

DOI: 10.5846/stxb201304010569

邹荣婕, 邓旭修, 王斌, 徐英江, 宫向红, 刘慧慧, 田秀慧, 张华威, 任传博, 李佳蔚, 吕振波. 黄河调水调沙对黄河口海域双酚 A 的影响. 生态学报, 2015, 35(2): 263-269.

Zou R J, Deng X X, Wang B, Xu Y J, Gong X H, Liu H H, Tian X H, Zhang H W, Ren C B, Li J W, Lü Z B. Effect of water-sediment flushing events on bisphenol A contamination in the Yellow River estuary. Acta Ecologica Sinica, 2015, 35(2): 263-269.

黄河调水调沙对黄河口海域双酚 A 的影响

邹荣婕^{1,2}, 邓旭修^{1,2}, 王 斌¹, 徐英江¹, 宫向红¹, 刘慧慧¹, 田秀慧¹, 张华威^{1,2}, 任传博^{1,2}, 李佳蔚^{1,2}, 吕振波^{1,*}

1 山东省海洋资源与环境研究院, 山东省海洋生态修复重点实验室, 烟台 264006

2 烟台山水海产有限公司, 烟台 264006

摘要: 于 2011 年 6—7 月黄河调水调沙前、中期、后对黄河口海域双酚 A (BPA) 污染情况进行调查, 研究了调水调沙对黄河口海域双酚 A 的影响。结果表明: 黄河口 13 个站位表层海水和沉积物中均有双酚 A 检出, 以调水调沙前测得的海水和沉积物中双酚 A 含量评估黄河口附近双酚 A 的污染程度。海水中双酚 A 浓度范围为 13.6—64.0 ng/L, 平均浓度为 26.2 ng/L; 沉积物中双酚 A 的浓度为 0.559—2.73 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 干重, 平均浓度为 1.19 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 是海水中平均含量的 48 倍。黄河河口区域海水中双酚 A 浓度受调水调沙影响而呈现较大变化, 调水调沙后双酚 A 浓度明显增加, 调水调沙前、后呈显著性差异 ($P < 0.01$), 说明陆源输入是黄河口区域中双酚 A 的主要污染来源。离入海口近的站位沉积物中双酚 A 浓度受调水调沙影响较大, 呈显著性差异 ($P < 0.01$), 调水调沙后含量显著降低。黄河口海域已经遭受双酚 A 污染, 存在生态安全问题。

关键词: 双酚 A; 黄河口; 调水调沙

Effect of water-sediment flushing events on bisphenol A contamination in the Yellow River estuary

ZOU Rongjie^{1,2}, DENG Xuxiu^{1,2}, WANG Bin¹, XU Yingjiang¹, GONG Xianghong¹, LIU Huihui¹, TIAN Xiuhui¹, ZHANG Huawei^{1,2}, REN Chuanbo^{1,2}, LI Jiawei^{1,2}, LÜ Zhenbo^{1,*}

1 Shandong Marine Resource and Environment Research Institute, Shandong Province Key Laboratory of Restoration for Marine Ecology, Yantai 264006, China

2 Shanshui Marine Products CO., LTD, Yantai 264006, China

Abstract: Bisphenol A is an environmental endocrine disruptor, and is regarded as the third most important global environmental problem that needs to be solved, after the Ozone hole and global warming. It also features on the European Union blacklist of priority pollutants and international organizations have confirmed bisphenol A as a permanent organic pollutant. Bisphenol A is introduced to the environment mainly through the production of low concentration emissions in manufacturing processes, or through the manufacture or use of disordered emissions. Research to date indicates that bisphenol A disturbs normal hormone secretion of humans and animals, and that it can lead to metabolic disorders because of its known ability to mimic estrogen. There is therefore much concern about its distribution patterns in the environment. The Yellow River estuary is located in the northeast of Shandong Province, on the southern side of the Bohai Sea. The Yellow River estuary region is rich in fine sediments, transported and deposited by the Yellow River, and, as a very active

基金项目: 海洋公益性行业科研专项经费资助项目 (200805031, 200905019, 201105013); 山东省水生动物营养与饲料“泰山学者”岗位资助项目 (2006-)

收稿日期: 2013-04-01; 网络出版日期: 2014-03-25

* 通讯作者 Corresponding author. E-mail: ytlvzhenbo@163.com

land-ocean interaction zone, is an ideal region for ecological environmental monitoring research. The Yellow River Conservancy Commission has implemented water and sediment regulation and there have been 13 water-sediment flushing events between 2002 and 2011, in an attempt to solve the problem of sediment deposition in the lower Yellow River. Water-sediment regulation is seen as the only way to improve the time-space imbalance between water and sediment, through washing reservoir and river sediment from the Yellow River into the sea. According to statistics, a total of 50.912 billion cubic meters of water have been discharged to the downstream reaches, and 762 million tons sediment have been washed into the sea in these 13 periods of water-sediment flushing. Since the 1990s, the Yellow River has been ranked second in China's main rivers in terms of its water pollution because of a rapid increase in discharges from land. These pollutants may damage the marine environment once discharged from the Yellow River estuary into the sea. Surveys were carried out in the Yellow River estuary and adjacent areas during one of the water-sediment flushing events (June and July 2011) to evaluate the effects of the flushing on bisphenol A contamination. The evaluation of bisphenol A pollution was based on the concentrations of bisphenol A before water-sediment flushing in the area just upstream of the Yellow River estuary. Results showed that bisphenol A was detected in surface water at all 13 sampling sites. Surface water concentrations of bisphenol A ranged from 13.6 to 64.0 ng/L, and the average concentration was 26.2 ng/L. Bisphenol A concentrations in the sediments were higher, and ranged from 0.559 to 2.73 $\mu\text{g}/\text{kg}$ dry weight, with an average concentration of 1.19 $\mu\text{g}/\text{kg}$. Based on these figures, the average concentration of bisphenol A in the sediments was 48 times higher than the average concentration in surface water. Therefore, the water-sediment flushing events had a significant effect on the concentrations of bisphenol A in the surface waters of the Yellow River estuary, during which the contamination of bisphenol A increased sharply. There was a highly significant relationship between bisphenol A concentrations before and after the water-sediment flushing event ($P < 0.01$), which indicated that pollution inputs from land were a major source of bisphenol A pollution in the Yellow River estuary. Bisphenol A concentrations in sediments sampled before and after the water-sediment flushing event at the coastal station of the Yellow River Estuary were significantly different ($P < 0.01$). Results show that the contamination decreased significantly after water-sediment flushing. Results suggest that the Yellow River estuary is polluted by bisphenol A, which may compromise the ecological integrity of the area.

Key Words: bisphenol A; the Yellow River estuary; water-sediment flushing events

双酚 A (BPA) 学名 2,2'-二(4-羟基苯基)丙烷, 分子式为 $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_2$, 是一种具有代表性的环境内分泌干扰物, 被列为继臭氧层空洞和地球变暖之后的迫切需要治理的“第三代环境污染物质”^[1], 已经被欧盟一些国家列入优先污染物的黑名单^[2], 国际组织已经将双酚 A 定为持久性有机污染物^[3]。双酚 A 被广泛应用于杀真菌剂、染料及制造医疗器械、食品包装材料与饮料容器等塑料工业, 是生产婴儿奶瓶、牙套、水瓶、食品饮料容器的原料。目前环境中的双酚 A 主要是由于生产和制造过程中低浓度直接排放和在制造或使用过程中的无序排放造成的^[4]。城市污水和工业废水及其污泥、地表河流和垃圾渗滤液中常有检出。目前, 大量的研究已经证明, 由于双酚 A 具有雌激素活性, 可以干扰人和动物体内正常的激素分泌, 会导致代谢紊乱, 所以它在环境中的分布特征也备受关注。

黄河是世界上最复杂、最难治理的一条河流, 其主要症结在于泥沙, 水少沙多, 水沙不平衡。由于黄土高原严重的水土流失, 造成大量泥沙在黄河下游强烈堆积, 使黄河下游近 800 km 的河床还以年平均 0.1 m 的速度淤积抬高。为解决黄河下游泥沙淤积问题, 黄河水利委员会自 2002—2011 年共进行了 13 次调水调沙。黄河调水调沙是利用人工扰动水库及河道泥沙的方式来改善黄河水沙时空的不平衡性和输沙用水的不足, 以实现水沙关系的和谐^[5]。据统计, 黄河 13 次调水调沙累计进入下游总水量 509.12 亿 m^3 , 累计入海总沙量达 7.62 亿 t。黄河河口区域是由黄河携带大量泥沙填充淤积而成的, 河口是陆海交互作用的典型地带, 具有水动力作用强烈、泥沙输移和物质交换频繁等特点, 且受人类高强度活动的干扰和改造, 是进行生态环境监测研究

的理想区域。90 年代以来,由于陆源排污量的迅猛增加,特别是黄河沿岸工农业的快速发展所带来的环境污染问题更是日趋严重,水体污染程度已达我国 7 大江河的第 2 位^[6],这些污染物最终通过黄河入海口排放入海,对海洋环境造成危害。2007—2010 年发布的《山东省海洋环境质量公报》显示黄河口海洋环境污染严重,主要污染物为无机氮、活性磷酸盐、石油类和持续性有机污染物等。因此本研究选取黄河口邻近海域为研究对象,分析 2011 年黄河调水调沙前后该海域环境中双酚 A 的污染状况,探讨调水调沙对黄河口邻近海域污染程度的影响,进而对该海域双酚 A 污染状况进行科学评价,为科学制止和治理该海域污染提供基础数据。

1 材料与方法

1.1 实验主要仪器与试剂

气相色谱质谱联用仪(6890N-5973i, Agilent, USA);超纯水仪(Milli Q Gradient, Millipore, France);超声波清洗器(KQ-600E, 昆山市超声仪器有限公司);高速离心机(TGL-10 C, 安亭科学仪器厂, 上海);氮吹仪(N-EVAPTM112, Organomation Associates, USA);旋转蒸发仪(R-215, Buchi, Switzerland)等。

甲醇,丙酮,环己烷,正己烷均为色谱级(Merck);盐酸为分析纯(科密欧试剂);七氟丁酸酐(纯度>99.0%, Sigma),铜粉为分析纯(阿拉丁试剂);所用水为超纯水;双酚 A 标准品(CAS 号:80-05-7, 纯度>98.5%, Dr.);固相萃取小柱:HLB, 60 mg/3 mL(Waters);石墨化碳,500 mg/6 mL(Agilent)。

1.2 实验方法

1.2.1 样品采集

本次研究在黄河河口区域内以均匀布设原则设置了 13 个站位,如图 1 所示。本次调水调沙从 6 月 19 日开始,7 月 12 日结束,持续 23d。调水调沙水头 6 月 24 日进入东营市河道,流量超过 2000 m³/s,利津站最大流量 3200 m³/s,水位 12.98 m。7 月 12 日上午 8 时,黄河最下游的利津水文站实测流量跌落至 465 m³/s,标志着黄河调水调沙流量已全部入海,2011 年黄河调水调沙顺利结束。本试验于 2011 年 6 月 16 日(调沙前)、7 月 3 日(调沙中期)、7 月 18 日(调沙后),3 次采集表层水体和沉积物样品。

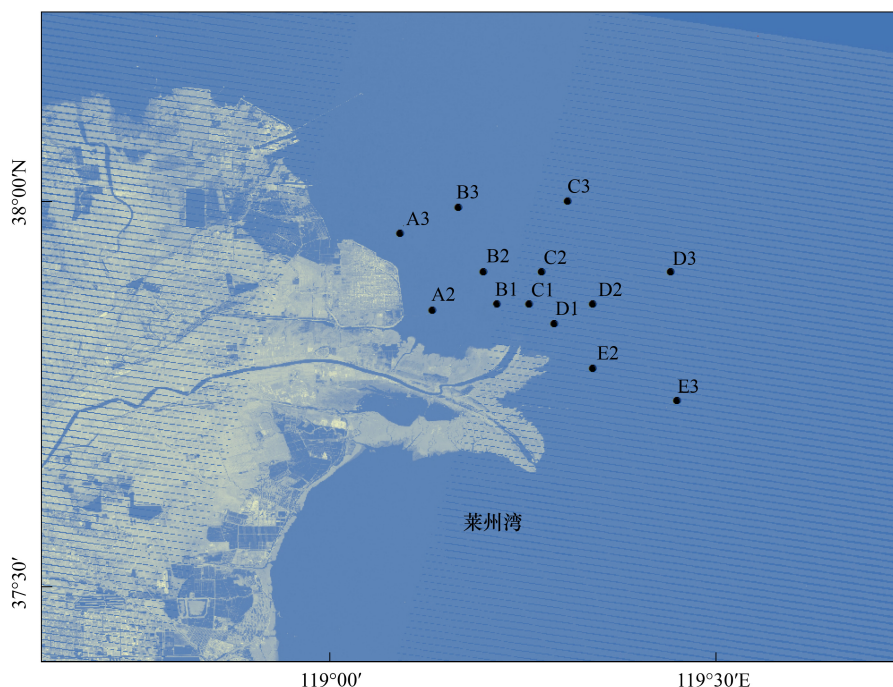


图 1 取样站位示意图

Fig.1 Sampling locations in the Yellow River Estuary

表层水水样采集使用采样桶,采集后装入棕色玻璃瓶,样品采集后倒立放在暗处低温(4℃)保存。沉积

物样品采用抓斗式采泥器(0.1 m^2)采集,每个站位采集约 200 g 表层(3 cm 厚度以内)沉积物,直接置于 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的冰柜中保存。所有的样品运回实验室后在 2 个月内测定。

1.2.2 样品前处理

海水样品:用 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 混合纤维素滤膜抽滤海水样品 500 mL(准确到 1.0 mL),用 6 mol/L 盐酸溶液调 pH 值至 2—3,加入甲醇 40 mL,混匀,用 HLB 小柱进行固相萃取。甲醇溶液($V_{\text{甲醇}}:V_{\text{水}}=1:1$)10 mL 淋洗柱子,10 mL 甲醇洗脱,吹干,用乙酸乙酯复溶转入进样瓶中浓缩。衍生:于上述进样瓶中加入七氟丁酸酐 30 μL 、丙酮 70 μL ,于 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 恒温箱中衍生 30 min,氮气吹干,用正己烷定容至 0.5 mL,供 GC-MS 分析。

沉积物样品:准确称取 10 g 自然风干后的样品,加 20 mL 甲醇超声提取 20 min,残渣重复提取一次,合并两次提取液。用事先处理好的铜粉,震荡除硫, $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 旋转蒸发至干,用 2 mL 环己烷溶解残留物。过预先用 10 mL 环己烷活化的石墨化碳固相萃取小柱,10 mL 环己烷-丙酮混合液($V_{\text{环己烷}}:V_{\text{丙酮}}=1:1$)洗脱,收集洗脱液,氮气吹干。同水样相同的衍生方法衍生 30 min,氮气吹干,用正己烷定容至 0.5 mL,供 GC-MS 分析。

1.2.3 测定条件

色谱条件:色谱柱为 HP-5 ms, $30\text{ m}\times 0.25\text{ mm(i.d.)}\times 0.25\text{ }\mu\text{m}$,柱温 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保持 2 min,以 $15\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$,以 $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$,保持 5 min;载气高纯氮气,流量 $1.0\text{ mL}/\text{min}$;进样口温度 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$;进样方式不分流进样,不分流时间 1 min,进样量 $1\text{ }\mu\text{L}$ 。

质谱条件:离子源为 EI;离子源温度 $230\text{ }^{\circ}\text{C}$;四级杆温度 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$;接口温度 $280\text{ }^{\circ}\text{C}$;溶剂延迟 7 min;扫描方式选择离子扫描(SIM);定性离子 620、331、315;定量离子 605。

1.3 质量控制和质量保证

过程空白样品中没有检出目标化合物双酚 A。空白海水中加标回收率为 82.1%—90.2%,相对标准偏差为 4.5%,以 $S/N=10$ 计,方法定量限为 $3\text{ ng}/\text{L}$ 。空白沉积物中加标回收率为 72.8%—85.6%,相对标准偏差为 6.9%,以 $S/N=10$ 计,方法定量限为 $0.3\text{ }\mu\text{g}/\text{kg}$ 。样品分析过程中,每个样品平行测定 2 次,每隔 10 个样品,进行 QA/QC 控制样品分析,包括标准溶液、试剂空白、过程空白及加标回收率。

2 结果与讨论

2.1 黄河口海域表层海水中双酚 A 的分布特征

黄河口 13 个站位海水中均有双酚 A 检出,浓度为 $13.6\text{—}64.0\text{ ng}/\text{L}$ (以调水调沙前测定的海水中双酚 A 含量评估黄河口附近双酚 A 的污染程度),平均浓度为 $26.2\text{ ng}/\text{L}$,最高浓度出现在 E2 站位,最低浓度出现在 D3 站位。除 B2、E2 站位双酚 A 浓度较高之外,其余站位的双酚 A 浓度大约都在 $20\text{ ng}/\text{L}$ 上下(图 2)。分布规律为离河口越近的站位双酚 A 浓度越高,然后向远海逐渐降低。远岸站位海域比较宽阔,水交换条件比较好,双酚 A 浓度较低(图 3)。

国内外对水体中双酚 A 的研究也多有报道。天津海河水体中双酚 A 的浓度为 $19.1\text{—}106\text{ ng}/\text{L}$ ^[7];珠江口表层水中双酚 A 浓度为 $1.17\text{—}3.92\text{ }\mu\text{g}/\text{L}$ ^[8];冬季胶州湾中双酚 A 的浓度为 $3.8\text{—}161.5\text{ ng}/\text{L}$ ^[9];松花江水双酚 A 含量为 $13.0\text{—}206.5\text{ ng}/\text{L}$ ^[10];韩国西瓦湖水体双酚 A 的浓度为 $6.7\text{—}37.8\text{ ng}/\text{L}$ ^[11];德国 Rhine 河中的双酚 A 浓度为 $10\text{—}119\text{ ng}/\text{L}$ ^[4],黄河口海域海水中双酚 A 浓度超过韩国西瓦湖,低于天津海河、珠江口、胶州湾、松花江和德国 Rhine 河,污染状况属于中等水平。

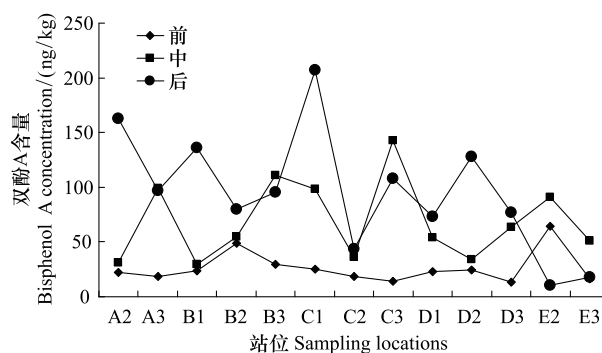


图 2 2011 年调水调沙前后黄河口区域海水中双酚 A 含量的变化

Fig.2 Variations of bisphenol A concentration in the surface waters at the Yellow River estuary station during the period of water-sediment regulation in 2011

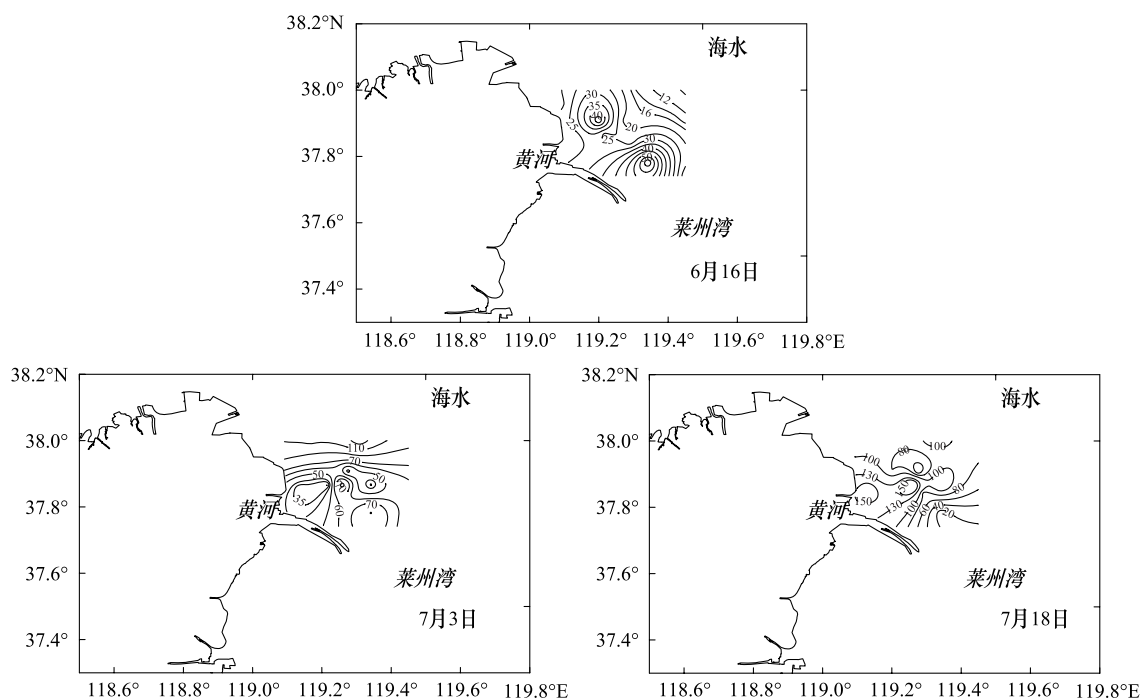


图3 2011年调水调沙前后海水中双酚A含量(ng/L)平面分布

Fig.3 Horizontal distribution of bisphenol A concentration in the surface waters a during the period of water-sediment regulation in 2011

2.2 黄河口海域沉积物中双酚A的分布

沉积物是众多污染物在环境中迁移转化的载体、归宿和蓄积库。一些在水中溶解度较低的有机物质易被颗粒物吸附,沉降于河底并难以降解,这在一定程度上对水体起到了吸附净化作用,但同时它将成为有机污染物长期的潜在释放源,对水生生物和人体健康产生危害^[12]。由于双酚A水溶性小,污染物容易被吸附到悬浮体上,然后转移到沉积物中,因此沉积物中的含量要远远高于水体。以调水调沙前沉积物中双酚A的含量评估黄河口附近双酚A的污染程度,黄河口沉积物中双酚A浓度为0.559—2.73 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 干重,平均浓度为1.19 $\mu\text{g}/\text{kg}$,是海水中平均含量的48倍,靠近黄河入海口区域的站位,双酚A浓度比较高(图4和图5)。本研究的结果高于渤海表层沉积物(ND—1.44 $\mu\text{g}/\text{kg}$)^[13]和韩国 Yeongil 湾(<1 $\mu\text{g}/\text{kg}$)中双酚A浓度^[14];低于胶州湾(0.7—5.4 $\mu\text{g}/\text{kg}$)^[9]、长江入海口及其毗邻的东海海域(0.72—13.2 $\mu\text{g}/\text{kg}$)^[15]及韩国西瓦湖沉积物中双酚A的浓度(1.3—11.2 $\mu\text{g}/\text{kg}$)^[11];远远低于韩国马山湾(2.7—50.3 $\mu\text{g}/\text{kg}$)^[16]和韩国南部 Masan 湾中双酚A浓度(2.70—50.3 $\mu\text{g}/\text{kg}$)^[16],处于中等污染状态。

2.3 黄河调水调沙对黄河河口区域双酚A含量的影响

通过 SPSS 13.0 统计软件 LSD 法对调水调沙前、中期、后 3 次水样和沉积物的分析结果进行差异显著性分析后发现,对于离入海口较近的 A2, B1, C1, D1 站位来说,调水调沙后海水中双酚A的浓度明显增高(浓度范围为 73.2—207.0 ng/L),与调水调沙前差异极显著($P < 0.01$),平均浓度增高了 6 倍;对于远岸的 A3, B3, C3, D3, E3 站位来说,调水调沙中(浓度范围为 50.7—143.0 ng/L)和调水调沙后(浓度范围为 18.0—108.0 ng/L)海水中双酚A的浓度都与调水调沙前差异极显著($P < 0.01$),调水调沙中期比调水调沙前平均浓度增高了

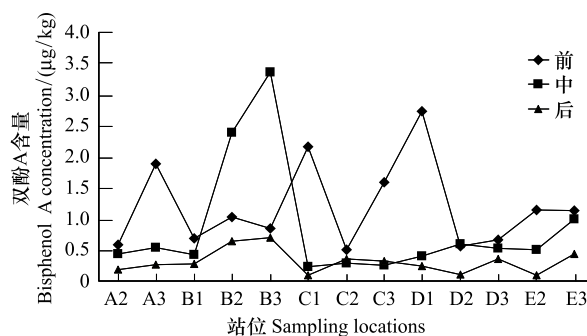


图4 2011年调水调沙前后黄河口区域沉积物中双酚A含量的变化

Fig.4 Variations of bisphenol A concentration in the sediments at the Yellow River estuary station during the period of water-sediment regulation in 2011

5 倍;调水调沙后比调水调沙前平均浓度增高了 4 倍。

黄河河口区域中双酚 A 的污染来源主要是陆源输入,调水调沙期间,巨大的径流量携带了黄河上游大量的污染物,直接排放入海,应该是造成调水调沙前后海水中双酚 A 含量差异显著的主要原因。

黄河调水调沙分为两个阶段,第一阶段为小浪底水库放水造峰;第二阶段在小浪底水库基本放空时三门峡等水库放水,在落水期进行异重流排沙与之搭接。调水调沙对下游河道冲刷作用主要是第一阶段放水造峰形成^[17]。沉积物中测得的双酚 A 含量,调水调沙前与调水调沙中(浓度范围为 0.230—0.507 $\mu\text{g}/\text{kg}$)、调水调沙后(浓度范围为 0.094—0.274 $\mu\text{g}/\text{kg}$)差异极显著($P<0.01$),调水调沙后含量显著降低;而离河口较远的站位,调水调沙前、中、后差异不显著。沉积物中双酚 A 浓度的差异性变化,可能有以下几个方面原因:(1)河口附近的站位是黄河调水调沙的主要承泄区,调水调沙过程是一个动态的过程,调水调沙中期大量黄河上游浅层泥沙冲到河口区域,浅层泥沙双酚 A 的污染程度比底层泥沙高(孙卫玲等^[18]研究表明:黄河泥沙悬浮颗粒物有机质含量明显高于底泥,粒径也比底泥细,所以双酚 A 的吸附量明显大),泥沙各个层面双酚 A 含量的不均匀应该是导致调水调沙中期比调水调沙后高很多的一个主要原因。(2)双酚 A 的污染来源主要是陆源输入,双酚 A 水溶性小,在沉积物中的沉降富集是一个长期的过程,其中还伴随有泥沙的不断运移和悬浮物的沉降。调水调沙过程中,从上游携带下来的大量双酚 A 悬浮于水中,经过长时间的沉降富集,表层泥沙中的双酚 A 含量会比调水调沙后马上测得的双酚 A 浓度高,这应该是调水调沙后测得的双酚 A 含量显著比调水调沙前低的一个主要原因。至于产生上述结果的具体原因,还需要进一步进行调查研究。

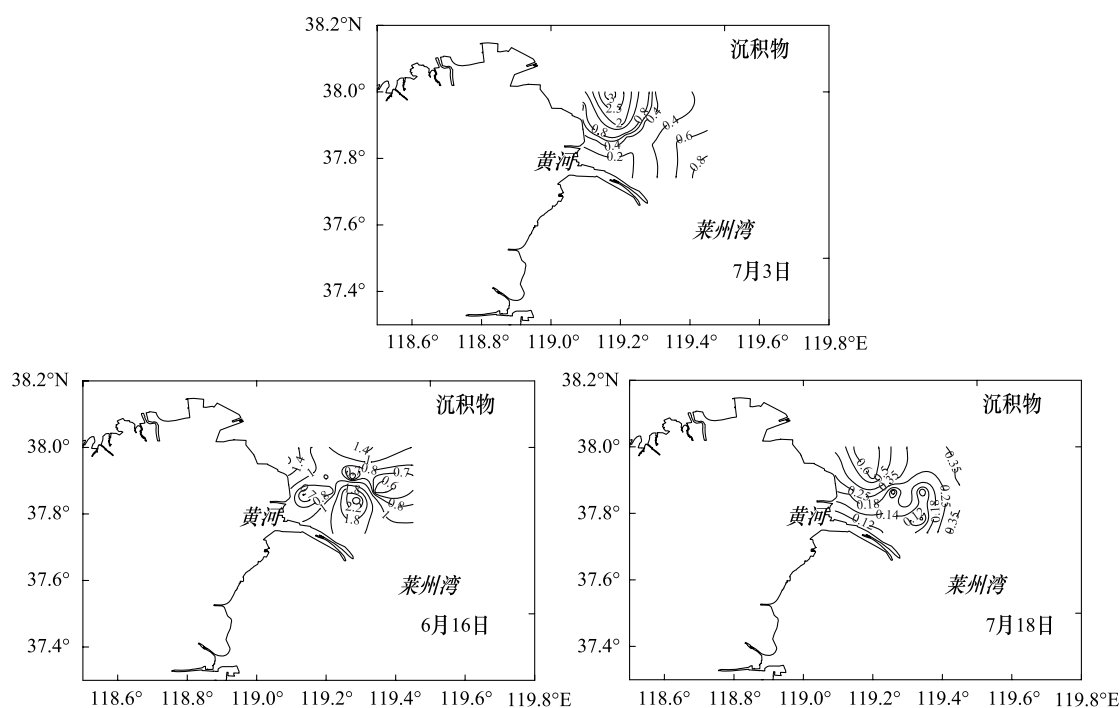


图 5 2011 年调水调沙前后沉积物中双酚 A 含量($\mu\text{g}/\text{kg}$)平面分布

Fig.5 Horizontal distribution of bisphenol A concentration in sediment during the period of water-sediment regulation in 2011

2.4 黄河口海域双酚 A 潜在生态风险评估

双酚 A 属于内分泌干扰物,且具有致癌性,当水体中双酚 A 浓度达到 1 $\mu\text{g}/\text{L}$ 时,能引起腹足类 *Nucella lapillus* 雄性个体出现雌性化特征^[19]。Duft 等还报道了双酚 A 对泥螺胚胎生成的 4 周半效应浓度(EC_{50})为 5.67 $\mu\text{g}/\text{kg}$,10%效应浓度(EC_{10})仅为 0.19 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ^[20]。本研究数据显示,黄河口沉积物中双酚 A 的平均浓度为 1.19 $\mu\text{g}/\text{kg}$,因此河口附近的一些生物可能已经受到了双酚 A 的危害,这方面的研究还有待于进一步开展。

3 结论

(1)黄河河口区域 13 个站位表层海水和沉积物中均有双酚 A 检出,以调水调沙前海水和沉积物中双酚 A 的含量评估黄河口附近双酚 A 的污染程度。海水中双酚 A 浓度为 13.6—64.0 ng/L,平均浓度为 26.2 ng/L,分布规律为离河口越近的站位双酚 A 浓度较高,然后向远海逐渐降低;沉积物中双酚 A 的浓度为 0.559—2.73 $\mu\text{g/kg}$ 干重,平均浓度为 1.19 $\mu\text{g/kg}$,是海水中平均含量的 48 倍,靠近黄河入海口区域的站位,双酚 A 浓度比较高。

(2)黄河河口区域海水中双酚 A 浓度受调水调沙影响而呈现较大变化,调水调沙后的双酚 A 浓度明显提高,调水调沙前与调水调沙后水中的双酚 A 浓度呈显著性差异($P<0.01$)。离入海口近的站位,沉积物中双酚 A 浓度受调水调沙影响较大,调水调沙前与调水调沙中、后呈显著性差异($P<0.01$),调水调沙后含量显著降低。

(3)所监测 13 个站位中,所有站位的双酚 A 浓度均超过 10%效应浓度(EC_{10}),河口附近的一些生物可能已经受到了双酚 A 的危害,存在生态安全问题。

参考文献(References):

- [1] 蒋俊,李秀艳.水环境内分泌干扰物双酚 A 的降解研究进展.上海化工,2009,34(4):25-30.
- [2] Craig D R, Brown E, Craft J A, Davies I M, Moffat C F, Pirie D, Robertson F, Stagg R M, Struthers S. Effects of sewage effluent and ethynyl oestradiol upon molecular markers of oestrogenic exposure, maturation and reproductive success in the sand goby (*Pomatoschistus minutus*, Pallas). Aquatic Toxicology, 2003, 62(2): 119-134.
- [3] 黄少婵,杭义萍.液相色谱-质谱法同时测定塑料制品中的双酚 A 和四溴双酚 A.色谱,2010,28(9):863-866.
- [4] Staples C A, Dom P B, Klecka G M, Oblock S T, Harris L R. A review of the environmental fate, effects, and exposures of bisphenol A. Chemosphere, 1998, 36(10): 2149-2173.
- [5] 李国英.黄河第三次调水调沙试验.人民黄河,2004,26(10):1-8.
- [6] 张大伟,徐辉,王刚.黄河流域水污染问题研究.人民黄河,2005,25(10):12-13,16.
- [7] Jin X L, Jiang G B, Huang G L, Liu J F, Zhou Q F. Determination of 4-tert-octylphenol, 4-nonylphenol and bisphenol A in surface waters from the Haihe River in Tianjin by gas chromatography-mass spectrometry with selected ion monitoring. Chemosphere, 2004, 56(11): 1113-1116.
- [8] 董军,李向丽,梁锐杰.珠江口地区水体中双酚 A 污染及其与环境因子的关系.生态与农村环境学报,2009,25(2):94-97.
- [9] 李正炎,傅明珠,王馨平,高会旺.冬季胶州湾及其周边河流中酚类环境激素的分布特征.中国海洋大学学报:自然科学版,2006,36(3):451-455.
- [10] 张照韩,冯玉杰,高鹏,孙清芳,任南琪.松花江水体内分泌干扰物及雌激素活性调查.哈尔滨工业大学学报,2011,43(12):58-62.
- [11] 李正炎, Li D H. 西瓦湖及其邻近河流中双酚 A 的浓度分布.海洋湖沼通报,2004,(2):30-35.
- [12] 阎波,杨卫芳,李烨,李劲.洹河底泥中有机污染物调查与分析.环境科学与技术,2004,27(1):44-46.
- [13] 邵亮,边海燕,李正炎.夏季渤海表层沉积物中壬基酚和双酚 A 的分布特征与潜在生态风险.海洋环境科学,2011,30(2):158-161.
- [14] Kon C H, Khim J S, Villeneuve D L, Kannan K, Giesy J P. Characterization of trace organic contaminants in marine sediment from Yeongil Bay, Korea: 1. Instrumental analyses. Environmental Pollution, 2006, 142(1):39-47.
- [15] Bian H Y, Li Z Y, Liu P, Pan J F. Spatial distribution and deposition history of nonylphenol and bisphenol A in sediments from the Changjiang River (Yangtze River) Estuary and its adjacent East China Sea. Acta Oceanologica Sinica, 2010, 29(5):44-51.
- [16] Khim J S, Kannan K, Villeneuve D L, Koh C H, Giesy J P. Characterization and distribution of trace organic contaminants in sediment from Masan Bay, Korea: 1. Instrumental analysis. Environmental Science and Technology, 1999, 33(23):4199-4205.
- [17] 齐璞,曲少军,孙赞盈.优化小浪底水库调水调沙运用方式的建议.人民黄河,2012,34(1):5-8.
- [18] 孙卫玲,倪晋仁,郝鹏鹏,孙莉英.泥沙对双酚 A 的吸附及其影响因素研究.环境科学学报,2004,24(6):975-981.
- [19] Oehlmann J, Schulte-Oehlmann U, Tillmann M, Tillmann B. Effects of endocrine disruptors on Prosobranch Snails (Mollusca: Gastropoda) in the Laboratory. Part I: Bisphenol A and Octylphenol as Xeno-Estrogens. Ecotoxicology, 2000, 9(6):383-397.
- [20] Duft M, Schulte-Oehlmann U, Weltje L, Tillmann J, Oehlmann J. Stimulated embryo production as a parameter of estrogenic exposure via sediments in the freshwater mudsnail *Potamopyrgus antipodarum*. Aquatic Toxicology, 2003, 64(4):437-449.