

文章编号: 2095—0411 (2014) 02 - 0087 - 06

# 水体和沉积物中环境激素的分析方法研究进展<sup>\*</sup>

董良飞<sup>1</sup>, 曾玉珠<sup>1,2</sup>, 赵永刚<sup>2</sup>

(1. 常州大学 环境与安全工程学院, 江苏 常州 213164; 2. 江苏省环境监测中心, 江苏 南京 210036)

**摘要:** 论述了水体和沉积物中环境激素的来源及危害, 系统综述了近年来国内外环境激素的分析方法研究进展, 包括样品的前处理技术和色谱检测方法, 并对不同的前处理技术和色谱检测方法在水体和沉积物中的应用进行比较。最后对水体和沉积物中环境激素的分析方法进行讨论和展望。

**关键词:** 环境激素; 前处理; 色谱分析; 水体; 沉积物; 研究进展

中图分类号: X 830.5

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.2095—0411.2014.01.021

## A Research Progress on Analysis Method for Environmental Hormone Pollutants in Water and Sediment

DONG Liang-fei<sup>1</sup>, ZENG Yu-zhu<sup>1,2</sup>, ZHAO Yong-gang<sup>2</sup>

(1. School of Environmental and Safety Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China;  
2. Jiangsu Environmental Monitoring Center, Nanjing 210036, China)

**Abstract:** This paper briefly discussed the sources and harmfulness of environmental hormone pollutants in water and sediment; and reviewed its research progress on analysis methods at home and abroad, including pretreatment techniques and chromatographic detection methods. Some different pretreatment techniques and chromatographic detection methods were compared for their application in water and sediment. Lastly, the analysis methods of environmental hormone pollutants in water and sediment were discussed and prospected.

**Key words:** environmental hormone pollutants; pretreatment; chromatographic analysis; water; sediment; research progress

环境激素也称环境内分泌干扰物 (EDCs), 是一类外源性化合物, 进入机体后可模拟或阻断内源性激素, 干扰激素合成、运转、清除等生物过程, 对人类等多种生物的生存和繁衍造成严重危害<sup>[1-2]</sup>。环境激素种类繁多, 目前已引起世界各国普遍重视并对其进行研究的化合物是雌激素与酚类激素<sup>[3-4]</sup>。

水体和沉积物是环境激素存在的主要场所。大

量数据表明, 水体和沉积物中环境激素主要来源于: ①生活、工业污水及养殖废水的天然生成或人工合成的雌激素类物质, 如: 雌二醇 (E2)、雌酮 (E1)、雌三醇 (E3)、17 $\alpha$ -乙炔基雌二醇 (EE2) 等; ②工业源的外源性类雌激素受体效应干扰物, 即酚类激素, 如: 壬基酚 (NP)、辛基酚 (OP)、双酚 A (BPA) 等<sup>[3-4]</sup>。近年来, 环境激素已被列为继臭氧层破坏、温室效应之后又一全球性的重大

<sup>\*</sup> 收稿日期: 2013 - 07 - 10。

作者简介: 董良飞 (1972—), 男, 江苏沛县人, 博士, 教授, 主要从事水污染控制工程研究。

环境问题。

近年来，色谱、质谱及色谱 - 质谱联用等检测技术的快速发展极大的推动了环境激素的研究，已成为环境激素的主要检测方法。但环境激素在环境中浓度极低，一般是  $\mu\text{g/L}$ 、 $\mu\text{g/kg}$  或  $\text{ng/L}$ 、 $\text{ng/g}$  数量级，环境基质复杂，在检测前需对样品进行前处理，以起到富集痕量组分、消除基体干扰、提高方法灵敏度的作用，同时还可以除去对仪器或分析系统有害的物质，使分析测定能保持在稳定、可靠的状态下运行<sup>[5]</sup>，且不同的前处理技术也直接影响到最终的检测结果。因此，本文就近年来国内外对水体和沉积物中环境激素的前处理技术及色谱检测方法进行综述。

1 样品前处理技术

水体中环境激素前处理技术主要有：液液萃取、固相萃取、固相微萃取和搅拌棒固相萃取等；沉积物中环境激素前处理技术主要有：索氏萃取、加速溶剂萃取、微波辅助萃取和超声萃取等。

1.1 索氏萃取和液液萃取

索氏提取和液液萃取（LEE）是传统的前处理技术，具有操作简单，易于实行等特点，是常用的环境样品前处理技术。索氏提取常用来处理固体样品，如污水处理后的残渣、淤泥、河水沉积物等，以实现分析物与基体的预分离。多种物质同时测定时，可用索氏提取将不同分析物逐步萃取出来。文献 [6] 以甲醇作萃取剂，采用索氏萃取提取淤渣、土壤及河底沉积物中 NP，回收率为 85%~100%；LLE 一般用于液体基质，利用样品中分析物在两种不混溶的溶剂中溶解度或不同的分配比来达到分

离、提取或纯化的目的。张奎文<sup>[7]</sup>等以二氯甲烷作萃取剂，采用 LLE 提取水环境中的 BPA、OP、NP，测得回收率如下：BPA（79.4%~84.3%）、NP（78.9%~112.5%）及 OP（69.4%~122.7%）。

但是传统的萃取技术存在操作繁琐、有机溶剂用量大、花费时间长、成本高、萃取效率低等缺点，不能满足环境样品快速分析的要求<sup>[8]</sup>，而且有机溶剂的大量使用会影响操作人员健康，污染周围环境。为了克服这些缺点，研究者基于液液机理研发了一些新型化的分离萃取技术，如单液滴微萃取<sup>[9]</sup>（SDME）、液相分散型微萃取<sup>[10]</sup>（DLMME）及液相微萃取<sup>[11]</sup>（LPME）等，这些新技术操作简单，有机溶剂使用量大大减少，并提高了灵敏度。

1.2 固相萃取与固相微萃取

固相萃取（SPE）与固相微萃取（SPME）常用于水环境中样品前处理<sup>[12-13]</sup>，并且应用广泛，逐渐取代了传统技术在环境样品前处理。SPE 是利用固体吸附剂将液体样品中的目标化合物吸附，再用洗脱液洗脱或加热解吸，达到分离和富集目标化合物的目的<sup>[14]</sup>，然后再用适当的检测方法进行测定分析。SPME 是以 SPE 为基础发展而来，将表面涂有固定相（液）的熔融石英纤维作为固相吸附剂，样品中的待测组分作为吸附质，通过传质、扩散效应达到吸附平衡，它是集萃取、浓缩、解吸、进样于一体的样品前处理技术<sup>[15]</sup>，可实现对痕量被测组分的高重复性、高准确度的测定。表 1 比较了近十年来 SPE 和 SPME 在水环境中环境激素样品前处理的应用<sup>[16-23]</sup>。

表 1 SPE 和 SPME 萃取各种激素基质的比较  
Table 1 Comparison of hormone substrates extracted by SPE and SPME

方法	目标环境激素	基质	样品处理	回收率/%	操作条件	色谱峰型
SPE	10 种雌激素	河水和污水	C1 萃取，Florisi 净化	70.4~106.8	操作简单，溶剂	溶剂进样， 峰形较好
	E1、E2、E3、EE2	废水	C18 萃取柱	83.0~100.0	量少，需要萃取	
	NP、BPA	水样	聚丙烯固相萃取柱	98.4~99.2	小柱，消耗大	
SPME	E2、E3、EE2、BPA	污水	二甲基硅醚聚合物	88.0~116.0	分析时间短，操作	解析进样时间长， 峰扩展变宽，有时 变成拖尾峰
	OP、NP、BPA	水样	羧基化碳纳米管溶胶凝胶	86.3~93.6	简单，不需溶剂，	
	NP	水样	PA 纤维	42.7~74.0	萃取头易碎，价格贵	

由表 1 可以看出，SPE 和 SPME 已广泛应用于环境激素样品的前处理。SPE 具有有机溶剂使用量少、简单快速、分离效率高、重复性好等优点，缺点是装置较贵，操作繁琐且样品用量较大。

SPME 样品用量少，操作简单，快捷，但分析成本较高，据有关文献报道，该方法的萃取效率较低，需要校准<sup>[24]</sup>，若样品中含非挥发性高分子干扰物质，易使吸附涂层损伤，为克服这些缺点，SPME

的涂层技术得到发展, 实现了 SPME 技术在环境激素检测分析中的应用。

1.3 搅拌棒固相萃取

搅拌棒固相萃取技术 (SBSE) 是在 SPME 基础上发展的一种新型的无溶剂或少溶剂的样品前处理方技术, 其萃取机制和优点与 SPME 法相同, 但萃取效率高。它通过一根涂有涂层材料的磁性搅拌棒在液体样品中搅拌一定时间, 待分析物吸附于棒上之后, 经在线热解吸后进行, 与常用的 SPE 法和 LLE 法相比, 该法可显著减少萃取与分析时间, 灵敏度高, 应用范围广<sup>[25]</sup>。林福华等<sup>[26]</sup>以 SBSE 技术与液相色谱联用测定水样中的酚类激素, 回收率为 37.8%~101.1%, 该方法简便、快速、灵敏; Benjamin 等<sup>[27]</sup>将 SBSE 技术结合热解吸与 GC - MS 联用, 测定废水和淤泥中雌激素、酚类激素等多种 EDCs, 回收率为 44.0%~128.0%, 检测限很低, 灵敏度高, 适用于环境监测。

1.4 加速溶剂萃取

加速溶剂萃取技术 (ASE) 是近几年才发展起来的新技术, 该技术是一种能从固体和半固体基质中提取分析物的样品萃取技术。在密闭容器内, 通过控制萃取溶剂的温度和压力提高被分析物的溶解性, 加快解吸动力学速率, 降低溶剂黏度, 加速溶剂向基体中的扩散, 从而提高萃取过程的速度和效率<sup>[28]</sup>。该方法已被美国环保局批准为 EPA3545 号标准方法<sup>[29]</sup>。

沈钢<sup>[30]</sup>等采用 ASE 技术萃取污泥中的 NP、OP、BPA, 该方法回收率为 68.5%~111.4%。吴唯<sup>[31]</sup>等以丙酮作为萃取剂, 采用 ASE 技术提取沉积物中的雌激素及 OP、NP、BPA, 回收率为 61.9%~93.7%。据文献报道, 加速溶剂萃取处理过程温度较高, 易引起污染物分解。因此, 分析物的热降解是 ASE 技术有待解决的一个问题<sup>[32 - 33]</sup>。

1.5 微波辅助萃取

微波辅助萃取 (MAE) 是微波和传统的溶剂提取法相结合后形成的一种新的提取技术, 利用微波加热的特性来加速溶剂对固体样品中目标成分的萃取过程。MAE 作为一种分析试样预处理的手段, 目前主要用于土壤、沉积物等各种污染物的分离富集, 在环境激素前处理应用较少。与传统的索氏提取比较, MAE 提取时间大大缩短, 但仍需对其提取溶剂、温度和时间进行优化, 避免在升高温度时引起一些不稳定的物质降解。

1.6 超声萃取

超声萃取 (UE) 技术与常规的萃取技术相比, 该技术具有快速、价廉、安全、高效等特点。比如在物质提取过程中, 有些物质具有热不稳定性, UE 萃取温度低, 不破坏物质的成分。目前, UE 已广泛应用于食品<sup>[34]</sup>、药物<sup>[35]</sup>等有机组分或无机组分的分离和提取, 在水体和沉积物中环境激素前处理应用较少。随着 UE 的不断发展, CO<sub>2</sub> 超临界萃取技术得到了广泛的应用。但是由于超临界萃取压力高, 萃取时间长, 萃取效率低等缺点, 限制了其大规模的工业应用。

2 环境激素色谱检测方法

近年来, 针对环境激素的检测分析, 不少学者进行了较为深入的研究。常用的色谱检测方法有气相色谱、气质联用、液相色谱和液质联用等<sup>[36]</sup>。

2.1 气相色谱和气质联用检测方法

气相色谱 (GC) 具有较高的灵敏度, 而气相色谱 - 串联质谱 (GC - MS) 结合了气相色谱的高灵敏度和质谱检测器丰富的结构信息而具有化合物的定性能力及选择性好等优点, 已成为检测痕量环境激素的重要手段<sup>[22, 37 - 39]</sup>。表 2 列出了近几年采用 GC 和 GC - MS 法检测环境激素的实例<sup>[40 - 45]</sup>。

表 2 GC 和 GC - MS 测定环境激素  
Table 2 Determination of environmental hormone pollutants by GC or GC - MS

目标环境激素	基质	测定方法	检出限	回收率/%
E1、E2、EE2、E3	水样	毛细管柱 GC	150 ng/L	82.3~101.7
E1、E2、EE2、E3	水样	衍生化+GC - MS	0.04~0.15 ng/L	>80.0
E1、E2、EE2、E3	河水	衍生化+GC - MS	0.1~0.3 ng/L	83.8~94.7
OP、BPA、NP、E1、E2、E3、EE2	污水	衍生化+GC - MS	1.0~7.5 ng/L	65.4~110.0
OP、NP、BPA	地表水	衍生化+GC - MS	100 ng/L	>70.0
BPA、NP、E1、E2、E3、EE2	沉积物	衍生化+GC - MS	50~1 270 ng/g	86.7~111.2

由表 2 可见，GC 及 GC - MS 技术对于检测难挥发和高温易分解的物质具有一定的局限性，如雌激素、酚类激素等含有酚羟基基团的非极性化合物，在进行分析前，需对样品进行衍生预处理。研究报道称，衍生过程繁琐，耗费时间，可能存在样品损失，而且衍生物需要马上测定，不然影响整个测定精确性和重现性<sup>[46]</sup>。由于 GC 及 GC - MS 操作较为简便，尤其是 GC - MS 在分析时有比较完善的质谱数据库支持，易于化合物鉴定，已广泛应用于环境中环境激素多组分的同时定性和定量测定。

2.2 液相色谱和液质联用检测方法

对于挥发性差、热不稳定的物质的检测分析一般采用高效液相色谱法（HPLC）。随着液相色谱仪器技术的提高，特别是与质谱的联用，大大降低了方法检测限，使液质联用（LC - MS/MS）技术得到迅速发展，日益显现出优越的性能，已逐渐被应用到环境激素的测定<sup>[47 - 50]</sup>，它除了弥补 GC - MS 的不足之处（实际分析中，只有 20% 左右的样品可通过 GC - MS 进行分析，绝大多数化合物极

性大、低挥发度、高分子量或热不稳定性，不能够采用 GC - MS 进行分析），还具有以下几方面的优点：几乎可以检测所有的化合物，比较容易分析热不稳定化合物；在一定程度上排除基质干扰，克服离子抑制现象；分离能力强；检测限低。

随着液相色谱及质谱联用技术的不断发展，超高效液相色谱（UPLC）技术的出现大幅度地改善了液相色谱以及质谱联用的分离度、样品通量和灵敏度，使得液相色谱进入了全新时代。据相关报道，超高分离度、超高速度、超高灵敏度、低有机溶剂使用量成为超高效液相色谱的突出优点<sup>[51]</sup>。UPLC 同样可与各类检测器联用，尤其是与四极杆、飞行时间、离子阱等质谱联用，使得 UPLC 与质谱联用的优势发挥到极致。UPLC 监测准确度得到了美国环境保护署等环保组织的认可，在环境监测领域得到了广泛应用。表 3 列出了近年来采用 HPLC、UPLC 以及串联 MS 法检测环境激素的实例<sup>[10, 52 - 56]</sup>。从表 3 可见，UPLC - MS/MS 可同时测定多种环境激素，水中和沉积物中检测限都较低，适用于环境中较低浓度环境激素的检测。

表 3 LC 和 LC - MS/MS 测定环境激素  
Table 3 Determination of environmental hormone pollutants by LC or LC - MS/MS

目标环境激素	基质	测定方法	检出限	回收率/%
BPA、NP、OP	饮用水	HPLC	1 030~15 500 ng/L	84.2~100.2
E2、E3、EE2、E1	水样	UPLC	800~2 700 ng/L	87.0~116.0
E2、E3、EE2、E1、BPA、NP、OP	地表水	HPLC - MS/MS	1.2~7.1 ng/L	86.2~111.1
E2、E3、EE2、E1、BPA、NP、OP	地表水	UPLC - MS/MS	0.81~89.9 ng/L	10.0~91.0
E2、E3、EE2、E1	污水	UPLC - MS/MS	4.40~10.27 ng/L	76.4~110.3
E2、EE2、E1	沉积物	HPLC - MS/MS	90~250 ng/g	98.8~107.1
E2、E3、EE2、E1、BPA、NP、OP	沉积物	UPLC - MS/MS	0.065~0.430 ng/g	44.3~102.0

3 结论与展望

环境激素已成为全球环境问题研究的热点和前沿问题之一，主要集中在雌激素和酚类激素等污染物的研究和前处理技术、检测技术的开发研究。传统的前处理技术如索氏提取、液液萃取、超声萃取逐步被固相萃取、固相微萃取、微波辅助萃取、加速溶剂萃取等新技术所取代。新技术减少了样品量，缩短了处理时间，提高了萃取效率。固相萃取、微波辅助萃取及加速溶剂萃取因其易于操作、适用性广等优点已成为环境激素样品前处理的主要方法。由于固相萃取操作步骤繁琐、费时，有机溶剂污染环境；微波辅助萃取和加速溶剂萃取提取温度高时易引起物质降解等问题，对萃取方法的改良必然是未来样品前处理技术的一个重要方向。从整

个发展趋势来看，一些新型化、自动化、微型化等易推广的绿色分离前处理技术将不断涌现。

环境激素色谱检测方法主要是气相色谱、液相色谱以及质谱联用。气相色谱及气质联用的检出限一般都较低，但分析环境激素时要进行衍生反应，操作过程繁琐。液相色谱及液质联用分析方法在一定程度上简化了操作步骤，但其检出限与气相色谱及气质联用比较缺乏优越性。近几年兴起的超高效液相色谱 - 质谱联用技术，可实现水体和沉积物中多组分环境激素的分析，大大降低了检测限并减少检测时间，其超高分离速度、超高灵敏度，将为环境激素的分离分析开创崭新的局面。建立高通量的样品预处理技术，将会大大降低检测和分析成本和时间，建立在线同时处理、分离和检测环境激素的方法和技术，将是环境激素分析检测的发展方向。

## 参考文献:

- [1] Bicchi C, Schiliro T, Pignata C, et al. Analysis of environmental endocrine disrupting chemicals using the E - screen method and stir bar sorptive extraction in wastewater treatment plant effluents [J]. *Science of the Total Environment*, 2009, 407 (6): 1842 - 1851.
- [2] Miege C, Bados P, Brosse C, et al. Method validation for the analysis of estrogens (including conjugated compounds) in aqueous matrices [J]. *Trends in Analytical Chemistry*, 2009, 28 (2): 237 - 244.
- [3] Lucci P, Nunez O, Galceran. Solid - phase extraction using molecularly imprinted polymer for selective extraction of natural and synthetic estrogens from aqueous samples [J]. *Journal of Chromatography A*, 2011, 1218 (30): 4828 - 4833.
- [4] Chen H W, Liang C H, Wu Z M, et al. Occurrence and assessment of treatment efficiency of nonylphenol, octylphenol and bisphenol - A in drinking water in Taiwan [J]. *Science of the Total Environment*, 2013, 449: 20 - 28.
- [5] 司秀荣, 徐东耀. 环境内分泌干扰物前处理方法研究新进展 [J]. *环境科学与管理*, 2011, 36 (8): 60 - 64.
- [6] Marcomini A, Giger W. Simultaneous Determination of Linear Alkylbenzenesulfonates, Alkylphenol Polyethoxylates, and Nonylphenol by High - Performance Liquid Chromatography [J]. *Analytical Chemistry*, 1987, 59 (13): 1709 - 1715.
- [7] 张奎文, 叶赛, 那广水, 等. 高效液相色谱 - 串联质谱法测定环境水体中双酚 A、辛基酚、壬基酚 [J]. *分析实验室*, 2008, 27 (8): 62 - 66.
- [8] Balinova A. Strategies for chromatographic analysis of pesticide residues in water [J]. *Journal of Chromatography A*, 1996, 754 (1 - 2): 125 - 135.
- [9] Basheer C, Lee H K. Analysis of endocrine disrupting alkylphenols, chlorophenols and bisphenol - A using hollow fiber - protected liquid - phase microextraction coupled with injection port - derivatization gas chromatography - mass spectrometry [J]. *Journal of Chromatography A*, 2004, 1057 (1 - 2): 163 - 169.
- [10] Chang C C, Huang S D. Determination of the steroid hormone levels in water samples by dispersive liquid - liquid microextraction with solidification of a floating organic drop followed by high - performance liquid chromatography [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2010, 662 (1): 39 - 43.
- [11] Li H X, Jiang Y, Liu Y. Enrichment and Determination of Trace Estradiol in Environmental Water Samples by Hollow - Fiber Liquid - Phase Microextraction Prior to HPLC [J]. *Journal of Chromatographic Science*, 2011, 49 (9): 676 - 682.
- [12] Pedrouzo M, Borrull F, Pocurull E, et al. Estrogens and their conjugates: Determination in water samples by solid - phase extraction and liquid chromatography - tandem mass spectrometry [J]. *Talanta*, 2009, 78: 1327 - 1331.
- [13] Gonzalez N S, Grana E C, Garou I T, et al. Blank and sample handling troubleshooting in ultratrace analysis of alkylphenols and bisphenol A by liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. *Talanta*, 2012, 101: 413 - 419.
- [14] 孟凡生, 王业耀, 陈晶, 等. 我国水环境有机物分析前处理技术 [J]. *环境监测管理与技术*, 2010, 22 (4): 15 - 18.
- [15] 翟建. 固相微萃取技术及其在环境分析中的应用 [J]. *广州化工*, 2012, 40 (7): 38 - 40.
- [16] Wei Y, Zhao L X, Feng Q Z, et al. Simultaneous determination of ten estrogens and their metabolites in waters using improved two - step solid - phase extraction followed by liquid chromatography - mass spectrometry [J]. *Chromatographia*, 2009, 69 (7 - 8): 621 - 628.
- [17] Chiu T Y, Paterakis N, Boobis A R, et al. The significance of sample mass in the analysis of steroid estrogens in sewage sludges and the derivation of partition coefficients in wastewaters [J]. *Journal of Chromatography A*, 2009, 1216 (24): 4923 - 4926.
- [18] 黄斌, 刘晶靓, 高建培, 等. 水环境中类固醇类内分泌干扰物分析方法研究进展 [J]. *环境科学导刊*, 2008, 27 (5): 6 - 9.
- [19] 马晓雁, 高乃云, 李青松, 等. 黄浦江原水及水处理过程中内分泌干扰物状况调查 [J]. *中国给水排水*, 2006, 22 (19): 1 - 4.
- [20] Wen Y, Zhou B S, Xu Y, et al. Analysis of estrogens in environmental waters using polymer monolith in - polyether ether ketone tube solid - phase microextraction combined with high - performance liquid chromatography [J]. *Journal of Chromatography A*, 2006, 1133 (1 - 2): 21 - 28.
- [21] 孙银, 张伟亚, 邢钧, 等. 羧基化单壁碳纳米管涂层同时测定纯净水中的烷基酚和双酚 A [J]. 2011, 39 (9): 1432 - 1436.
- [22] 赵铤铤, 王欣泽, 鲁佳铭, 等. 固相微萃取 - 气相色谱法测定生活污水中壬基酚 [J]. *环境监测管理与技术*, 2009, 21 (5): 39 - 41.
- [23] 刘艳, 黎明, 黄卫. 气相色谱法测定水环境中有机物几种前处理技术探讨 [J]. *湖南理工学院学报*, 2011, 24 (2): 91 - 94.
- [24] Zhang H M, Zhang M K, Gu G P. Residues of tetracyclines in livestock and poultry manures and agricultural soils from north Zhejiang province [J]. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 2008, 24 (3): 69 - 73.
- [25] 司秀荣, 徐东耀. 环境内分泌干扰物前处理方法研究新进展 [J]. *环境科学与管理*, 2011, 36 (8): 60 - 64.
- [26] 林福华, 邱宁宁, 黄晓佳, 等. 搅拌棒固相萃取与液相色谱联用测定水样品中烷基酚类污染物 [J]. *分析化学*, 2010, 38 (1): 67 - 71.
- [27] Benjamin L L T, Hawker D W, Müller J F, et al. Stir bar sorptive extraction and trace analysis of selected endocrine disruptors in water, biosolids and sludge samples by thermal desorption with gas chromatography - mass spectrometry [J]. *Water Research*, 2008, 42 (1/2): 404 - 412.
- [28] 黄会, 宫向红, 孙珊, 等. 烷基酚类化合物和双酚 A 检测方法研究进展 [J]. *中国渔业质量与标准*, 2011, 1 (3): 62 - 67.

- [29] 赵保成, 王艳玲, 孙明山, 等. 加速溶剂萃取技术在检测分析中的应用 [J]. 农业与技术, 2009, 29 (6): 85 - 87.
- [30] 沈钢, 余刚, 蔡振霄, 等. 污水和污泥中两类酚类内分泌干扰物的分析方法 [J]. 科学通报, 2005, 50 (17): 1845 - 1851.
- [31] 吴唯, 史江红, 陈庆彩, 等. 沉积物中雌激素及壬基酚、辛基酚、双酚 A 的测定 [J]. 环境科学, 2013, 34 (2): 724 - 731.
- [32] Gabet - Giraud V, Miegé C, Herbreteau B, et al. Development and validation of an analytical method by LC - MS/MS for the quantification of estrogens in sewage sludge [J]. Analytical and bioanalytical chemistry, 2010, 396 (13): 1841 - 1851.
- [33] McClellan K, Halden R U. Pharmaceuticals and personal care products in archived U. S. biosolids from the 2001 EPA national sewage sludge survey [J]. Water Research, 2010, 44 (8): 658 - 668.
- [34] Li H Z, Pordesimo L, Weiss J. High intensity ultrasound - assisted extraction of oil from soybeans [J]. Food Research International, 2004, 37 (7): 731 - 738.
- [35] 袁道强, 王丹丹. 超声波法提取小麦胚芽蛋白的研究 [J]. 食品研究与开发, 2007, 28 (3): 1 - 4.
- [36] 王广军. 环境激素检测方法研究进展 [J]. 郑州师范教育, 2012, 1 (4): 10 - 15.
- [37] Li W, Ying G G, Zhao J L, et al. Assessing estrogenic activity in surface water and sediment of the Liao River system in north-east China using combined chemical and biological tools [J]. Environmental Pollution, 2011, 159 (1): 148 - 156.
- [38] Yu Y, Wu L. Analysis of endocrine disrupting compounds, pharmaceuticals and personal care Products in sewage sludge by gas chromatography - mass spectrometry [J]. Talanta, 2012, 89: 258 - 263.
- [39] Trinh T, Harden N B, Coleman H M, et al. Simultaneous determination of estrogenic and androgenic hormones in water by isotope dilution gas chromatography - tandem mass spectrometry [J]. Journal of Chromatography A, 2011, 1218 (12): 1668 - 1676.
- [40] 刘韧. 固相萃取毛细管气相色谱法测定水中雌激素 [J]. 现代预防医学, 2008, 35 (23): 4657 - 4660.
- [41] Vallejo A, Olivares M, Prieto A, et al. Optimization of large volume injection - programmable temperature vaporization - gas chromatography - mass spectrometry analysis for the determination of estrogenic compounds in environmental samples [J]. Journal of Chromatography A, 2010, 1217 (52): 8327 - 8333.
- [42] 黄斌, 潘学军, 万幸, 等. 固相萃取 - 衍生化 - 气相色谱/质谱测定水中类固醇类环境内分泌干扰物 [J]. 分析化学研究报告, 2011, 39 (4): 449 - 454.
- [43] 张宏, 毛炯, 孙成均, 等. 气相色谱 - 质谱法测定尿及河底泥中的环境雌激素 [J]. 色谱, 2003, 21 (5): 451 - 455.
- [44] 金士威, 徐盈, 惠阳, 等. 污水中 8 种雌激素化合物的定量测定 [J]. 中国给水排水, 2005, 21 (12): 94 - 97.
- [45] 余方, 潘学军, 王彬, 等. 固相萃取 - 羟基衍生化 - 气相色谱/质谱联用测定滇池水体中酚类内分泌干扰物 [J]. 环境化学, 2010, 29 (4): 744 - 748.
- [46] Kelly C. Analysis of steroids in environmental water samples using solid - phase extraction and ion - trap gas chromatography - mass spectrometry and gas chromatography - tandem mass spectrometry [J]. Journal of Chromatography A, 2000, 872 (1 - 2): 309 - 314.
- [47] Zhang H C, Yu X J, Xu T, et al. MCX based solid phase extraction combined with liquid chromatography tandem mass spectrometry for the simultaneous determination of 31 endocrine - disrupting compounds in surface water of Shanghai [J]. Journal of Chromatography B, 2011, 879: 2998 - 3004.
- [48] Gonzalez N S, Carou I T, Lorenzo S M, et al. Membrane assisted solvent extraction coupled with liquid chromatography tandem mass spectrometry applied to the analysis of alkylphenols in water samples [J]. Journal of Chromatography A, 2013, 1281: 46 - 53.
- [49] Hu X, Shi W, Cao F, et al. Bioanalytical and instrumental analysis of estrogenic activities in drinking water sources from Yangtze River Delta [J]. Chemosphere, 2013, 90 (7): 2123 - 2128.
- [50] Zhong Q, Hu Y, Hu Y, et al. Dynamic liquid - liquid - solid microextraction based on molecularly imprinted polymer filaments on - line coupling to high performance liquid chromatography for direct analysis of estrogens in complex samples [J]. Journal of Chromatography A, 2012, 1241: 12 - 30.
- [51] 曹磊, 赵洁丽. 超高液相色谱 (UPLCTM) 的优点及其在环境监测领域的应用 [J]. 环境科学与管理, 2009, 34 (9): 124 - 127.
- [52] 朱杰民, 吴西梅, 罗振奎, 等. 高效液相色谱法测定自来水及供水塑料管材浸泡液中的烷基酚类化合物 [J]. 中国卫生检验杂志, 2008, 18 (12): 2457 - 2458.
- [53] Matejcek D. Multi heart - cutting two - dimensional liquid chromatography - atmospheric pressure photoionization - tandem mass spectrometry method for the determination of endocrine disrupting compounds in water [J]. Journal of Chromatography A, 2012, 1231: 52 - 58.
- [54] Matejcek D. On - line two - dimensional liquid chromatography - tandem mass spectrometric determination of estrogens in sediments [J]. Journal of Chromatography A, 2011, 1218 (16): 2292 - 2300.
- [55] Chen W L, Wang G S, Gwo J C, et al. Ultra - high performance liquid chromatography/tandem mass spectrometry determination of feminizing chemicals in river water, sediment and tissue pretreated using disk - type solid - phase extraction and matrix solid - phase dispersion [J]. Talanta, 2012, 89: 237 - 245.
- [56] 谭丽超, 葛峰, 单正军, 等. 超高效液相色谱 - 串联质谱法测定污水处理厂水样中的雌激素 [J]. 生态与农村环境学报, 2011, 27 (5): 86 - 92.