污水和污泥中两类酚类内分泌干扰物的分析方法

沈 钢 余 刚* 蔡震霄 张祖麟

(清华大学环境科学与工程系, 持久性有机污染物研究中心, 北京 100084. * 联系人, E-mail: yg-den@tsinghua.edu.cn)

摘要 对污水和污泥中烷基酚聚氧乙烯醚降解产物和双酚 A 的分析方法进行了研究. 优化了加速溶剂萃取参数, 用 C18 固相萃取柱作为水样萃取净化以及污泥净化的核心步骤, 通过对质谱检测器透镜电压的调整提高 GC/MS 的灵敏度, 获得令人满意的结果. 仪器检出限为 3.2~17.8 pg; 对于污水的分析, 方法检出限为 2.5~11.4 ng/L, 回收率 79.2%~111.4%, 相对标准偏差 6.9%~12.6%; 对于污泥的分析, 方法检出限为 0.3~2.1 ng/g(干重), 回收率 68.5%~114.0%, 相对标准偏差 8.9%~16.0%.

关键词 内分泌干扰物 烷基酚聚氧乙烯醚 双酚 A 污泥 污水

烷基酚聚氧乙烯醚(Alkylphenol Ethoxylates, AP_nEOs)和双酚A(Bisphenol A, BPA)是两类重要的酚类内分泌干扰物, 研究表明污水处理厂中的污水和污泥是其存在的重要环境介质^[1~4]. 由于AP_nEOs和BPA含量低(经常处于痕量或者超痕量级), 污水和污泥体系复杂、干扰组分多, 给分析带来了一定的困难. 首先必须有合理的萃取方法将目标化合物从复杂的环境介质中萃取出来; 其次要保证净化步骤能够去除大量的干扰物质; 另外由于目标化合物含量低, 需要分析方法的灵敏性. 水样中AP_nEOs和BPA的萃取经常采用液液萃取^[5]、固相萃取(SPE)^[6~7]和固相微萃取(SPME)^[8], 其中固相萃取溶剂用量少、操作方便且方法平行性好. 污泥中AP_nEOs和BPA的萃取方法有超临界流萃取^[9]、索氏萃取^[10]、加速溶剂萃取^[11]、超声萃取^[12]等. 其中加速溶剂萃取方法溶剂量小、萃取速度快. 对于萃取液的净化, 较多采用手动填充的硅胶柱、三氧化二铝柱或者Florisil柱等^[11,13~15]. 由于手动操作, 过程较为繁琐, 且平行性受一定影响. 分析仪器上经常采用气相或者液相色谱配备不同的检测器, 较多地使用质谱检测器. 因为AP_nEOs和BPA的挥发性较差, 在用气相色谱检测时往往使用衍生化反应后进样, 常用的衍生化方法有甲基化、乙酰基化和硅甲基化等^[14].

由于AP_nEOs各种降解产物和BPA在污泥等憎水性强的体系中吸附行为存在较大差别^[13], 对多种AP_nEOs降解产物和BPA进行同时测定有一定困难, 这方面的分析方法并不多见. 已有的报道基本都使用LC/MS作为分析仪器^[12], 关于使用GC/MS的报道仅限于对一两种AP_nEOs降解产物和BPA进行分

析^[7]. 因此, 本研究的目的是针对污水和污泥中 5 种 AP_nEOs降解产物和BPA, 使用GC/MS作为分析仪器, 对分析方法中关键的 3 个部分: 萃取、净化、仪器检测进行优化, 建立一套可用于污水和污泥中这些化合物同时测定的分析方法.

1 实验

1.1 药品和仪器

壬基酚(4-NP, 不同支链结构的混合物)、叔辛基酚(4-t-OP)、正辛基酚(4-n-OP)、壬基酚聚氧乙烯醚(NP_nEO, $n=1\sim3$, 平均聚合度 2)购自东京化成公司. 双酚 A(BPA)、回收率指示物(Sur)BPA-*d*14 和内标(IS) 蒎-*d*10 均购自 Sigma-Aldrich 公司. 硅甲基衍生化试剂 BSTFA(含有 1%TMCS)购自 Supelco 公司. 有机溶剂均为 HPLC 纯, 购自 FISCHER 公司. 固相萃取柱(ENVITM-18, 1 g/6 mL) 购自 Supelco 公司. 以上各组分的储备溶液为 1000 mg/L, 储备于丙酮中. 混合的标准溶液中各个组分均为 50 mg/L(平均聚合度为 2 的 NP_nEO 为 200 mg/L), 内标物的浓度为 100 mg/L. 采用 6 点标准曲线法, 浓度范围从标准溶液浓度至其 1/32 浓度.

1.2 萃取

水样的萃取和净化在固相萃取步骤同时完成. 方法如下: 将 100 μ L 混合标样加入 1 L 污水中. 依次使用 12 mL 丙酮和 12 mL 高纯水活化 SPE 柱. 以大约 5 mL/min 流速将水样通过 SPE 柱, 全部水样过完以后, 继续抽真空 5 min. 将 SPE 柱冷冻干燥一晚上(Freezone[®] 4.5, Labconco 公司)除去水分, 用 10 mL 选定的溶剂淋洗柱子, 流速为 1~2 mL/min. 同时进行不加标的污水萃取, 计算回收率的时候将这部分扣除.

对于污泥的萃取本文采用了两种方法:加速溶剂萃取和超声萃取.加速溶剂萃取步骤为(One PSE, Applied Separation 公司):称量 5 g 加入了 100 μ L 混合标样的污泥样品(已经过冷冻干燥和过筛),加入适量铜粉,选取一定的有机溶剂作为萃取剂,设定萃取压力和温度,静态提取时间为 5 min,循环 2 次,随后用溶剂快速冲洗样品 25 s(约为萃取釜容积的 1/2),氮气吹扫 2 min 以收集全部提取液,合并所有萃取液,总计在 50 mL 左右.将此萃取液高速离心 1 min(10000 r/min, 20 $^{\circ}$ C),取上清液,进一步用微弱氮气浓缩后,进行净化和后续处理.超声萃取也是一种常用的固液萃取手段,但是在 AP_nEOs 和 BPA 中的萃取不多见.本文的方法如下:称取 5 g 加入了 100 μ L 混合标样的污泥样品(已经过冷冻干燥和过筛)于锥形瓶中,加入适量铜粉,加入 100 mL 萃取剂,超声萃取 30 min 后静置约 12 h.将上清液转移至另一锥形瓶中,向泥样中加入相同的萃取剂,萃取 30 min.静置 2 h,合并两次萃取的上清液.后续处理步骤同加速溶剂萃取.

1.3 净化

水样的净化在固相萃取步骤同时完成.污泥萃取液的净化用 C18 固相萃取柱进行.将萃取液浓缩为 2 mL 后加入到约 200 mL 高纯水中,后续处理同水样的固相萃取方法.在单独评价净化这一步骤的回收率的时候,为了避免由于萃取造成的回收率的变化,按如下方法进行:称取一定重量的已经冻干和研磨过筛的干污泥,按照超声萃取或者加速溶剂萃取的条件进行萃取,在这“空白萃取液”中加入 100 μ L 混合标样,然后按照净化方法进行处理.同时将不加标的“空白萃取液”也按相应净化方法处理.单独评价净化这一步的回收率经扣除“空白萃取液”后计算得出.

1.4 衍生

BSTFA 和酚类物质的反应在极性体系中速度较快,本文的反应体系采用丙酮溶剂^[14],用微弱氮气将

净化后的溶液浓缩到 0.4 mL,加入 50 μ L 内标,加入 100 μ L 衍生化试剂,衍生后上 GC/MS 分析.如果不是用丙酮作为洗脱溶剂则先用氮气将溶液吹干,转化成丙酮体系再进行衍生.剧烈混合 30 s,进行 GC/MS 分析.

1.5 GC/MS 方法和条件

气相色谱-质谱联用仪为 Finnigan Trace DSQ GC/MS,色谱柱为 DB-5MS(30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 μ m) 毛细管色谱柱.升温程序为初始温度 40 $^{\circ}$ C,保持 4 min; 20 $^{\circ}$ C/min 升温到 180 $^{\circ}$ C,保持 1 min; 2 $^{\circ}$ C/min 升温到 245 $^{\circ}$ C,保持 2 min; 20 $^{\circ}$ C/min 升温到 280 $^{\circ}$ C,保持时间 10 min.载气为氦气,流量为 1 mL/min.不分流进样,进样量 1 μ L,进样口温度 260 $^{\circ}$ C.采用 SIM 模式内标法定量,选取的特征离子见表 1.

2 结果和讨论

2.1 SPE 柱用于水样萃取和净化

在固相萃取中, C18 是使用较多的一种反相萃取填料,许多公司对其进行了改进以使其更适应环境分析的要求,比如本文采用的 ENVITM-18 柱.最近有些研究表明,对于某些中等极性或极性内分泌干扰物, Waters 公司的 Oasis@HIB 固相萃取柱子的性能要略优于 C18 柱^[1].但本研究的一个重要目的是同时使用固相萃取柱作为污泥净化,以避免繁琐的操作,实现批量处理提高效率, Oasis@HIB 柱由于价格昂贵不太适合.在对水样的处理中,用加标的污水进行回收率的实验.加标后水样通过固相萃取柱,用丙酮作为洗脱剂,其回收率和标准偏差(平行 6 次)令人满意,结果见表 2.

2.2 污泥萃取

由于上文提及的各种优势,加速溶剂萃取(ASE)在近年来的使用逐渐增多.影响 ASE 萃取效率的主要因素为溶剂种类、萃取温度、以及萃取压力.基于

表 1 化合物的特征离子以及质谱透镜电压调整的参考质量数

组分	4- <i>t</i> -OP	4- <i>n</i> -OP	4-NP	NP ₁ EO	NP ₂ EO	BPA	IS	Sur
SIM 离子	207,208	179,278	193,207,221	251,265,279	281,295,309,323	352,372	188	368,386
加强的离子	219	219	219	264	264	414	—	—

1) 易伟程. 固相萃取技术用于城市污水中环境内分泌干扰物质的研究. 北京工业大学硕士学位论文, 2002

表 2 方法的检测限、回收率和相对标准偏差

	仪器检测限/ μg	水样			污泥样		
		方法检测限/ $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$	回收率/%	相对标准偏差/%	方法检测限/ $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$	回收率/%	相对标准偏差/%
4- <i>t</i> -OP	4.3	2.5	82.3	9.3	0.5	88.8	9.8
4- <i>n</i> -OP	3.2	2.4	79.2	8.4	0.3	114.0	12.0
4-NP	6.0	3.9	111.4	6.9	0.7	88.7	11.1
NP ₁ EO	14.1	9.3	87.6	9.5	1.9	80.2	16.0
NP ₂ EO	17.8	11.4	97.5	12.6	2.1	92.3	8.9
BPA	7.6	4.6	87.8	7.4	1.2	68.5	14.0

已有文献对本研究的部分化合物的加速溶剂萃取参数^[11,16-18],本研究设定了一个 3 因素 4 水平的正交实验(实验条件如表 3 所示),旨在用于研究同时萃取烷基酚聚氧乙烯醚降解产物和双酚 A 的最佳加速溶剂的条件,以及各个因素的优先顺序。

表 3 3 因素 4 水平的正交实验

水平	溶剂	温度/ $^{\circ}\text{C}$	压力/atm
	丙酮	60	60
	丙酮:正己烷=1:1(体积比)	100	90
	丙酮:二氯甲烷=1:1(体积比)	140	120
	二氯甲烷	—	150

a) 1 atm=1.013 $\times 10^5$ Pa

实验结果经过极差分析,除 BPA 和 BPA-*d*14 之外各个指标的最优条件为丙酮/140 $^{\circ}\text{C}$ /150 atm, BPA 和 BPA-*d*14 的最优条件为丙酮和正己烷 1:1/140 $^{\circ}\text{C}$ /150 atm. 对本研究中所有的化合物,各个影响因素的重要程度从高到低均为溶剂种类、萃取温度、压力. 萃取溶剂的选择应基于分析的目标化合物以及不同的基质,但是遗憾的是至今没有对不同类型溶剂的萃取机理的清楚阐述^[19],因此选择的依据主要是依赖已有的报道以及实验尝试. 经验表明,一般应选择极性较大的溶剂,且混合溶液效率较高. 图 1(a)表示了使用不同溶剂时加速溶剂萃取的回收率. 丙酮对烷基酚聚氧乙烯醚产物有很好的回收率,此时 BPA 和 BPA-*d*14 的回收率为 68.5% 和 63.3%,稍低于 70% 的下限;丙酮和正己烷混合溶液作为萃取剂, BPA 和 BPA-*d*14 的回收率略有提高,为 71.8% 和 66.7%,但是烷基酚聚氧乙烯醚的回收率普遍降低较多. 在实际操作中为了方便,采用丙酮作为萃取溶液. 虽然 BPA 回收率较低,但是 BPA-*d*14 与 BPA 性质相近,回收率也非常接近,可以监控 BPA 的回收过程并且用于 BPA 的回收率校正. 整个污泥分析的回收率和标准偏差见表 2.

有关研究表明,在有机物的萃取过程中,将有机

物从基质的活性位脱附下来是整个萃取过程的限速步骤,因此较高的温度有助于提高溶剂的溶解能力,更好地破坏有机物和基团活性位之间的作用力,并且温度的提高使溶剂的表面张力和黏度下降,保持溶剂和基质之间良好的接触. 压力的升高引起萃取效率的提高,主要是通过把基质中的孔隙水中的组分萃取出来^[20]. 本研究中最高回收率在最高温度和压力条件下达到,与该研究一致. 由于该温度和压力已经接近仪器的上限,而且已经获得较满意的回收率,因此没有增大温度和压力进行进一步实验.

图 1(b)为不同的溶剂下超声萃取的回收率. 与加速溶剂相比,超声萃取的各个溶剂之间的相对回收率的比例基本是一致的,但是图 1(b)的回收率要明显低于图 1(a),不能满足要求,且标准偏差也大一些,这可能是由于超声萃取的中间步骤较多引起的.

2.3 净化

在对水样中的 AP_nEOs 降解产物和 BPA 进行固相萃取时,丙酮可用作洗脱剂,但是在对于污泥萃取液的水溶液进行净化的时候,实验发现如果用丙酮作为洗脱剂,会造成回收率较低(见图 2). 原因可能是由于该体系中的干扰物质远大于水中目标化合物的数量,由于丙酮极性较强,许多极性干扰物会被一起洗脱下来,造成分析的干扰. 因此本研究尝试了不同极性的溶剂对 SPE 柱子的洗脱效果. 图 2 表示了不同比例的正己烷和丙酮的混合溶液作为淋洗剂的情况下目标组分的回收率($n=3$). 极性太强或者太弱的回收率均不太令人满意,正己烷含量在 40%~80% 之间组分的回收率较高,40%,60%和 80% 比例下各组分的平均回收率范围分别为 53.1%~122.0%, 85.3%~105.2% 和 60.2%~123.3%. 本研究选用正己烷:丙酮=60%:40%作为污泥净化的洗脱剂. 并且在用混合溶剂洗脱之前,先用纯的正己烷对 SPE 柱进行淋洗,以除去一些弱极性的干扰物.

图1 加速溶剂萃取和超声萃取下不同溶剂的回收率

(a) 加速溶剂萃取; (b) 超声萃取; A, 丙酮; B, 二氯甲烷; C, 丙酮/正己烷=1:1; D, 丙酮/二氯甲烷; $n = 3$ 图2 不同洗脱剂用固相萃取柱进行污泥萃取液的净化($n = 3$)

图3为标样、北京某污水处理厂污泥以及北京某污水处理厂进水经过该方法处理后的谱图。从谱图上可见,经过上述方法处理后,样品达到了很好的净化效果。

2.4 衍生

许多 GC 和 GC/MS 配备了自动进样系统,有助于样品的大批量分析,但是必须保证样品可以长时间保持稳定。在本方法中,由于需要将化合物进行衍

生反应后才进样,必须保证衍生物的稳定性。将衍生物置于自动进样器的小瓶在空气中常温密闭存放,每隔一定时间进行 GC/MS 检测,研究发现至少在 48 h 之内衍生物在丙酮中不会发生降解。因此,可以用自动进样器进行大批量分析。

2.5 质谱检测器灵敏度的提高

对于环境中有机物的痕量分析来说,提高仪器的灵敏度具有重要的意义。在质谱检测器中,化合物

图 3 不同样品的 GC/MS 总离子流图
标样、污泥和污水 3 种样品中(a) 4-*t*-OP, 4-NP, IS, 4-*n*-OP 的谱图; (b) NP₁EO 的谱图; (c) Sur 和 BPA 的谱图; (d) NP₂EO 的谱图

表 4 部分化合物在同样进样量下透镜电压调整前后的信号/噪声比

	4- <i>t</i> -OP	4- <i>n</i> -OP	BPA
A 全扫描	36024	18215	61131
B 全扫描&透镜电压优化	42929	22140	58001
C 选择离子(SIM)	33099	17552	29792
D 选择离子(SIM)&透镜电压优化	38941	22048	30113

<https://engine.scichina.com/doi/10.1360/972005-316>

图4 不同质谱条件下响应变化比较
仪器操作条件 A, B, C, D 的意义见表 4

被电子(EI 源方式)打碎后,其碎片离子通过电子透镜进入质量分析器。Finnigan Trace DSQ 的透镜组有 3 个电子透镜,其中间的电子透镜起到了选择离子的作用。在全扫描模式下,该透镜在不同的时间改变不同的电压,以让不同质量数的离子通过;在选择离子模式下,可以针对不同目标化合物的特征离子,手动调谐其电压,增加对该质量数附近离子的敏感程度。对某一化合物,只能选择参考气特征离子质量数中的一个(与目标化合物特征离子质量数相近的),使透镜电压在该质量数左右增加灵敏度。

表 1 列出了化合物所对应的特征离子以及调整透镜电压时选择的质量数。图 4 表示了质谱检测器不同条件下化合物的相对峰面积(即化合物的峰面积/内标峰面积)。仪器操作模式 A, B, C, D 的意义见表 4。从图上可以看出,一般来说,选择离子模式下化合物的响应要高于全扫描模式,针对某特征离子对透镜经过优化后化合物的响应要高于未经优化的。从表 4 部分化合物的信号/噪声比看出,对透镜电压进行优化后,不光是化合物的响应得到了提高,而且信号/噪声比也得到了提高。(由于 NP, NP₁EO, NP₂EO 等化合物具有不同结构的烷基取代基,因此在总离子流谱图上并不是一个峰,因为无法通过软件自动计算其信号/噪声比)。可见在选用 SIM 模式的时候,如果化合物的特征离子的质量数集中在参考气某个特征离子质量数的附近,则可以调整透镜的电压,使得仪器对该质量数附近的离子更加灵敏。特别对于水样的分析,一般水样的浓缩倍数都在 2000 倍以上,仪器检测限的略微降低会带来整个分析方法检测限的

大幅度降低。

2.6 方法的检测限、回收率和相对标准偏差

表 2 列出了仪器检测限、水样的方法检测限和回收率以及污泥样的方法检测限和回收率。本研究定义仪器检测限(IDLs)为峰信噪比为 3 时的进样量,方法检测限(MDLs)根据 LODs 以及样品的浓缩倍数和回收率换算^[20]。加标水样和加标泥样的回收率实验分别重复 6 次和 3 次。回收率和标准偏差均符合 US EPA 标准;根据一般污水和污泥中 AP_nEOs 降解产物和 BPA 的存在浓度^[21],检测限完全可以满足分析的要求。

3 方法验证和应用

应用上述方法对北京某城市污水处理厂进水、出水 and 最终污泥中的这几类酚类内分泌干扰物进行了分析。从表 5 可见,这几种物质在进水中均有检出,大部分物质在污水处理厂中有较好的去除。对于污泥样品,同时按照 Li 等人^[14,15]报道的 Florisil 填充柱子进行净化,结果显示对同一种样品,这两种方法测得的浓度基本一致。尽管在出水中的浓度较低,双酚 A、壬基酚以及两种壬基酚聚氧乙烯醚在污泥中均有较高浓度,因此,被污泥的吸附可能是其在污水处理过程中得到去除的一个重要原因。

表 5 北京某城市污水处理厂进水、出水 and 最终污泥中几种酚类内分泌干扰物的浓度

	进水 / $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	出水 / $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	污泥/ $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ (本文净化方法)	污泥/ $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ (文献 ^[14,15] 净化方法)
BPA	148.5	0.1	31.5	28.3
4-t-OP	0.3	n.d.	0.1	0.1
4-n-OP	0.1	n.d.	n.d.	n.d.
4-NP	13.9	0.2	22.8	25.6
NP1EO	25.1	0.7	23.2	19.5
NP2EO	17.4	5.1	7.7	6.2

4 结论

本研究建立了污水和污泥中多种烷基酚聚氧乙烯醚降解产物和双酚 A 同时分析的方法。水样中的化合物通过 C18 固相萃取,经过硅甲基衍生化试剂衍生后经 GC/MS SIM 分析;污泥中的化合物以丙酮作为溶剂进行加速溶剂萃取,萃取液在离心后浓缩至 2 mL 左右,加入高纯水中经 SPE 柱净化,以丙酮和正己烷混合溶液(其中正己烷占 60%)淋洗,衍生化

进行 GC/MS SIM 分析. 该方法对萃取溶剂、温度和压力进行了优化, 对样品净化步骤进行了改进, 并且通过改变质谱检测器的电压提高了仪器灵敏度, 具备良好的回收率和相对标准偏差, 大多数化合物的检测限在 1 ng/L 和 1 ng/g (dw) 量级, 完全可以满足污水和污泥中相关分析的需要, 为这两类内分泌干扰物的进一步研究提供了分析手段的保障.

致谢 本工作为国家重点基础研究发展规划(批准号: G1999045711)资助项目.

参 考 文 献

- Johnson A C, Sumpter J P. Removal of endocrine disrupting chemicals in activated sludge (1): e treatment works. *Environmental Science and Technology*, 2001, 35 (24): 4697~4703[DOI]
- Korner W, Bolz U, Submuth W. Input/output balance of estrogenic active compounds in a major municipal sewage plant in Germany. *Chemosphere*, 2000, 40 (9): 1131~1142[DOI]
- 杜兵, 张彭义, 张祖麟, 等. 北京市某典型污水处理厂中内分泌干扰物的初步调查. *环境科学*, 2004, 25 (1): 114~116
- Fromme H, Kuchler T, Otto T, et al. Occurrence of phthalates and bisphenol A and F in the environment. *Water Research*, 2002, 36 (6): 1429~1438[DOI]
- Rudel R A, Melly S J, Geno P W. Identification of alkylphenols and other estrogenic phenolic compounds in wastewater, septage, and groundwater on Cape Cod, Massachusetts. *Environmental Science and Technology*, 1998, 32 (7): 861~869[DOI]
- Hoai P M, Tsunoi S, Ike M. Simultaneous determination of degradation products of nonylphenol polyethoxylates and their halogenated derivatives by solid-phase extraction and gas chromatography-tandem mass spectrometry after trimethylsilylation. *Journal of Chromatography A*, 2003, 1020 (2): 101~171
- Liu R, Zhou J L, Wilding A. Simultaneous determination of endocrine disrupting phenolic compounds and steroids in water by solid phase extraction-gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 2004, 1022 (1): 179~189[DOI]
- Alfredo D, Ventura F, Galceran M T. Simultaneous determination of estrogenic short ethoxy chain nonylphenol and their acidic metabolites in water by an in-sample derivatization/solid-phase microextractin method. *Analytical Chemistry*, 2002, 74 (15): 3869~3876[DOI]
- Lin J W, Arunkumar R. Efficiency of supercritical fluid extraction for determining 4-nonylphenol in municipal sewage sludge. *Journal of Chromatography A*, 1999, 84 71~79[DOI]
- Scott W P, Anthony G H, Larry P W. Nonylphenol in anaerobically digested sewage sludge from New York state. *Environmental Science and Technology*, 2002, 36(17): 3678~3682[DOI]
- Mark J, Guardia C, Robert C H. Alkylphenol ethoxylate degradation products in land-applied sewage sludge (biosolids). *Environmental Science and Technology*, 2001, 35(24): 4798~4804[DOI]
- Petrovic M, Barcelo D. Determination of anionic and nonionic surfactants, their degradation products and endocrine-disrupting compounds in sewage sludge by liquid chromatography/mass spectrometry. *Analytical Chemistry*, 2000, 72(19): 4560~4567[DOI]
- Roland J W, Horst F S. Simultaneous determination of 4-nonylphenol and bisphenol A in sewage sludge. *Analytical Chemistry*, 2002, 74 (14): 3566~3574[DOI]
- Li D H, Jongman P. Siyl derivatization of alkylphenol, chlorophenols, and bisphenol A for simultaneous GC/MS determination. *Analytical Chemistry*, 2001, 73(13): 3089~3095[DOI]
- Li D H, Oh J R, Park J. Direct extraction of alkylphenols, chlorophenols and bisphenol A from acid-digested sediment suspension for simultaneous gas chromatographic-mass spectrometric analysis. *Journal of Chromatography A*, 2003, 1012(2): 207~214[DOI]
- Kreibelmeier A, Durbeck H W. Determination of alkylphenols and linear alkylbenzene sulfonates in sediments applying accelerated solvent extraction (ASE). *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 1996, 354 (7): 921~924
- Crocel V, Patrolecco I, Polesello S. Extraction of nonylphenol and nonylphenol ethoxylates from river sediments: Comparison of different extraction techniques. *Chromatograph*, 2003, 58 (3): 145~149
- Shang D Y, Macdonald R W, Ikononou M G. Persistence of nonylphenol ethoxylate surfactants and their primary degradation products in sediments from near a municipal outfall in the Strait of Georgia, British Columbia, Canada. *Environmental Science and Technology*, 1999, 33(9): 1366~1372[DOI]
- Bjorklund E, Nilsson T, Bowadt S. Pressurized liquid extraction of persistent organic pollutants in environmental analysis. *Trends in analytical Chemistry*, 2000, 19(7): 434~446[DOI]
- Jorge E I, Isabelle S, Rice C. Analysis of octyl- and nonylphenol and their ethoxylates in water and sediments by liquid chromatography/tandem mass spectrometry. *Analytical Chemistry*, 2003, 75 (18): 4811~4817[DOI]
- Ying G G, Williams B, Kookana R. Environmental fate of alkylphenol and alkylphenol ethoxylates-a review. *Environmental International*, 2002, 28(3): 215~226[DOI]

(2005-03-03 收稿, 2005-05-12 收修改稿)