方法对其中的典型内分泌干扰物:酚类雌激素

包括 4-壬基酚(NP,含各种不同支链的同分异构体混合物)、双酚 A(BPA)和类固醇类雌激素包括雌酮(E1)、17 β -雌二醇(E2)、己烯雌酚(DES)、17 α -乙炔雌二醇(EE2)、雌三醇(E3)的含量分布特征及其影响因素进行了调查,研究了该类物质在胶体/水相间的分配作用,为珠江内分泌干扰物的污染调控和生态风险评估提供科学依据.

1 材料与方法

1.1 试剂和材料

标准品 NP、BPA、DES、E1、E2、EE2、E3、衍生化试剂 N-甲基-N-(三甲基硅烷基)三氟乙酰胺 (MSTFA) 均为 Sigma 试剂.NP-d₄、BPA-d₁₆、E1-d₄、内标氘代三联苯(terphenyl-d₁₄)购自 Cambridge 同位素实验室.甲醇、乙酸乙酯等其他试剂购自 Merck 和 Sigma-Aldrich 公司.Oasis HLB 固相萃取柱(500mg,6mL)购自 Waters 公司.切向流超滤(CFUF)系统(含超滤膜)购自美国密理博(Millipore)公司.玻璃器皿使用前均经过重铬酸钾/硫酸洗液洗涤、双蒸馏冲洗、马弗炉(450 $^{\circ}\text{C}$)内焙烧 4h 处理.

1.2 样品采集

表 1 采样点及水样的物理化学参数

Table 1 Details of sampling locations and key physical and chemical properties of water samples

采样点	编号	河段	水深 (m)	水温 ($^{\circ}\text{C}$)	电导率 ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	盐度 (‰)	溶解氧 (mg/L)	pH 值	胶体有机碳 (mg/L)	胶体密度 (mg/L)
白鹅潭表层	BET-B	广州河段	0.5	27.5	386	1.9	2.8	6.6	2.4	55.2
白鹅潭底层	BET-D		6.5	27	380	1.8	2.2	6.5	2.5	53.6
黄埔港表层	HP-B		0.5	33	405	1.9	4.8	7.4	0.7	26.5
黄埔港底层	HP-D		7	31.8	522	2.5	3.5	7.2	1.0	37.2
石龙表层	SL-B	东莞河段	0.5	31	200	1	3.7	7.0	0.6	6.8
石龙底层	SL-D		9.5	30.5	254	1.2	3.3	7.1	0.8	9.5
洪梅表层	HM-B		0.5	31.3	682	3.3	5.0	7.2	2.2	21.9
洪梅底层	HM-D		5.5	30.7	1002	4.9	4.4	7.3	1.7	26.1

2011 年 8 月~2012 年 5 月期间,利用潜水泵分别从珠江水系中的珠江广州河段、东江东莞河段采集 8 个表层和底层水样,每点采样体积约 200L,分装于提前净化过的 25L 聚丙烯桶中,且随车随船携带野外空白(双蒸水).采样点详细信息及样品主要物理化学参数详见表 1.水样运回实验室后立即经 10000r/min 离心、过滤处理,去除粒径 >0.45 μ m 的颗粒物;滤液置于冷库 4 $^{\circ}$ C 保存.按照文献[19,22]的实验方法,利用切向流超滤系统尽快将滤液分级为胶体(分子量>1kDa 且粒径<0.45 μ m)和真溶液(分子量<1kDa)2 种组分,供下一步分析.

1.3 样品前处理

取 1L 胶体和真溶液样品,定量加入回收率指示物:NP-d₄, BPA-d₁₆, and E1-d₄后,按照已建立的方法^[10,14],用 HLB 固相萃取柱对样品中内分泌干扰物进行富集.HLB 柱依次经 5mL 甲醇、乙酸乙酯、双蒸水活化,控制样品以 8~10mL/min 的流速通过固相萃取柱富集,最后用 10mL 乙酸乙酯洗脱.洗脱液经干燥、浓缩后,转移至 250 μ L 内衬管并用温和 N₂ 缓慢吹干,然后加入 50 μ L 乙酸乙酯和 100 μ L MSTFA,在 70 $^{\circ}$ C 水浴下反应 30min 完成衍生化.样品冷却至室温后加入一定量的内标(氘代三联苯),最后用乙酸乙酯定容至 200 μ L,进行 GC-MS 分析.

1.4 仪器分析

1.4.1 气相色谱-质谱分析 利用 Agilent 6890-5975GC-MS 系统对目标物进行检测.气相色谱柱:DB-5MS 毛细管柱(30m $\times$ 0.25 μ m $\times$ 0.25mm i.d.).GC 条件:载气为氦气,1mL/min 恒流模式,进样口温度为 250 $^{\circ}$ C;无分流进样,进样量 1 μ L;升温程序:初始温度为 50 $^{\circ}$ C,保持 1min,然后以 20 $^{\circ}$ C/min 升至 200 $^{\circ}$ C,再以 3 $^{\circ}$ C/min 升至 280 $^{\circ}$ C 并保持 2min,最后以 30 $^{\circ}$ C/min 升至 290 $^{\circ}$ C 并保持 5min.MS 条件:传输线温度为 280 $^{\circ}$ C,离子源温度为 250 $^{\circ}$ C,离子源为电子轰击源(EI),电子轰击能量为 70eV;采用全扫模式(m/z =50~550)进行样品定性,采用选择离子监测模式(SIM)行样品定量.定义信噪比 S/N=3 所对应的浓度作为被测化合物的方法定量限(LOQ).目标物的选择定量离子及方法定量限详见表 2.

表 2 衍生目标物的定量离子和定量限
Table 2 Quantification ion and limit of quantification (LOQ) of the derivatized targets

目标物	定量离子(m/z)	LOQ/水 (ng/L)	LOQ/胶体 (ng/L)
NP	179,292,147,221,207	5	2
NP-d ₄	183,296,151,225,211	-	-
terphenyl-d ₁₄	244	-	-
BPA-d ₁₆	368	-	-
BPA	357	0.9	0.2
DES	412	0.9	0.4
E1-d ₄	346	-	-
E1	342	0.8	0.2
E2	416	1	0.5
EE2	425	1.5	0.8
E3	504	1.6	0.8

注:- 表示未计算

1.4.2 有机碳和紫外吸收分析 取 15mL 样品,加入稀盐酸,调 pH=3 去除碳酸盐后,再利用 TOC-VCPH 分析仪(日本岛津)测定胶体有机碳(COC)含量,每个样品测定 3 次,取其平均值.另取样品加入到 1cm 的石英比色皿中,利用 UV-2000 型紫外-可见光分光光度计(上海)测定波长在 254nm 的吸光强度.

1.5 质量保证与质量控制(QA/QC)

实验中运行方法空白、加标空白以及样品平行样的分析.NP、BPA、DES、E1、E2、EE2、E3 在加标空白中的回收率分别为:(109 $\pm$ 7)%、(101 $\pm$ 9)%、(105 $\pm$ 3)%、(110 $\pm$ 8)%、(107 $\pm$ 11)%、(121 $\pm$ 10)%、(98 $\pm$ 12)%.样品处理前,分别加入 100ng、50ng、5ng 的 NP-d₄、BPA-d₁₆、E1-d₄作为回收率指示物并同时运行空白样来监控整个分析过程.3 种氘代替品 NP-d₄、BPA-d₁₆、E1-d₄的回收率分别为:(90 $\pm$ 5)%、(95 $\pm$ 7)%、(105 $\pm$ 9)%.样品平行样中,所有目标化合物检出结果的相对标准偏差(RSD)均小于等于 15%.空白样品中平均检出 12ng/L 的 NP 和 2ng/L BPA.最终定量结果未作回收率校正,但均扣除空白值.

2 结果与讨论

2.1 珠江河流胶体中典型内分泌干扰物浓度水

平与分布特征
对珠江广州河段和东江东莞河段上下游的监测发现,内分泌干扰物污染以酚类雌激素为主. 23.2~108ng/L、2.3~97.6ng/L、n.d.(未检出)~0.32ng/L,真溶液中则分别为 39~319ng/L、13.7~91.2ng/L、<LOQ~1.2ng/L(表 3).所有样品中均未检出 DES、E2、EE2、E3.

表 3 珠江河流水体中内分泌干扰物的含量
Table 3 Colloidal concentrations of EDCs in the water from the Pearl River

采样点	水层	NP (ng/L)		BPA (ng/L)		E1 (ng/L)	
		胶体	真溶液	胶体	真溶液	胶体	真溶液
白鹅潭	表层	108	291	97.6	34.6	0.26	0.8
黄埔港		42.4	165	2.3	59.9	n.d.	<LOQ
石龙		23.2	58.7	5.7	91.2	n.d.	<LOQ
洪梅		72.1	39.0	27.9	24.6	n.d.	nd
白鹅潭	底层	98.8	319	75.9	45.4	0.32	0.9
黄埔港		52.3	184	3.4	57.0	n.d.	1.2
石龙		74.8	98.6	5.7	13.7	n.d.	1.0
洪梅		88.4	42.8	32.8	28.6	n.d.	<LOQ
平均值		70	150	31.4	44.4	0.30	1.0
中位值		73.5	132	16.8	40.0	n.d.	1.0

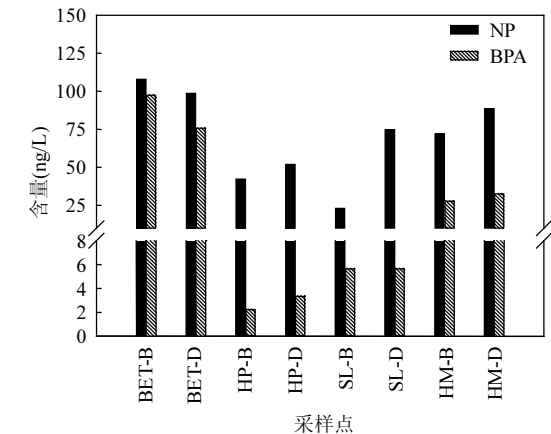


图 1 珠江河流胶体中酚类雌激素的含量分布
Fig.1 Distribution of colloid-bound EDCs in the water from the Pearl River

平面分布上,珠江广州河段上游的白鹅潭地处广州市中心,该点的 EDCs 污染最为严重,NP、BPA 的含量明显高于下游的黄埔港.相比之下,位于东江东莞河段上游的石龙,其 EDCs 污染程度则相对较低.垂向分布上,除了石龙断面底层水胶体中的 NP 含量(74.8ng/L)明显高于其表层水中的含量(23.2ng/L),其余各采样点的表、底水层间的胶体 EDCs 含量水平无显著差异(图 1).真溶

液中,底层水的 EDCs 浓度则普遍高于表层水.这可能与底层沉积物经再悬浮作用而释放 EDCs 到水相中有关.

2.2 胶体中 EDCs 分布与水样物理化学参数间的关系

对珠江胶体中的 EDCs 含量与水样的各物理化学参数进行了相关性分析.胶体相中的 NP 和 BPA 含量与水温呈显著负相关(图 2),表明随着水温的降低,NP、BPA 的降解和蒸发的速率也趋于降低^[23-24],因而导致其含量呈升高趋势.此外,该趋势亦可能与 NP 和 BPA 的溶解度变化规律有关.例如,Ahel 等^[25]的研究发现,随着温度的升高,NP 在水中的溶解度也接近线性地增加,pH 值、盐度、溶解氧含量等参数与 EDC 含量之间则没有发现显著相关性.

2.3 胶体相中 EDCs 与有机碳之间的关系

对胶体相中的有机碳 (COC)和目标化合物的含量进行了相关性分析发现, NP、BPA 的含量与 COC 含量都有显著的正相关(图 2).其相关系数 *r* 分别为 0.81(*P*<0.01)、0.86(*P*<0.005),表明天然水体中胶体有机质在酚类雌激素化合物的含量分布及其在胶体/水相间的分配中扮演着重要

角色.河水胶体中有机碳含量越高,越有利于胶体 吸附该类 EDCs.

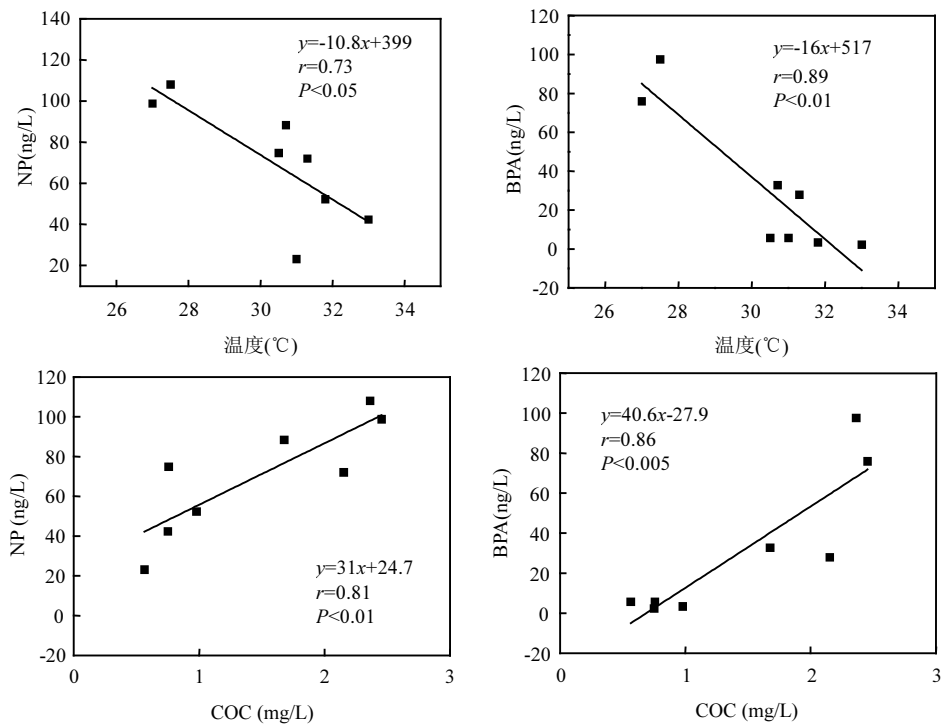


图2 NP 和 BPA 含量与水温(T)、胶体有机碳(COC)之间的关系

Fig.2 Relationships of NP and BPA concentrations with water temperature and colloidal organic carbon (COC) contents

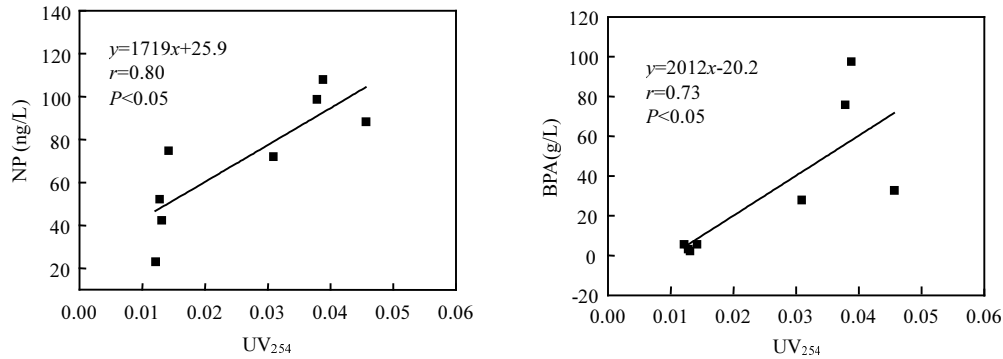


图3 NP 和 BPA 含量与紫外吸收(UV₂₅₄)之间的关系

Fig.3 Correlations of colloidal NP and BPA concentrations with the absorbance of UV₂₅₄

此外,在UV₂₅₄与EDCs含量的相关性分析中亦发现,NP、BPA与UV₂₅₄均呈正相关关系(图3),表明COC对NP、BPA的吸附作用与其自身的芳香性有密切的关系.这与之前的研究结果一致^[20,26].由于NP和BPA均具有苯环结构,其共轭体系中的π电子易与COC中芳香基团的π电子

通过离域的方式发生π-π作用,亦可称为芳环作用^[27-28].因此,胶体有机质可通过该非键合的分子间作用吸附NP、BPA,且COC的芳香化程度越高、共轭体系越复杂,则越有利于胶体有机质吸附该类酚类雌激素.另外,比较线性回归的斜率发现,BPA的斜率(2012)略大于NP的斜率(1719),

推测 COC 与 BPA 之间的 π - π 作用略强于其吸附 NP 的作用.这主要与 BPA 具有两个苯环结构,芳香度更高有关.

2.4 EDCs 在胶体/水相间的分配

计算了 NP 和 BPA 在胶体和真溶液两相间的分配系数 K_{cp} 和有机碳归一化分配系数 K_{coc} .其中,NP 的分配系数对数值 $\log K_{cp}$ 和 $\log K_{coc}$ 分别为 4.37 ± 0.55 、 5.69 ± 0.50 ,BPA 的 $\log K_{cp}$ 和 $\log K_{coc}$ 分别为 4.19 ± 0.67 、 5.51 ± 0.77 .比较发现,NP 和 BPA 的 K_{cp} 值均比 K_{coc} 值低了 1~2 个数量级,这与它们在悬浮颗粒物/水间的分配规律一致^[10].值得注意的是,该类化合物在胶体/水两相间的分配系数: K_{cp} 、 K_{coc} 较其在悬浮颗粒物/水间的分配系数: K_p 、 K_{oc} 均相应地高出了 1 个数量级^[10].这与 Bowman 等的报道类似^[21,29].他们亦发现天然水体中雌激素化合物的胶体/水分配系数高于颗粒物/水分配系数约 2 个数量级.此现象主要与胶体具有小体积、大比表面积、多吸附位点的特性有关^[15,18].可见与颗粒物相比,河水中的胶体对 EDCs 具有更强的吸附能力.这也表明:除了与悬浮颗粒物结合以外,胶体/水相间的分配作用亦是调控 EDCs 这类中度疏水性有机污染物在天然水环境中迁移、转化和归宿的重要因素.

此外,通过计算 EDCs 在珠江河水溶解相中的分布发现,约 21%~67% 的 NP、4%~74% 的 BPA、24%~26% 的 E1 是与胶体相结合的.相较而言,英国 Ouse 河胶体中的 NP 比例为 27%~31%^[20],我国黄浦江中则分别有 4.5%~32.1% 的 BPA、2.0%~58.4% 的 E1 存在于胶体相中^[21].可见,天然水环境中的 EDCs 有相当一部分被胶体吸附.考虑到胶体有机质吸附作用能降低 EDCs 的生物可利用性和降解速率^[30],自然水体中又广泛含有丰富的胶体,加之其流动性大、迁移能力强,因此胶体可认为是 EDCs 在水环境中的一个活动的蓄积库,并对内分泌干扰物在环境中的归趋发挥着重要作用.

3 结论

3.1 珠江广州河段和东江东莞河段水体胶体相中的内分泌干扰污染以酚类雌激素为主,NP、

BPA、E1 的含量分别在 23.2~108ng/L、2.3~97.6ng/L、n.d.(未检出)~0.32ng/L 之间,表、底水层间的浓度变化不大.

3.2 NP 和 BPA 含量与 COC 含量、UV₂₅₄ 吸光度均呈正相关,说明胶体有机碳是控制酚类雌激素在胶体相中分布的一个重要因素,COC 对 NP、BPA 的吸附作用与其自身的芳香性有关.

3.3 珠江河水中约 21%~67% 的 NP、4%~74% 的 BPA、24%~26% 的 E1 存在于胶体相,NP 和 BPA 在胶体/水相间的分配系数 K_{cp} 、 K_{coc} 分别高出对应的悬浮颗粒物/水分配系数 K_p 、 K_{oc} 1 个数量级,表明胶体对 EDCs 的强吸附能力是控制内分泌干扰物在水环境中分配、迁移、转化的重要因素.

参考文献:

- [1] 邓南圣,吴 峰.环境中的内分泌干扰物 [M]. 北京:化学工业出版社,2004:1-6.
- [2] 安立会,雷 坤,刘 颖,等.辽东湾野生四角蛤蜊性畸变调查 [J]. 中国环境科学,2014,34(1):259-265.
- [3] Snyder S A. Emerging chemical contaminants: Looking for greater harmony [J]. Journal-American Water Works Association, 2014,106(8):38-50,52.
- [4] Ye X, Zhou X, Wong L Y, et al. Concentrations of bisphenol A and seven other phenols in pooled sera from 3-11 year old children: 2001-2002 National Health and Nutrition Examination Survey [J]. Environmental Science and Technology, 2012,46(22): 12664-12671.
- [5] Sumpter J P. Feminized responses in fish to environmental estrogens [J]. Toxicology Letters, 1995,82/83:737-742.
- [6] 吕雪飞,周群芳,宋茂勇,等.17 β -雌二醇、壬基酚及其混合物对雄性泥鳅的雌激素效应 [J]. 科学通报,2007,52(18):2122-2126.
- [7] 刘阿朋,查金苗,王子健,等.17 α -甲基睾酮对稀有鮎鲫幼鱼性腺发育与血清卵黄蛋白原水平的影响 [J]. 生态毒理学报,2006,1(3):254-258.
- [8] Irwin L K, Gray S, Oberdorster E. Vitellogenin induction in painted turtle, *Chrysemys picta*, as a biomarker of exposure to environmental levels of estradiol [J]. Aquatic Toxicology, 2001, 55(1/2): 49-60.
- [9] Ying G G, Kookana R, Ru Y J. Occurrence and fate of hormone steroids in the environment [J]. Environmental International, 2002,28(6):545-551.
- [10] Gong J, Ran Y, Chen D Y, et al. Association of endocrine-disrupting chemicals with total organic carbon in riverine water

- and suspended particulate matter from the Pearl River, China [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2012,31(11):2456–2464.
- [11] 刘 芸,李 娜,马 梅,等.酚类化合物雌激素效应的比较研究 [J]. *中国环境科学*, 2009,29(8):873–878.
- [12] 周忠良,李 康,于 静,等.壬基酚对鲫鱼(*Carassius auratus*)的雌激素效应研究 [J]. *环境科学研究*, 2004,17(3):60–61.
- [13] 吴世闽,贾 璠,彭 辉,等.辽东湾海水中甾体雌激素的检测及生态风险评价 [J]. *中国环境科学*, 2011, 31(11):1904–1909.
- [14] 龚 剑,冉 勇,杨 余,等.珠江广州河段雌激素化合物的污染状况 [J]. *环境化学*, 2008,27(2):242–244.
- [15] Lead J R, Wilkinson K J. Aquatic colloids and nanoparticles: current knowledge and future trends [J]. *Environmental Chemistry*, 2006,3(3):159–171
- [16] van Leeuwen H P, Koster W. Physiochemical Kinetics and Transport at Biointerphases [M]. John Wiley & Sons: Chichester, U.K., 2004:357–360.
- [17] Koike S, Hara K, Terauchi K, et al. Role of submicrometre particles in the ocean [J]. *Nature*, 1990,345(6272),242–244.
- [18] Holbrook R D, Love N G, Novak J T. Sorption of 17 β -estradiol, 17 α -ethynylestradiol by colloid organic carbon derived from biological wastewater treatment systems [J]. *Environmental Science and Technology*, 2004,38(12):3322–3329.
- [19] Liu R, Wilding A, Hibberd A, et al. Partition of endocrine-disrupting chemicals between colloids and dissolved phase as determined by cross-flow ultrafiltration [J]. *Environmental Science and Technology*, 2005,39(8):2753–2761.
- [20] Zhou J L, Liu R, Wilding A, et al. Sorption of selected endocrine disrupting chemicals to different aquatic colloids [J]. *Environmental Science and Technology*, 2007,41(1):206–213.
- [21] Nie M, Yang Y, Liu M, et al. Environmental estrogens in a drinking water reservoir area in Shanghai: Occurrence, colloidal contribution and risk assessment [J]. *Science of the Total Environment*, 2014,487(7):785–791.
- [22] Wilding A, Liu R, Zhou J L. Dynamic behaviour of river colloidal and dissolved organic matter through cross-flow ultrafiltration system [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005,287(1): 152–158.
- [23] Ahel M, Schaffner C, Giger W. Behaviour of alkylphenol polyethoxylates surfactants in the aquatic environment-III. Occurrence and elimination of their persistent metabolites during infiltration of river water to groundwater [J]. *Water Research*, 1996,30(1):37–46.
- [24] Staples C A, Dorn P B, Klecka G M, et al. A review of the environmental fate, effects and exposures of bisphenol A [J]. *Chemosphere*, 1998,36(10):2149–2173.
- [25] Ahel M, Giger W. Aqueous solubility of alkylphenols and alkylphenol polyethoxylates [J]. *Chemosphere*, 1993,26(8):1461–1470.
- [26] Yamamoto H, Liljestrand H M, Shimizu Y, et al. Effects of physical-chemical characteristics on the sorption of selected endocrine disruptors by dissolved organic matter surrogates [J]. *Environmental Science and Technology*, 2003,37(12):2646–2657.
- [27] 王宇宙,吴安心.芳环超分子体系中的 π - π 作用 [J]. *有机化学*, 2008,28(6):997–1011.
- [28] Laatikainen R, Ratilainen J, Sebastian R, et al. NMR Study of for Benzene and Some Other Fundamental Aromatic Systems Using Alignment of Aromatics in Strong Magnetic Field [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1995,117(44):11006–11010.
- [29] Bowman J C, Zhou J L, Readman J W. Sediment-water interactions of natural estrogens under estuarine conditions [J]. *Marine Chemistry*, 2002,77(4):263–276.
- [30] Lee J H, Zhou J L, Kim S D. Effects of biodegradation and sorption by humic acid on the estrogenicity of 17 β -estradiol [J]. *Chemosphere*, 2011,85(8):1383–1389.

作者简介: 龚 剑(1979-),男,四川成都人,博士,高级实验师,主要从事典型毒害污染物的水陆环境行为研究.发表论文 30 余篇.