

# POCIS 采样技术应用于九龙江流域水环境中雌激素的检测

张利鹏<sup>1,2</sup> 王新红<sup>1,2\*</sup> 李永玉<sup>1,2</sup> 吴玉玲<sup>1,2</sup> 张祖麟<sup>3</sup>

(1. 厦门大学近海海洋环境科学国家重点实验室, 厦门 361102; 2. 厦门大学环境与生态学院, 厦门 361102; 3. James Hutton 研究所环境与生物化学科学组, 英国)

**摘要:** 极性有机物一体化采样器(POCIS)作为富集水体中有机物的新型采样技术,可以反映目标物在被测水体中的时间权重浓度,因此在环境监测中是对主动采样方式的重要补充。本研究采用 POCIS 进行了 4 种固醇类雌激素化合物(雌酮、雌二醇、雌三醇及雌炔醇)的富集动力学,以及温度和目标物浓度对 POCIS 富集雌激素影响的实验室模拟研究。结果表明,POCIS 对目标化合物的富集放置时间 7 d 内呈现显著的线性关系( $r^2 \geq 0.9881$ ,  $P < 0.001$ )。温度对目标物在 POCIS 上富集的影响比较显著( $RSD > 12\%$ )。随着温度的升高,目标化合物在 POCIS 上的采样速率减小。而目标物浓度对 POCIS 富集没有显著的影响( $RSD < 5\%$ )。将所建立的 POCIS 采样装置应用于九龙江流域的现场环境中,发现利用 POCIS 估算出的目标物时间权重浓度与主动采样测定的浓度具有显著的相关性( $r^2 = 0.7209$ ,  $P < 0.001$ )。验证了 POCIS 在实际环境中的可应用性。

**关键词:** 雌激素; 被动采样; 极性化合物一体化采样器; 温度; 九龙江

中图分类号: X832; X853 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2014)01-0117-06

## Determination of Estrogenic Compounds in Water of Jiulong River Using Polar Organic Chemical Integrative Sampler

ZHANG Li-peng<sup>1,2</sup>, WANG Xin-hong<sup>1,2</sup>, LI Yong-yu<sup>1,2</sup>, WU Yu-ling<sup>1,2</sup>, ZHANG Zu-lin<sup>3</sup>

(1. State Key Laboratory of Marine Environmental Science, Xiamen University, Xiamen 361102, China; 2. College of the Environment & Ecology, Xiamen University, Xiamen 361102, China; 3. Environmental and Biochemical Sciences Group, The James Hutton Institute, Aberdeen AB15 8QH, UK)

**Abstract:** Polar organic chemical integrative sampler (POCIS) has been recently documented for the detection of polar organic compounds in the environment to achieve a time weighted average concentration. So it is an important complimentary for spot sampling. POCIS was examined for its sampling efficiency for four kinds of estrogenic compounds (EDCs: estrone, 17 $\alpha$ -ethynylestradiol, 17 $\beta$ -estradiol, estriol) in this study. The kinetic studies showed an integrative uptake up to 7 d and the sampling rate decreased as the temperature increased ( $RSD > 12\%$ ). As for different concentrations of target compounds, the sampling rate was not affected by the concentrations ( $RSD < 5\%$ ). After laboratory experiments, an environmental field study was performed in Jiulong River. The results showed that there was a relatively good correlation between the measured and calculated values ( $r^2 = 0.7209$ ,  $P < 0.001$ ). It demonstrated that POCIS can be used in aquatic field systems.

**Key words:** estrogens; passive sampler; polar organic chemical integrative sampler (POCIS); temperature; Jiulong River

随着人口数量增加和畜牧业的发展,排放到环境中的雌激素日益增多,逐渐成为人们关注的焦点。天然雌激素如雌酮、雌二醇、雌三醇和合成雌激素如雌炔醇都是固醇类激素<sup>[1]</sup>。天然雌激素是由人和动物产生,而雌炔醇是避孕药的主要成分,它们都会随生物的排泄物进入环境,从而对人或野生动物的内分泌系统产生干扰<sup>[2-4]</sup>。雌激素大多不易降解<sup>[5]</sup>,可在许多污水处理过程中被保留下来而重新恢复作用<sup>[6]</sup>,从而在环境中大量积累,对人和动物的生存构成潜在威胁。

由于雌激素的生态破坏作用<sup>[7,8]</sup>,建立水体中雌激素的监测研究方法十分必要。水质监测最常用

的方法是现场采样后带回实验室进行富集测定分析。然而传统采样方法受各种因素的限制,对于目标物的检出效率较低,而且其分析结果只能说明水体的瞬间情况,不能用于检测随时间浓度变化较大的污染物<sup>[9,10]</sup>。尽管通过增加采样频率,保证一定周期内的采样次数来进行连续监测,但是这会增加成本,而且在许多情况下很难实现。

收稿日期: 2013-04-13; 修订日期: 2013-06-03

基金项目: 近海海洋环境科学国家重点实验室访问学者基金项目; 海洋公益性行业科研专项(201105013)

作者简介: 张利鹏(1990-),男,硕士研究生,主要研究方向为环境有机污染物的生物地球化学, E-mail: zhangbeifei1990@163.com

\* 通讯联系人, E-mail: xhwang@xmu.edu.cn

被动采样技术可以在不影响被测体系浓度的情况下富集目标物<sup>[11,12]</sup>,因而可以避免传统采样方法的诸多问题,实现对被测体系的连续监测,真实地反映其时间平均浓度<sup>[13]</sup>.极性有机物一体化采样器(polar organic chemical integrative sampler, POCIS)被动采样技术是文献中报道的第一种针对亲水性有机物的被动采样器,已被证明可应用于固醇类激素的监测<sup>[14,15]</sup>.然而 POCIS 在现场环境应用中,环境条件可能对 POCIS 的采样产生影响,需要对其进行校准. Li 等<sup>[16]</sup>研究了 DOM(可溶性有机物)及 pH 对 POCIS 采样的影响, Zhang 等<sup>[17]</sup>研究了盐度及水体流速对 POCIS 采样的影响.本研究在此基础上进一步分析了目标物浓度及温度对 POCIS 采样的影响,并探讨了 POCIS 在福建省九龙江流域现场环境中的应用.

## 1 材料与方法

### 1.1 药品试剂与仪器设备

雌酮(E1)、雌二醇(E2)、雌三醇(E3)、雌炔醇(EE2)(纯度 $\geq 97\%$ ,日本 TCI 公司);乙腈(HPLC 级,美国 Tedia 公司);甲醇(HPLC 级,美国 Tedia 公司);聚醚砜膜(PES,美国 Pall 公司);叠氮化钠( $\text{NaN}_3$ ,厦门科展仪器公司).

Agilent Technologies 6490 液相色谱质谱联用仪; Waters Symmetry-C18 色谱柱(150 mm $\times$ 2.1 mm, 5  $\mu\text{m}$ , USA); Oasis HLB 固相萃取柱(500 mg, 美国 Waters 公司);不锈钢法兰盘和硅胶垫片(均定制于厦门).

### 1.2 POCIS 装置的制作

POCIS 装置由不锈钢法兰盘-吸附剂(Oasis HLB)-膜夹层结构组成.在不锈钢法兰盘上覆上硅胶垫片,将 PES 膜置于垫片上,称取 100 mg 的吸附剂均匀地置于膜中央,将第二片 PES 膜盖上,并依次放上硅胶垫片及法兰盘,最后用螺丝和螺母固定好.制作好后,立即用洁净的铝箔包裹好 POCIS 单元,装入密实袋中封好于  $-20^\circ\text{C}$  保存.

### 1.3 吸附剂对目标物的吸附容量

用 Milli-Q 水配制 1 L 目标物浓度为  $5 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  的溶液,并将溶液以  $10 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  的速度过含有 100 mg 吸附剂的固相萃取柱.然后分别测定过滤后的溶液及吸附剂中目标物的含量,经分析测定发现过滤后的溶液中无目标物检出,吸附剂中目标物的回收率为 94%.

### 1.4 POCIS 实验室动力学研究

室温下,在 1 L 的玻璃烧杯中加入 Milli-Q 水配制 1 L 目标物浓度为  $1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  的溶液,再加入 0.2 g  $\text{NaN}_3$  钠作为抑菌剂.放入制作好的 POCIS 采样单元,确保其完全悬挂于液体中,实验过程中盖住烧杯口,避光保存,并每天更换溶液.在实验的第 1、2、3、4、5、6、7 d 取样测定,每个时间点设置 3 个平行样.

在 1 L 烧杯中配制  $10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  及  $0.1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  的溶液,每天更换溶液,按照上述方法,在实验的第 7 d 取样测定,每个浓度下的样品设置 3 个平行样.

在 1 L 烧杯中配制  $1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  的溶液,每天更换溶液,分别在  $4^\circ\text{C}$ 、 $30^\circ\text{C}$  按照上述方法,在实验的第 7 d 取样测定,每个温度下的样品设置 3 个平行样.其中  $4^\circ\text{C}$  在冰箱冷藏室进行,  $30^\circ\text{C}$  在空调房间内.

### 1.5 POCIS 现场应用研究

本研究选取的采样点为九龙江流域的 7 个水质自动监测站,采样点如图 1 所示.将 POCIS 装置固定于监测站抽水的悬浮桶上,置于水下约 1 m 处.在实验的第 24 d 取出装置,密封后带入实验室处理.此外,在放入 POCIS 装置的第一天及最后一天同时进行主动采样.

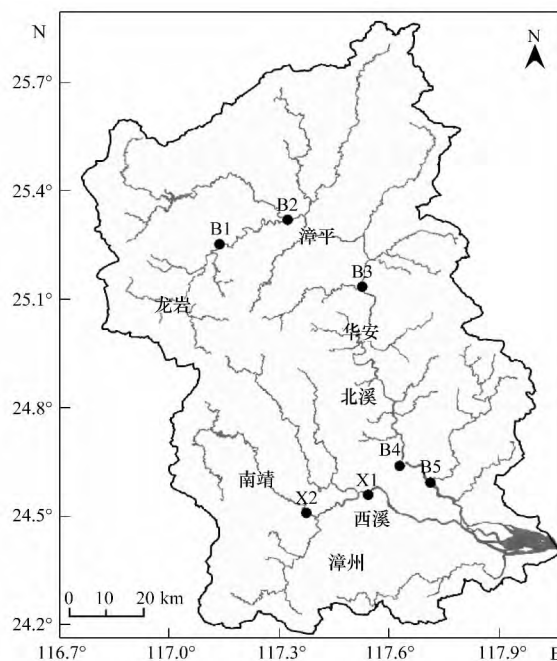


图 1 九龙江流域的采样站点示意图

Fig. 1 Sampling sites in Jiulong River

### 1.6 样品前处理

#### 1.6.1 主动采样样品的前处理

使用 Millipore 过滤装置和玻璃滤膜过滤水样,加入回收率指示物氘代雌激素  $\text{E2-d}_3$ .依次用 5 mL

乙酸乙酯、5 mL 甲醇、5 mL 超纯水对 Oasis HLB 柱子进行活化。然后将加标后的水样以  $10 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  的速度过柱。富集完毕后,用 5 mL 甲醇/水(4:6, 体积比)淋洗,10 mL 甲醇溶液洗脱,洗脱液旋转蒸发至近干后,柔和氮气吹干后,用甲醇定容至 1 mL,过  $0.22 \mu\text{m}$  滤膜后,冷藏待测定。

### 1.6.2 POCIS 样品的前处理

将 POCIS 采样单元冷冻干燥后拆开,将装置内的吸附剂小心转移至离心管中,加入回收率指示后,依次用 10、5、5 mL 甲醇溶液进行超声萃取,每次超声时间为 15 min。转移出萃取液,旋转蒸发至近干后,柔和氮气吹干后,用甲醇定容至 1 mL,过  $0.22 \mu\text{m}$  滤膜后,冷藏待测定。

### 1.7 仪器条件

色谱条件:流动相为乙腈(B)和超纯水(A)。梯度洗脱程序:0~1 min 40% B; 1~3 min 40%~80% B; 3~7 min 80% B; 7~9 min 80% B; 9~10 min 80%~40% B; 流速为  $0.2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ,进样量为  $10 \mu\text{L}$ 。

质谱条件:电离源 电喷雾电离(负离子模式); 喷射电压为 4 000 V; 干燥气温度;  $350^\circ\text{C}$ ; 干燥器流速;  $11 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ ; 雾化气压力 44 psi。MRM 监测参数见表 1。

表 1 MRM 监测模式参数

Table 1 Mass spectrometric parameters in MRM mode

化合物	母离子 ( $m/z$ )	碰撞电压 $E$ /V	定量离子 ( $m/z$ )	保留时间 $t$ /min
E1	269.1	40	145	6.662
E2	271.1	49	183	6.392
EE2	295.2	45	145.1	6.469
E3	287.2	50	171.1	4.522

### 1.8 质量控制与质量保证

以 Mili-Q 水作为主动采样实验室的空白和空白加标实验,与主动采样样品相同的步骤重复 7 次,对实验回收率和方法检测限进行评价。实验结果显示 4 种目标物的 7 次加标测定的相对标准偏差(RSD)在 4.31%~7.0% 之间,回收率在 81%~96% 之间。4 种目标物的空白均未检出。4 种目标物的方法检测限在  $0.1 \sim 0.5 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$  之间。

以纯净的吸附剂作为 POCIS 采样的空白和空白加标实验,与 POCIS 采样样品相同的步骤重复 7 次,对实验回收率和方法检测限进行评价。实验结果显示 4 种目标物的 7 次加标测定的相对标准偏差(RSD)在 6.73%~9.0% 之间,回收率在 69%~

91% 之间。4 种目标物的空白均未检出。4 种目标物的方法检测限在  $0.3 \sim 0.7 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$  之间。

## 2 结果与讨论

### 2.1 实验室研究

#### 2.1.1 实验室动力学研究

对 4 种目标物质 7 d 内在 POCIS 采样器上吸附动力学进行线性回归(图 2) 相关系数  $r^2$  在 0.988 1~0.999 3 之间,可见 POCIS 在 7 d 内呈现明显的动力学吸附过程,也有研究表明 POCIS 装置对雌激素的吸附在 28 d 内都呈现明显的相关性<sup>[18]</sup>。动力学吸附对于被动采样装置有着十分重要的意义,雌激素时间权重浓度的估算是基于动力学阶段来计算,因此 POCIS 在环境中最长放置时间与其动力学阶段的长短有关。

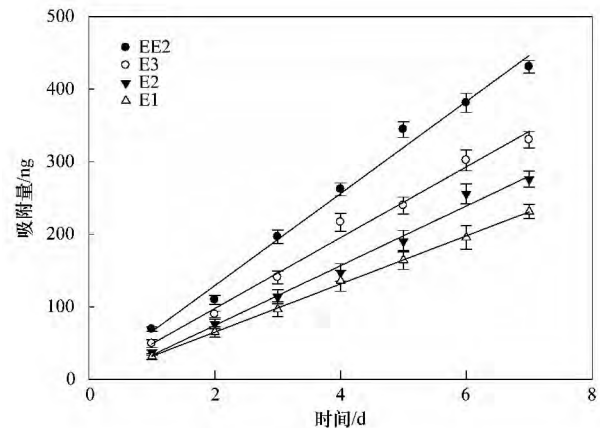


图 2 雌激素在 POCIS 上的吸附动力学曲线

Fig. 2 Dynamics of EDCs uptake by POCIS

#### 2.1.2 采样速率

POCIS 装置对极性有机物的富集可用两室模型模拟<sup>[19-20]</sup>。根据 POCIS 采样时间不同,有不同的富集机制:动力学型和平衡型,研究中主要依据动力学阶段来计算采样速率,公式如下:

$$c_w = \frac{c_s M_s}{R_s t} \quad (1)$$

式中,  $c_w$  为目标物在水溶中的时间平均浓度 ( $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$ );  $c_s$  为目标物在吸附剂上的浓度 ( $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ );  $M_s$  是 POCIS 中吸附剂的量(g);  $R_s$  为采样速率( $\text{L} \cdot \text{d}^{-1}$ );  $t$  为采样时间(d)。

根据实验测得 POCIS 装置中富集的浓度,推算出 4 种目标物的采样速率,结果见表 2,在相同条件下,POCIS 对 EE2 的采样速率最大,对 E1 的采样速率最小。

POCIS 在现场环境中的应用,环境条件可能对

表 2 POCIS 对雌激素的采样速率和相关线性系数

Table 2 Sampling rate and uptake linearity of EDCs in POCIS

化合物	lgK <sub>ow</sub>	平均采样速率	r <sup>2</sup>
E1	3.43	0.032 6 ± 0.000 8	0.999 3
E2	4.01	0.038 5 ± 0.002 0	0.990 2
E3	2.81	0.048 5 ± 0.003 0	0.988 4
EE2	4.15	0.064 0 ± 0.004 9	0.988 1

其产生影响,因此需要研究环境对 POCIS 采样速率的影响。Zhang 等<sup>[17]</sup>的研究表明盐度对采样速率无显著影响;而水体流速对采样速率有较显著的影响,水体流速越大,采样速率越大。Li 等<sup>[16]</sup>的研究表明 pH 对 POCIS 采样速率有较显著的影响,发现酸性目

表 3 POCIS 在不同浓度下第 7 d 对雌激素的采样速率/L·d<sup>-1</sup>Table 3 Sampling rate of POCIS on the 7th day at different EDC concentrations/L·d<sup>-1</sup>

浓度/ng·L <sup>-1</sup>	E1	E2	E3	EE2
100	0.033 2 ± 0.001 2	0.038 6 ± 0.000 8	0.047 3 ± 0.001 1	0.062 6 ± 0.001 2
1 000	0.032 6 ± 0.000 8	0.038 5 ± 0.002 0	0.048 5 ± 0.003 0	0.064 0 ± 0.004 9
10 000	0.031 8 ± 0.001 6	0.036 8 ± 0.000 6	0.049 0 ± 0.001 4	0.061 7 ± 0.001 1

表 4 POCIS 在不同温度下第 7 d 对雌激素的采样速率/L·d<sup>-1</sup>Table 4 Sampling rate of POCIS on the 7th day at different temperature/L·d<sup>-1</sup>

温度/℃	E1	E2	E3	EE2
4	0.046 9 ± 0.000 7	0.051 1 ± 0.001 0	0.059 3 ± 0.000 3	0.076 4 ± 0.000 4
20	0.033 1 ± 0.000 8	0.039 4 ± 0.002 0	0.047 2 ± 0.003 0	0.061 5 ± 0.004 9
30	0.021 3 ± 0.000 5	0.030 1 ± 0.001 3	0.035 1 ± 0.001 2	0.048 7 ± 0.002 0

## 2.2 现场应用研究

### 2.2.1 主动采样

在九龙江流域的 7 个采样点中未检出 EE2。E1 的检出范围为 nd ~ 10.99 ng·L<sup>-1</sup>,检出率为 50%; E2 的检出范围为 nd ~ 18.20 ng·L<sup>-1</sup>,检出率为 92.86%; E3 的检出范围为 2.38 ~ 32.38 ng·L<sup>-1</sup>,检出率为 100%。与国内外其它地区相比<sup>[23]</sup>,E1 的检出范围为 nd ~ 75 ng·L<sup>-1</sup>,E2 的检出范围为 nd ~ 17 ng·L<sup>-1</sup>,E3 的检出范围为 nd ~ 5.79 ng·L<sup>-1</sup>。本研究中九龙江雌激素处于中等或者偏高的水平,这可能与九龙江沿岸的畜禽养殖业有关。研究表明,人工饲养动物每头每天排泄的粪便中雌激素的含量约为 14 ~ 360 μg<sup>[24]</sup>。九龙江沿岸是重要的畜牧养殖区,年产粪便量约 400 万 t,这些粪便废水大多排放入九龙江中。采样点的水文特征参数见表 5。

### 2.2.2 雌激素时间权重浓度的估算

POCIS 采样装置中,E1 的检出范围为 nd ~ 23.45 ng·L<sup>-1</sup>,检出率为 85.71%; E2 的检出范围为 0.50 ~ 47.47 ng·L<sup>-1</sup>,检出率为 100%; E3 的检出范围为 36.38 ~ 89.14 ng·L<sup>-1</sup>,检出率为 100%; EE2

标物随着 pH 的降低吸采样率变大,碱性目标物随着 pH 的升高采样速率变大,中性目标物的采样速率不受 pH 的影响;而 DOM 对目标物在 POCIS 中的采样速率没有显著影响。本研究的结果表明水体中目标物的浓度(表 3)对 POCIS 的采样速率无显著影响(RSD < 5%),这一结果与文献中报道的被动采样装置对目标物的吸附速率与被测体系中目标物的浓度没有相关性一致<sup>[21-22]</sup>。而温度(表 4)对 POCIS 的采样速率有显著影响(RSD > 12%),随着温度的越低,采样速率越大。这可能与雌激素是具有极性的物质,在水中有弱电离,温度越高,水分子活动越剧烈,目标物质越易留在水中,不易与吸附剂结合有关。

表 5 采样站点的水文特征参数

Table 5 Water quality characteristics at the field sites

站点	盐度	pH	温度/℃	DOC/mg·L <sup>-1</sup>
B1	0.00	6.77	22.30	0.76
B2	0.00	6.72	22.30	2.03
B3	0.00	6.70	21.50	1.76
B4	0.00	6.64	21.50	1.98
B5	0.00	7.14	21.00	1.70
X1	0.00	7.08	21.00	1.31
X2	0.00	7.27	21.00	1.56

未检出。Zhang 等<sup>[17]</sup>的研究表明在静态环境与动态环境 POCIS 采样速率有显著性的差异,动态条件下水体流动更利于 POCIS 对水体中的目标物吸附结合,因此 POCIS 在动态环境下对目标物的采样速率远大于静态环境下的采样速率。本研究中 POCIS 对于目标物的采样速率均基于静态条件下的研究,不适用于实际环境中 POCIS 目标物的时间权重浓度的计算。本研究的结果表明 POCIS 的采样速率不受目标物在环境中浓度的影响,其它环境条件虽然对 POCIS 的采样速率有影响,但研究表明,同一目标物在 POCIS 中的采样速率基本都在同一范围内。如 Magi 等<sup>[25]</sup>通过研究表明 E2 的采样速率范围为

0.09 ~ 0.129 L·d<sup>-1</sup>. 为了粗略地估计本研究中各采样点目标物的时间权重浓度, 选取文献报道的各目标物动态环境下的采样速率应用于本研究计算<sup>[26]</sup>: E1 = 0.119 9 L·d<sup>-1</sup>, E2 = 0.114 5 L·d<sup>-1</sup>, E3 = 0.157 1 L·d<sup>-1</sup> (表 6).

### 2.2.3 主动采样测定结果与 POCIS 采样结果的对比

图 3 中 A、B 两次主动采样测定值之间有差异 (A 为放置 POCIS 装置第一天主动采样的数据, B 为取出 POCIS 装置时的数据), 表明水体中目标物的浓度一直处于动态变化中. 主动采样测定浓度与 POCIS 推算出的浓度也有差异: E1 在 B2、B4 两次

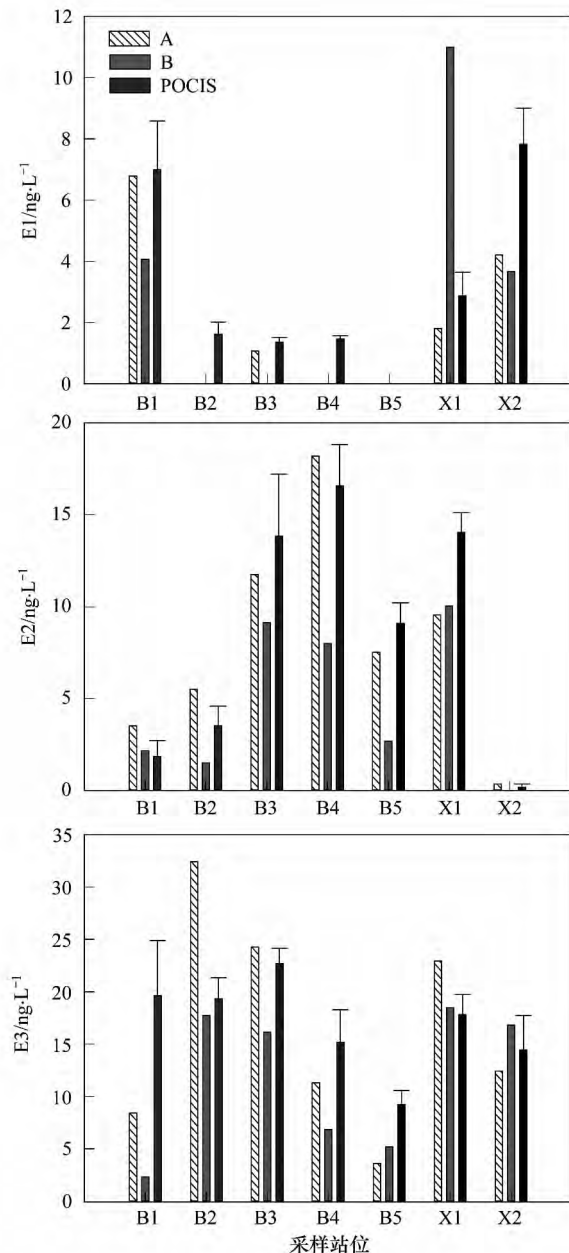


图 3 雌激素主动采样的测定浓度和 POCIS 推算浓度

Fig. 3 Concentrations of EDCs in water obtained by active and POCIS sampling

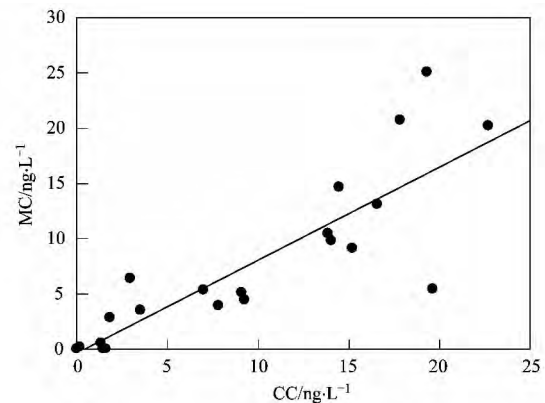
主动采样中均未检测出, 但在 POCIS 中检测出; X1 点中 E1 第二次主动采样测定浓度远大于第一次主动采样测定浓度及 POCIS 推算出的浓度. 这是由于主动采样代表目标物在水体瞬间的浓度, POCIS 代表目标物在水体中的时间平均浓度. 在实际环境中, 由于目标物源排放及降雨等不确定因素的影响, 水体中目标物的浓度一直在动态变化中, 某一次的主动采样测定结果并不能代表目标物在某时间段内的平均浓度.

表 6 雌激素在不同采样点的被动采样测定结果/ng

Table 6 EDCs at different sites determined by passive sampler/ng

采样点	E1	E2	E3
B1	20.97 ± 4.76	5.27 ± 2.52	77.12 ± 20.61
B2	4.84 ± 1.2	10.08 ± 3.05	75.87 ± 7.91
B3	4.05 ± 0.5	39.65 ± 9.63	89.14 ± 5.69
B4	4.38 ± 0.3	47.47 ± 6.41	59.71 ± 12.14
B5	nd	26.05 ± 3.20	36.38 ± 5.23
X1	8.86 ± 2.3	40.20 ± 3.10	70.04 ± 7.47
X2	23.45 ± 3.51	0.50 ± 0.50	56.85 ± 12.81

虽然两次主动采样值与 POCIS 估算出的浓度也有比较明显的差异, 但是图 4 表明两次主动采样测定结果的均值与 POCIS 推算出的浓度有显著的相关性 ( $r^2 = 0.7209$ ,  $P < 0.001$ ), 这一结果表明 POCIS 推算出的浓度可以反映水体中目标物的污染状况, 验证了 POCIS 在现场环境中的可应用性.



CC 为 POCIS 推算浓度, MC 为 A、B 测定的平均值

图 4 POCIS 估算与主动采样测定的雌激素浓度散点图

Fig. 4 Plots of estimated concentrations of EDCs by POCIS (CC) versus measured concentrations by active sampling (MC)

### 3 结论

(1) 研究了 POCIS 在静态环境中 7 d 内对雌激素的吸附动力学过程. 结果表明, POCIS 对目标化合物的富集在 7 d 内呈现显著的线性.

(2) 温度变化对目标物在 POCIS 上富集的影响比较显著, 随着温度的升高, 目标化合物在 POCIS

上的采样速率减小,因此在不同温度下应用 POCIS 时,需要对其采样速率进行校准;而目标物浓度变化对 POCIS 富集有显著的影响,这一结果表明 POCIS 可以应用于各种不同浓度的水体。

(3) 通过主动采样和 POCIS 采样对九龙江水体中雌激素的研究,利用文献中报道的 POCIS 在动态环境中对 4 种目标物的采样速率推算出的雌激素浓度与两次主动采样结果具有显著的相关性( $r^2 = 0.7209$ ,  $P < 0.001$ ),初步验证了 POCIS 可以作为一种长期监测技术在环境中应用的可行性。

#### 参考文献:

- [1] Sumpter J P, Jobling S. Vitellogenesis as a biomarker for estrogenic contamination of the aquatic environment [J]. *Environmental Health Perspect*, 1995, **103**(S7): 173-178.
- [2] Sumpter J P. Endocrine disrupters in the aquatic environment: an overview [J]. *Acta Hydrochimica et Hydrobiologica*, 2005, **33**(1): 9-16.
- [3] Suzuki S, Brown C M, Wise P M. Neuroprotective effects of estrogens following ischemic stroke [J]. *Frontiers in Neuroendocrinology*, 2009, **30**(2): 201-211.
- [4] Cutolo M, Brizzolara R, Atzeni F, et al. The immunomodulatory effects of estrogens: clinical relevance in immune-mediated rheumatic diseases [J]. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 2010, **1193**(1): 36-42.
- [5] Brian J V, Harris C A, Scholze M, et al. Accurate prediction of the response of freshwater fish to a mixture of estrogenic chemicals [J]. *Environmental Health Perspectives*, 2004, **113**(1): 721-728.
- [6] Lee H B, Liu D. Degradation of 17 $\beta$ -Estradiol and its metabolites by sewage bacteria [J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 2002, **134**(1-4): 351-366.
- [7] Persky A M, Green P S, Stubble L, et al. Protective effect of estrogens against oxidative damage to heart and skeletal muscle in vivo and in vitro [J]. *Proceedings of the Society for Experimental Biology and Medicine*, 2000, **223**(1): 59-66.
- [8] Verdier-Sévrain S. Effect of estrogens on skin aging and the potential role of selective estrogen receptor modulators [J]. *Climacteric*, 2007, **10**(4): 289-297.
- [9] Tan B L, Hawker D W, Müller J F, et al. Comprehensive study of endocrine disrupting compounds using grab and passive sampling at selected wastewater treatment plants in South East Queensland, Australia [J]. *Environment International*, 2007, **33**(5): 654-669.
- [10] Vrana B, Allan I J, Greenwood R, et al. Passive sampling techniques for monitoring pollutants in water [J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2005, **24**(10): 845-868.
- [11] Vrana B, Mills G A, Dominiak E, et al. Calibration of the Chemcatcher passive sampler for the monitoring of priority organic pollutants in water [J]. *Environmental Pollution*, 2006, **142**(2): 333-343.
- [12] Kot-Wasik A, Zabiegała B, Urbanowicz M, et al. Advances in passive sampling in environmental studies [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2007, **602**(2): 141-163.
- [13] Petty J D, Huckins J N, Alvarez D A, et al. A holistic passive integrative sampling approach for assessing the presence and potential impacts of waterborne environmental contaminants [J]. *Chemosphere*, 2004, **54**(6): 695-705.
- [14] Alvarez D A, Petty J D, Huckins J N, et al. Development of a passive, in situ, integrative sampler for hydrophilic organic contaminants in aquatic environments [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2004, **23**(7): 1640-1648.
- [15] Mills G A, Vrana B, Allan I, et al. Trends in monitoring pharmaceuticals and personal-care products in the aquatic environment by use of passive sampling devices [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2007, **387**(4): 1153-1157.
- [16] Li H X, Helm P A, Paterson G, et al. The effects of dissolved organic matter and pH on sampling rates for polar organic chemical integrative samplers (POCIS) [J]. *Chemosphere*, 2011, **83**(3): 271-280.
- [17] Zhang Z, Hibberd A, Zhou J L. Analysis of emerging contaminants in sewage effluent and river water: comparison between spot and passive sampling [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2008, **607**(1): 37-44.
- [18] Arditoglou A, Voutsas D. Passive sampling of selected endocrine disrupting compounds using polar organic chemical integrative samplers [J]. *Environmental Pollution*, 2008, **156**(2): 316-324.
- [19] Harman C, Boyum O, Tollefsen K E, et al. Uptake of some selected aquatic pollutants in semipermeable membrane devices (SPMDs) and the polar organic chemical integrative sampler (POCIS) [J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2008, **10**(2): 239-247.
- [20] Huckins J N, Manuweera G K, Petty J D, et al. Lipid-containing semipermeable membrane devices for monitoring organic contaminants in water [J]. *Environmental Science and Technology*, 1993, **27**(12): 2489-2496.
- [21] Mazzella N, Dubernet J F, Delmas F. Determination of kinetic and equilibrium regimes in the operation of polar organic chemical integrative samplers: Application to the passive sampling of the polar herbicides in aquatic environments [J]. *Journal of Chromatography A*, 2007, **1154**(1-2): 42-51.
- [22] Togola A, Budzinski H. Development of polar organic integrative samplers for analysis of pharmaceuticals in aquatic systems [J]. *Analytical Chemistry*, 2007, **79**(17): 6734-6741.
- [23] Jiang W W, Yan Y, Ma M, et al. Assessment of source water contamination by estrogenic disrupting compounds in China [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2012, **24**(2): 320-328.
- [24] Lange L G, Daxenberger A, Sehiffer B, et al. Sex hormones originating from different livestock production systems: fate and potential disrupting activity in the environment [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2002, **473**(1-2): 27-37.
- [25] Magi E, Scapolla C, Carro D, et al. Determination of endocrine-disrupting compounds in drinking waters by fast liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Journal of Mass Spectrometry*, 2010, **45**(9): 1003-1011.
- [26] Matthiessen P, Arnold D, Johnson T J, et al. Contamination of headwater streams in the United Kingdom by estrogenic hormones from livestock farms [J]. *Science of the Total Environment*, 2006, **367**(2-3): 616-630.