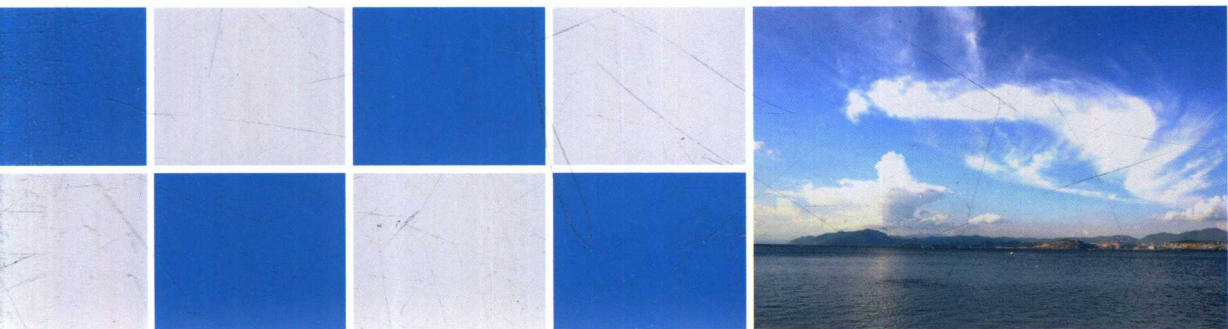


DIANCHI HUANJING NEIFENMI GANRAOWU
HUANJING XINGWEI JI SHENGWU XIAOYING



滇池环境内分泌干扰物 环境行为及生物效应

潘学军 黄 斌 / 著

中国环境出版集团

滇池环境内分泌干扰物环境行为 及生物效应

潘学军 黄 斌 著

中国环境出版集团·北京

图书在版编目 (CIP) 数据

滇池环境内分泌干扰物环境行为及生物效应/潘学军, 黄斌著.
—北京: 中国环境出版集团, 2015.12

ISBN 978-7-5111-2650-4

I. ①滇… II. ①潘… ②黄… III. ①滇池—水环境—环境影响—内分泌系统—研究 IV. ①X143②Q45

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2015) 第 309136 号

出版人 武德凯
责任编辑 黄颖
责任校对 尹芳
封面设计 宋瑞

出版发行 中国环境出版集团
(100062 北京市东城区广渠门内大街 16 号)
网 址: <http://www.cesp.com.cn>
电子邮箱: bjgl@cesp.com.cn
联系电话: 010-67112765 (编辑管理部)
010-67175507 (环境科学分社)
发行热线: 010-67125803, 010-67113405 (传真)

印 刷 北京中科印刷有限公司
经 销 各地新华书店
版 次 2018 年 4 月第 1 版
印 次 2018 年 4 月第 1 次印刷
开 本 787×1092 1/16
印 张 26
字 数 570 千字
定 价 68.00 元

【版权所有。未经许可, 请勿翻印、转载, 违者必究。】
如有缺页、破损、倒装等印装质量问题, 请寄回本社更换

《环保公益性行业科研专项经费项目系列丛书》

编委会

顾 问：黄润秋

组 长：邹首民

副组长：王开宇

成 员：禹 军 陈 胜 刘海波

总 序

目前，全球性和区域性环境问题不断加剧，已经成为限制各国经济社会发展的主要因素，解决环境问题的需求十分迫切。环境问题也是我国经济社会发展面临的困难之一，特别是在我国快速工业化、城镇化进程中，这个问题变得更加突出。党中央、国务院高度重视环境保护工作，积极推动我国生态文明建设进程。党的十八大以来，按照“五位一体”总体布局、“四个全面”战略布局以及“五大发展”理念，党中央、国务院把生态文明建设和环境保护摆在更加重要的战略地位，先后出台了《环境保护法》《关于加快推进生态文明建设的意见》《生态文明体制改革总体方案》《大气污染防治行动计划》《水污染防治行动计划》及《土壤污染防治行动计划》等一批法律法规和政策文件，我国环境治理力度前所未有，环境保护工作和生态文明建设的进程明显加快，环境质量有所改善。

在党中央、国务院的坚强领导下，环境问题全社会共治的局面正在逐步形成，环境管理正在走向系统化、科学化、法治化、精细化和信息化。科技是解决环境问题的利器，科技创新和科技进步是提升环境管理系统化、科学化、法治化、精细化和信息化的基础，必须加快建立持续改善环境质量的科技支撑体系，加快建立科学有效防控人群健康和环境风险的科技基础体系，建立开拓进取、充满活力的环保科技创新体系。

“十一五”以来，中央财政加大对环保科技的投入，先后启动实施水体污染控制与治理科技重大专项、清洁空气研究计划、蓝天科技工程专项等专项，同时设立了环保公益性行业科研专项。根据财政部、科技部的总体部署，环保公益性行业科

研专项紧密围绕《国家中长期科学和技术发展规划纲要（2006—2020年）》《国家创新驱动发展战略纲要》《国家科技创新规划》和《国家环境保护科技发展规划》，立足环境管理中的科技需求，积极开展应急性、培育性、基础性科学研究。“十一五”以来，环境保护部组织实施了公益性行业科研专项项目479项，涉及大气、水、生态、土壤、固废、化学品、核与辐射等领域，共有包括中央级科研院所、高等院校、地方环保科研单位和企业等几百家单位参与，逐步形成了优势互补、团结协作、良性竞争、共同发展的环保科技“统一战线”。目前，专项取得了重要研究成果，已验收的项目中，共提交各类标准、技术规范1232项，各类政策建议与咨询报告592项，授权专利626项，出版专著367余部，专项研究成果在各级环保部门中得到较好的应用，为解决我国环境问题和提升环境管理水平提供了重要的科技支撑。

为广泛共享环保公益性行业科研专项项目研究成果，及时总结项目组织管理经验，环境保护部科技标准司组织出版环保公益性行业科研专项经费系列丛书。该丛书汇集了一批专项研究的代表性成果，具有较强的学术性和实用性，可以说是环境领域不可多得资料文献。丛书的组织出版，在科技管理上也是一次很好的尝试，我们希望通过这一尝试，能够进一步活跃环保科技的学术氛围，促进科技成果的转化与应用，不断提高环境治理现代化水平，为持续改善我国环境质量提供强有力的科技支撑。

中华人民共和国环境保护部副部长

黄润秋

序

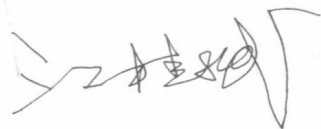
环境内分泌干扰物（Endocrine Disrupting Chemicals, EDCs）作为一类特殊的环境污染物，长期暴露能产生严重的生殖毒性和健康效应，是全球性重大环境污染问题。研究发现，EDCs 能够干扰人体和动物体内激素，导致性别异化、行为失常、引起物种退化等严重后果，对生态环境的可持续发展与人类的生存繁衍形成巨大威胁。环境内分泌干扰物在复杂环境介质中的分析技术、污染特征、环境风险和生物效应等，是环境科学界关注的关键科学问题。自 20 世纪 90 年代开始，许多发达国家和地区就开始了 EDCs 的研究并将其视为优先研究对象，欧盟、美国、日本、经济合作与发展组织（OECD）以及世界野生动物基金会（WWF）等政府和组织都相继发表专题报告，对环境中 EDCs 的污染现状、环境危害、作用机制以及风险评估和管理等方面的工作进行了总结，提出研究和控制 EDCs 的战略计划和实施方案，探讨当前在科学研究和管理政策等方面存在的不足及其研究发展的方向。

相对发达国家，我国在 EDCs 领域的研究起步较晚，但是随着政府和学术界关注程度的持续加大，正逐步缩小与国外的差距。2000 年，我国将 EDCs 污染现状以及对健康影响的研究列为《可持续发展科技纲要（2001—2010 年）》的重点研究领域。2001 年 12 月，“环境内分泌干扰物的筛选与控制技术（2001AA640610）”的国家 863 项目获得批准立项，此后获得多期连续滚动支持。《国家环境科技发展“十五”计划纲要》将环境内分泌干扰物以及持久性有机污染物的安全与控制方法研究列为了“十五”期间环境科技工作重点，旨在建立相应的监测方法及实验方法，研究其环境安全性的科学评价指标体系，提出针对优先污染物的控制对策和技术措施。《国家环境保护“十一五”科技发展规划》中指出，新型污染物质和持久性有机污染物（如环境内分泌干扰物）的危害逐步显现是当前的环境形势与特点之一。

建立此类污染物的识别指标和检测方法,探查其在我国典型地区的污染现状、特征及分布规律,开展环境介质中迁移、转化和归宿研究是国家环境保护“十一五”科技发展规划中重点研究的内容之一。在此背景下,国内重点水域(如长江、黄河、珠江、辽河、太湖和松花江等)的水体、沉积物及野生鱼类中典型 EDCs 污染特征和富集水平的研究已逐步开展起来。

鉴于滇池流域 EDCs 研究的滞后性和紧迫性,本书在建立完善的复杂环境样品中类固醇类和酚类 EDCs 痕量分析方法的基础上,系统总结了滇池沉积物—水界面和柱状剖面沉积物中典型 EDCs 的污染特征;考察了滇池野生鱼类中类固醇类和酚类 EDCs 的污染水平和生物富集规律,将滇池网式放养、城市污水处理厂出水网箱暴露和实验室长期低剂量暴露三种模式相结合,阐明了滇池特有的经济鱼类高背鲫鱼中两类 EDCs 的生物富集和毒性效应,从个体、组织和分子水平阐明了典型 EDCs 对高背鲫鱼的潜在生长发育毒性,综合评估了滇池流域 EDCs 的生物效应和环境风险。

本书是在总结《环保公益性行业科研专项》(200809136)研究成果的基础上完成。在区域性典型 EDCs 的污染特征和毒理学相关研究领域开展的工作,为滇池流域典型 EDCs 环境污染现状和生态风险监控提供了第一手资料。本书可供其他科研工作者了解我国滇池有机污染的研究进展提供参阅资料,为滇池有机污染及环境内分泌干扰物的治理提供一定数据,也可为政府部门制定控制政策提供参考。



中国科学院生态环境研究中心

2017年12月

前言

环境内分泌干扰物（EDCs）因其对野生动物、人类健康及生态环境安全带来的危害而受到全世界的普遍关注，因此成为环境科学和生态毒理学研究的重点和热点之一。昆明市是云南省社会、经济的中心，滇池作为昆明市城市污水的受纳水体，EDCs的研究一直处于空白。本书以类固醇类、烷基酚类、多氯联苯和多环芳烃等典型EDCs为切入点，在建立并优化复杂环境介质中EDCs痕量分析方法的基础上，首次系统研究了滇池流域典型EDCs的污染特征和生物效应。

重点解决了类固醇类和烷基酚类EDCs羟基—酮基同步衍生化（烯醇化—硅烷化）的核心技术难题，针对不同类型的样品，发展了一系列前处理手段，并结合气相色谱—质谱联用技术建立并优化了水、沉积物和生物样品中8种类固醇类和6种烷基酚类EDCs的痕量分析方法，为国内外其他水域中两类EDCs的研究提供了技术支持。系统揭示了滇池水和沉积物中典型EDCs的污染特征，并探讨了其环境来源和归宿；解析了滇池8根柱状沉积物中的EDCs污染特征，追溯了其在该流域的污染历史；系统研究了滇池流域城市污水处理厂对典型EDCs的去除效果，并综合评估了出水和剩余污泥排放的生态安全性和对滇池水环境的污染负荷；阐明了22条主要环滇池河流中典型EDCs的污染状况，结合污水处理厂出水，对盘龙江松华坝水库以下河段进行了全程分析，探究了其在盘龙江中的迁移行为。

系统研究了滇池野生鱼类中类固醇类和酚类EDCs的污染水平、组织分布和生物富集规律；将滇池网式放养、城市污水处理厂出水网箱暴露和实验室长期低剂量暴露三种模式相结合，阐明了滇池特有的经济鱼类高背鲫鱼中类固醇类和烷基酚类EDCs的生物富集和毒性效应，获得不同环境下生物效应指示终点的变化及其规律，从个体、组织和分子水平阐明了两类典型EDCs对高背鲫鱼的潜在生长发育毒

性和长期慢性毒性机理；将环境分析化学与污染物暴露引起的生物效应相结合，将滇池特有的高背鲫鱼作为大型模式动物引入到 EDCs 毒性效应研究中，具有明显的地域特色和创新性，在国内外研究中尚属首次；阐明了暴露鱼类重要基因表达及自身激素的合成、分泌与鱼类生长发育的关系，建立了剂量—生物效应关系，综合评估了滇池流域 EDCs 的生物效应和环境风险，研究成果填补了滇池流域 EDCs 研究的空白，为滇池 EDCs 的治理提供了理论基础和科学依据，具有明显的理论意义、社会环境意义和潜在应用价值。

本书在环保公益性行业科研专项（200809136）的资助下完成，项目主持单位为昆明理工大学，协作单位为昆明市环境监测中心。参加研究工作的有黄斌、刘晶靓、王彬、赵世民、余方、尚小宴、方锴、万幸、王仁敏、林婵、王道玮、金伟、刘华英、丁怡然、杨小霞、李晓曼、孙雯雯和陈蓉等，任东、胥志祥、何欢和熊丹在校稿过程中给予了帮助。

由于作者水平有限，错误和不足之处在所难免，恳请读者朋友们批评指正！

目 录

第 1 章 复杂环境介质中类固醇激素和烷基酚的分析方法研究.....	1
1.1 类固醇激素和烷基酚简述.....	1
1.2 分析方法研究进展.....	5
1.3 实验材料与方法.....	30
1.4 羟基衍生生化研究.....	42
1.5 羟基、酮基同步衍生生化研究.....	84
1.6 分析检测方法研究.....	95
1.7 结论.....	112
参考文献.....	113
第 2 章 滇池流域类固醇激素和烷基酚污染特征的研究.....	132
2.1 城市污水处理厂中类固醇激素和烷基酚研究.....	132
2.2 环滇池河流中类固醇雌激素和烷基酚污染特征的研究.....	149
2.3 滇池水体中类固醇雌激素和烷基酚污染特征的研究.....	172
参考文献.....	201
第 3 章 滇池鱼类类固醇激素和烷基酚生物富集和毒性效应的研究.....	212
3.1 研究内容与意义.....	212
3.2 国内外研究进展.....	215
3.3 滇池野外调查研究.....	225
3.4 滇池网式放养研究.....	234
3.5 城市污水处理厂出水暴露的研究.....	240
3.6 实验室长期低剂量暴露的研究.....	249
3.7 结论.....	268
参考文献.....	270

第 4 章 滇池沉积物中多氯联苯、多环芳烃及重金属的污染特征研究.....	285
4.1 绪论.....	285
4.2 文献综述.....	287
4.3 多氯联苯和多环芳烃分析方法的建立.....	306
4.4 研究区域及实验部分.....	315
4.5 滇池沉积物中多氯联苯污染特征的研究.....	318
4.6 滇池沉积物中多环芳烃污染特征的研究.....	335
4.7 滇池沉积物中重金属污染特征的研究.....	356
4.8 结论.....	378
参考文献.....	381
附录 缩略词表.....	398

第 1 章 复杂环境介质中类固醇激素和烷基酚的分析方法研究

1.1 类固醇激素和烷基酚简述

1.1.1 环境内分泌干扰物

环境内分泌干扰物 (Endocrine Disrupting Chemicals, EDCs) 是指由于介入生物体内荷尔蒙的合成、分泌、输送、结合、反应和代谢, 从而影响生物体的正常性维持, 危害生殖、发育或行为的外源性物质^[1], 又称环境激素。这些污染物具有毒性持久性、危害潜伏性和生物累积性等特性, 可通过食物链富集并逐级放大, 经直接或间接途径进入人体并造成健康危害^[2]。大量野外研究发现^[3], 在鱼类、两栖类、鸟类和哺乳动物中都发现了与 EDCs 效应直接相关的生物损害, 如生殖紊乱、性器官变形、性逆转和雌性化等。EDCs 的内分泌干扰作用也与人类的许多疾病相关, 如繁殖率下降、肥胖、心脏病、糖尿病、免疫功能下降、肿瘤及神经缺陷等^[4]。EDCs 因其对野生动物、人类健康及生态环境带来的危害而受到全世界的普遍关注, 并因此成为环境科学和生态毒理学研究的重点和热点问题之一。

环境中的许多化学物质具有内分泌干扰作用, 这些化合物性质差异极大, 既有持久性有机污染物 (Persistent Organic Pollutants, POPs) 如多氯联苯、二噁英和有机氯农药等, 又有动物及人类排泄的类固醇激素、生育控制药物、洗涤剂降解产物 (如烷基酚等)、天然植物激素、极性除草剂、杀虫剂以及微生物毒素等。其中, 关注度较高的有类固醇激素和烷基酚, 它们都具有极为显著的内分泌干扰效应, 在环境中以极低浓度 (1 ng/L) 就能影响生物体的生殖、发育或行为。

1.1.2 类固醇激素

类固醇激素 (Steroid Hormones, SHs) 是一类脂溶性生物活性物质, 其结构的基本核是由三个六元环及一个五元环并合生成的环戊烷多氢菲, 即类固醇环^[6]。类固醇激素主要包括天然雌激素, 如雌酮 (Estrone, E1)、17 β -雌二醇 (17 β -Estradiol, E2) 和雌三醇 (Estrinol,

E3); 人工合成的用于口服避孕药物的雌激素, 如 17 α -乙炔基雌二醇(17 α -ethynylestradiol, EE2); 孕激素, 如孕酮(Progesterone, PROG); 以及雄激素, 如雄烯二酮(Androstenedione, AND)、睾丸激素(Testosterone, TEST)和二氢睾酮(Dihydrotestosterone, DIHYDRO)等。这类物质化学结构非常相似, 主要差别在于 C-3、C-16 和 C-17 位置上的基团种类和空间化学结构的不同(图 1-1)。

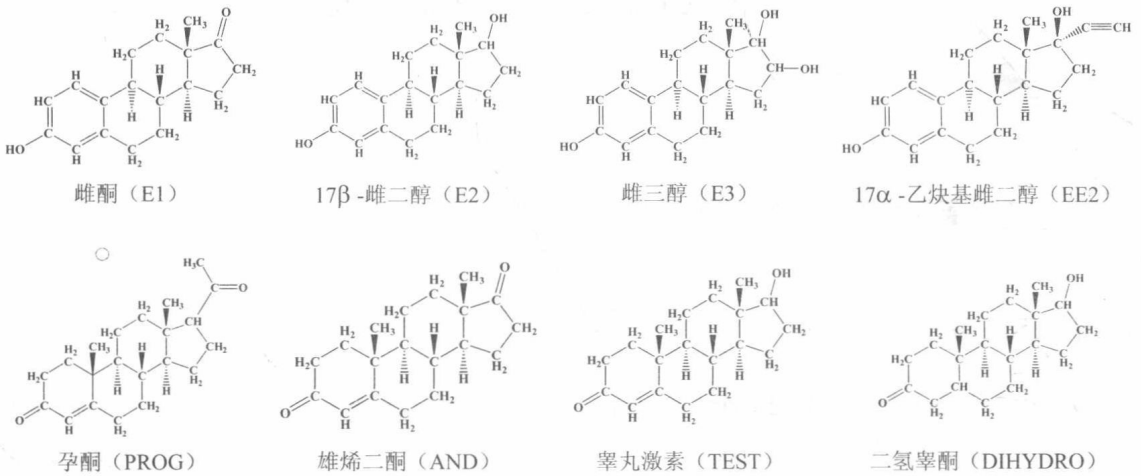


图 1-1 类固醇激素的化学结构

类固醇激素对于生物体代谢、生长、发育和繁殖等生理活动起着重要的调控作用, 释放到环境后, 就作为内分泌干扰物存在, 一旦再次到达生物体内, 就会扰乱和破坏原有的激素平衡, 产生高于其他 EDCs 3 个数量级以上的内分泌干扰效应^[7-12]。如果将 E2 的雌激素活性定义为 100, E1、E3 和 EE2 的雌激素活性分别为 2.54、17.6 和 246, 而外源性的化学污染物双酚 A (Bisphenol A, BPA) 和壬基酚 (4-Nonylphenol, 4-NP) 的雌激素活性仅为 0.66 和 0.32^[13-15]。高效的生物活性使得类固醇激素在极低环境浓度下 (0.1 ng/L) 也会对生态系统产生严重危害。大量研究证实^[16-36], 生活在受类固醇激素污染的水体中的水生动物已出现不同程度的生理异常。此外, 类固醇激素还会导致陆地生物生殖异常, 近年来有关哺乳动物、爬行动物、鸟类雌性化的报道越来越多^[37-50]。

虽然近年来人们对于类固醇激素的关注主要聚焦在雌激素上, 但已有研究报道, 含有雄激素活性的污水处理厂出水对水生生物具有内分泌干扰作用。在瑞典和美国的纸浆厂废水排放口下游发现有雌鱼雄性化; 其他一些研究也报道, 某些雄激素和孕激素能够引起相当一些鱼类的生殖生理学和行为学的变化; 另外有研究发现, 当单独低剂量对鱼类进行实验室雄激素或雌激素暴露时不会引起鱼类的行为及其他生物学指标的变化, 但将相同剂量的雄激素和孕激素混合暴露时鱼类会出现明显的内分泌紊乱现象^[51]。

环境中的类固醇激素主要来源于人类和动物的排泄。睾丸及肾上腺会分泌雄激素, 卵巢及子宫会分泌孕激素。E1、E2 和 E3 主要由卵巢合成分泌, 此外, 睾丸、脑、下丘脑、

脂肪组织以及胎盘等器官或组织也能少量分泌,因此,雌性和雄性动物体内都会存在一定比例的雌激素^[13]。EE2 由人工合成,作为药物服用于生物体。人类和动物排泄的类固醇激素有 95%是以结合态形式通过尿液排出,排泄量因性别、生理期、发育期的不同而存在较大差异,每天排出的雄激素的量是雌激素的几十到几百倍。类固醇激素在生物体中通常以自由态形式发挥其生物作用,具有较强的脂溶性,由于肝脏的分解代谢作用,C-3 或/和 C-17 位上羟基被替换,转变为硫酸盐(Sulfate)、葡糖苷酸(Glucuronide)、硫酸盐-葡糖苷酸(Sulfoglucuronide)形式的结合态类固醇激素,如 E1-sulfate、E1- β -D-glucuronide、E2 3-sulfate 和 E2 3- β -D-glucuronide 等^[52]。形态的转变虽然降低了类固醇激素的活性,但是增加了溶解性,使其容易由尿液排出体外,而另一部分非结合态或自由态的类固醇激素则通过粪便排出。这些结合态激素一旦排到体外,就会被环境中的微生物降解,重新回到具有较强激素活性的自由态^[53]。

近年来,天然提取的和人工合成的类固醇激素广泛运用于人类辅助治疗和动物养殖业上,如 EE2 用于合成避孕药,雄烯二酮被非法用做动物生长促进剂,孕酮被临床用于治疗先兆流产和习惯性流产、经前期紧张综合征、无排卵型功血和无排卵型闭经,以及与雌激素联合使用治疗更年期综合征等^[54]。这些天然分泌和人工合成的类固醇激素以共轭化合物、自由态和代谢物的形式随人类及动物的尿液排出,并且绝大多数在污水处理厂中不能被完全去除,最终排入天然水体,危害水生生物并通过食物链富集作用影响人类健康^[55]。因此,污水处理厂对控制类固醇激素进入地表水环境起着至关重要的作用。

1.1.3 烷基酚

烷基酚(Alkylphenols, APs)属于外源性雌激素,是一类芳香族羟基化合物,其羟基与苯环或直链上的碳相连,根据羟基数目的多少又可分为一元酚,二元酚和多元酚,这类物质进入环境后易在生物体内积累和放大,干扰机体内分泌系统的正常功能^[56, 57]。环境中最具代表性的烷基酚主要有壬基酚(4-Nonylphenol, 4-NP)、辛基酚(4-*t*-Octylphenol, 4-*t*-OP)、双酚 A(Bisphenol A, BPA)、枯烯基酚(4-Cumylphenol, 4-CP)、壬基酚单氧乙烯醚(Nonylphenol-mono-ethoxylate, NP1EO)和壬基酚二氧乙烯醚(Nonylphenol-di-ethoxylate, NP2EO),它们是塑料添加剂和非离子表面活性剂的主要成分。其中, NP2EO、NP1EO、4-NP、4-*t*-OP 和 4-CP 属于一元酚, BPA 属于二元酚,其结构如图 1-2 所示。这类物质与类固醇激素相比,产生内分泌干扰效应的能力较弱,但由于使用量大,同时难以被生物降解,在环境中可以出现较高的累积浓度,因此其危害也不容忽视。研究证实^[58, 59],生活在受烷基酚严重污染水体中的鱼类已出现不同程度的生理异常现象。此外,烷基酚可通过食物链的放大作用,最终导致如两栖类、鸟类、爬行动物和哺乳动物等陆生生物生殖异常^[60]。

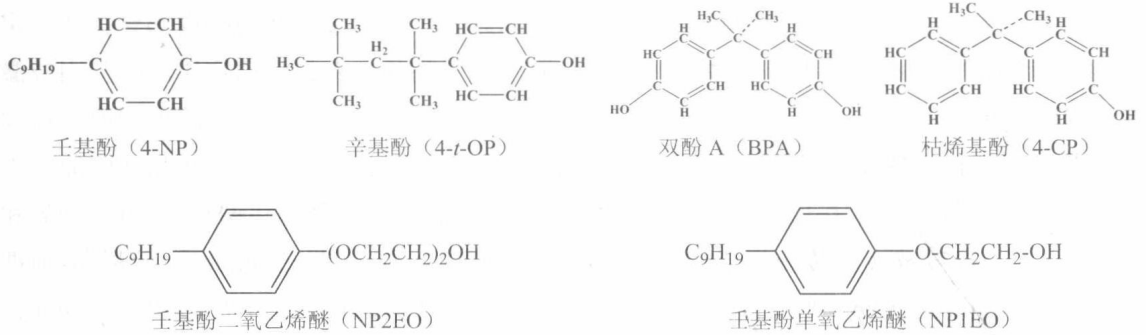


图 1-2 烷基酚的化学结构

烷基酚聚氧乙烯醚 (Alkylphenols polyethoxylates, APnEOs) 是第二大非离子表面活性剂, 广泛应用于造纸厂制浆, 纺织厂洗涤、脱浆, 塑料加工等生产过程, 日常生活中则主要用于表面清洁剂。APnEOs 的使用高峰期在 20 世纪 90 年代, 全球使用量达到 220 万 t~250 万 t/a, 其中美国使用量高达 170 万 t/a, 中国年使用量多达 10 万 t, 而其年产量约 5 万 t。在 APnEOs 中, 应用最为广泛的是壬基酚聚氧乙烯醚 (Nonylphenols polyethoxylates, NPnEOs), 其产量约占 80%, 而辛基酚聚氧乙烯醚 (Octylphenols polyethoxylates, OPnEOs) 的产量约占 15%。NP2EO、NP1EO 和 4-NP 是 NPnEOs 的主要降解产物, 4-*t*-OP 是 OPnEOs 的降解产物。与母体化合物相比, 这些代谢产物在环境中比较稳定, 且呈现出较强的毒性和生物累积性^[61]。20 世纪末, NP2EO、NP1EO、4-NP 和 4-*t*-OP 的内分泌干扰作用引起了全世界的注意。英国、瑞士、丹麦等国家相继禁止在化妆品、香皂和洗涤剂中使用 APnEOs。我国也在 1997 年禁止在洗衣粉行业中使用 APnEOs, 但由于烷基酚和 APnEOs 具有低成本、高表面活性等特征, 仍然应用于传统工业中。BPA 在塑料工业中用于制造环氧树脂、聚碳酸酯、丁氧基酚醛树脂、苯氧树脂、改性酚醛树脂等; 在有机工业中用于制造刹车油的抗氧化剂、聚氯乙烯树脂和氧代醇及其酯类的稳定剂和增塑剂; 在橡胶工业中用于制造橡胶防老化剂; 在农药工业中用于制造杀菌剂; 在涂料工业中用于制造油墨、油漆的抗氧化剂等。由于 BPA 的广泛应用, 特别是在塑料工业中的应用, 导致其生产量不断增加。据统计, 全球每年 BPA 产量为 270 万 t, 我国消耗量超过 40 万 t。4-CP 在结构上仅比 BPA 少一个羟基, 在工业上有很大的应用潜质。4-CP 可作为表面活性剂和树脂的原料, 也可用作杀菌剂、防霉剂等。另外, 它还还可用作环氧树脂的分子量调节剂、增量剂、增塑剂、稳定剂等。4-CP 由于自身的特性, 具有类似 BPA 的内分泌干扰特性, 在环境中的危害不容忽视^[62-64]。

随着经济的迅速发展、城市化进程的加快和人口的激增, 使得烷基酚的排放量日益增多。工业生产和人们日常生活产生的烷基酚大多由污水管网系统收集后, 进入污水处理厂处理, 未降解的部分则在污泥中累积或随出水排放到天然水体, 而含烷基酚的农田废水则直接汇入地表径流或经土壤渗滤进入地下水。水体中烷基酚的增多, 已经对水生生物, 特别是鱼类的生存和繁衍构成了严重的威胁。

1.2 分析方法研究进展

由于环境中类固醇激素和烷基酚的浓度极低,因此需要建立高灵敏性和特异性的分析方法,才能掌握它们在环境中的化学行为并准确把握其对生物体的危害。复杂环境介质中类固醇激素和烷基酚的分析一般包括样品前处理和仪器检测两个过程。样品前处理有提取、净化、浓缩和衍生化等步骤,可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。分析痕量污染物需要高灵敏度的分析仪器,随着现代科学技术的进步,各种先进的分析仪器和方法在适用性和灵敏度方面都有很大的提高,特别是带有质谱检测器的气相色谱和液相色谱的普及大大推动了类固醇激素和烷基酚的准确分析^[65]。

1.2.1 衍生化技术

气相色谱—质谱联用(Gas chromatography—mass spectrometry, GC—MS)以其良好的检测灵敏度、相对快速的分析速度和较低的运行成本而受到痕量分析工作者的青睐^[66],成为测定各种环境样品中新兴污染物的最主要方法之一。然而,因类固醇激素和烷基酚本身具有弱挥发性和热不稳定性,加之含有羟基、酮基等官能团(EE2、NP2EO、NP1EO、4-NP、4-*t*-OP和4-CP含有一个羟基、BPA和E2含有两个羟基、E3含有三个羟基、PROG和AND含有两个酮基、E1、TEST和DIHYDRO含有一个羟基和一个酮基),极性较大,在GC—MS分析前,需要通过衍生化技术,将其转化为极性较低、更易挥发且热稳定性好的衍生化产物,以提高检测灵敏度和改善色谱峰形,达到痕量分析的要求^[67, 68]。因此,类固醇激素和烷基酚羟基和酮基衍生化技术的发展,成为GC—MS应用于此类物质分析检测的核心技术。

衍生化技术(Derivatization)就是通过化学反应将样品中难以分析检测的目标化合物定量的转化成另一种易于分析检测的化合物,通过后者的分析检测可以对目标化合物进行定性和定量分析^[69]。衍生化技术是样品前处理的重要部分,主要是针对极性较强的环境污染物,它们在进气相色谱分离前,往往需要衍生化。通过衍生化,可以降低待测物的极性,提高挥发性,增加热稳定性,从而提高检测灵敏度和改善色谱峰形^[70]。当然,衍生化方法应用不当,也会带来一些弊端^[70],例如:衍生化有时会损伤色谱柱;某些衍生化试剂需在氮气气流中吹干除去,方法不当会有损失;衍生化反应不完全,会影响灵敏度;衍生化试剂选用不当,有时会使待测物分子量增加过多,接近或超过质谱检测器的质量范围。根据衍生化试剂和衍生化产物的不同,常用的衍生化方法有以下几种^[70]:

①烷基化衍生化:被衍生化的对象主要是羟基,使被衍生化的羟基基团上的氢原子和衍生化试剂中的烷基发生交换,生成含烷基的衍生化产物;

②硅烷化衍生化:硅烷化试剂中的硅烷基和反应物中羟基上的氢发生交换,形成硅烷基衍生化产物;