环境激素及其检测方法的研究进展

冯叙桥[1,2]，肖 琳[1,3]，李 乐[4]，孙炳新[2]，薛 强[3]，邹明强[3]
（1. 沈阳农业大学 食品学院，辽宁 沈阳 110866；2. 渤海大学 食品科学研究院，辽宁省食品安全重点实验室，辽宁 锦州 121013；3. 中国检验检疫科学研究院，北京 100123；4. 商务部流通产业促进中心，北京 100070）

摘要：简要介绍了环境激素的危害及检测方法的发展情况，对环境激素检测的前处理方法和检测手段进行了概述，对传统前处理方法和固相萃取、固相微萃取技术进行了比较。对主要的检测方法的研究进展进行了分析，并对检测技术发展前景作了展望。

关键词：环境激素；前处理方法；检测方法
中图分类号：X 703；O 675.72　**文献标志码**：A　**文章编号**：1673—1689(2013)02—0232—08

Research Advances on Environmental Hormone and Its Development of Detection Methods

FENG Xu-qiao[1,2]，*XIAO Lin*[1,3]，*LI Le*[4]，*SUN Bing-xin*[2]，*XUE Qiang*[3]，*ZOU Ming-qiang*[3]
(1. College of Food Science, Shenyang Agricultural University, Shenyang 110866, China; 2. Food Science Research Institute of Bohai University, Food Safety Key Lab of Liaoning Province, Jinzhou 121013, China; 3. Chinese Academy of Inspection and Quarantine, Beijing 100123, China; 4. Circulation Industry Promotion Center of China Ministry of Commerce, Beijing 100070, China)

Abstract: Various aspects of environmental hormone have been reviewed briefly and its pretreatment and detection methods been outlined with emphasis on the comparison between traditional pretreatment methods and modern methods such as SPE and SPME. Moreover, the research advance of the main detection methods have been analyzed and their future development been envisaged.

Keywords: environmental hormone, pretreatment method, detection method

随着工业的发展，以及药品、塑料制品和除草剂等的广泛使用，产生了大量环境激素，而这些激素正在影响着人们的生产生活和身体健康。环境激素能导致生物及人体的性激素分泌量及活性下降，生殖器官异常，引发癌症，并且可以影响后代的健康。环境激素是继臭氧层破坏、温室效应之后的又一全球性环境问题，也是国际上环境科学领域中的热门研究课题。本文中主要介绍了环境激素分析的前处理方法及检测手段等的研究进展。

1 环境激素

早在 20 世纪 30 年代，就曾有学者提出有关雌

收稿日期：2012-12-06
基金项目：辽宁省科技厅重点项目(2008205001)；渤海大学人才引进基金项目(BHU20120301)。
作者简介：冯叙桥(1961—)，河北曲阳人，教授，博士研究生导师，主要从事农产品质量与安全方面的研究。E-mail：feng_xq@hotmail.com

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

激素效应的报道。1977 年，日本学者提出了“环境激素”这一名词，但以上两者都没有引起人们的关注。随后，在 1991 年，英、美、日等国先后召开了有关环境内分泌干扰物的科学研讨会[1-2]。1995 年，美国政府设立了由环保局（EPA）领导的内分泌干扰物工作组，进行环境内分泌干扰物（endocrine disrupting chemicals disruptors，EDCs/EDs）的研究[1,3]。1996 年，美国《波士顿环境》报的记者戴安·达玛诺斯基（D. Dumanoski）在与另 2 人（T. Colborn 和 J.P. Myers）所著的《被夺去的未来》（*Our Stolen Future*）[4]一书中正式提出“环境激素”（Environmental Hormones）这个名词，立即引起全球有识之士的重视。进入 21 世纪之后，随着人们生活水平的提高，人们更注重环境保护和身体健康，环境激素的危害理所当然受到了更多的关注。

环境激素也称环境荷尔蒙、环境内分泌干扰物，是指一类可以通过与雌激素受体结合或者干扰细胞信号传导等方式模拟或部分模拟雌激素作用的化合物[5]，可分为天然雌激素、植物性和真菌性雌激素、人工合成的雌激素和环境化学污染物[5-6]。随着人口数量的增长和工业化的发展，大量的环境激素被释放到环境中，而且其化学性质比较稳定，不易降解，能在环境中持久存在，可以通过食物链的富集作用进入机体内，从而在体内长期而缓慢地发挥作用。由于环境激素的种类较多，结构上也存在着一定的差异，因此它们在机体内发挥的效应也不同。其效应与作用主要体现在以下 3 方面：一是拮抗和模仿内源性激素；二是破坏机体内正常内源性激素的生成和代谢；三是可以破坏雌激素受体的生成、代谢等功能[7]。图 1 为环境激素的作用机制及对机体的影响。环境激素对人类的影响主要是通过影响蛋白质合成、编码 DNA 及激素的合成来使人体生殖系统及神经系统变得异常。环境激素已经成为继臭氧层破坏、全球变暖后的第三大环境问题，并被喻为威胁人类生存的定时炸弹[6]，所以对环境激素的检测尤为重要。

2 环境激素的检测

2.1 环境激素检测的前处理方法

目前，环境激素主要利用仪器分析方法进行检测，故需要对样品进行前处理。常规的前处理方法有索氏提取法和液液萃取法，而固相萃取、固相微萃取等新方法正以其省时省力、回收率高等优点逐步发展起来并受到关注[8]。

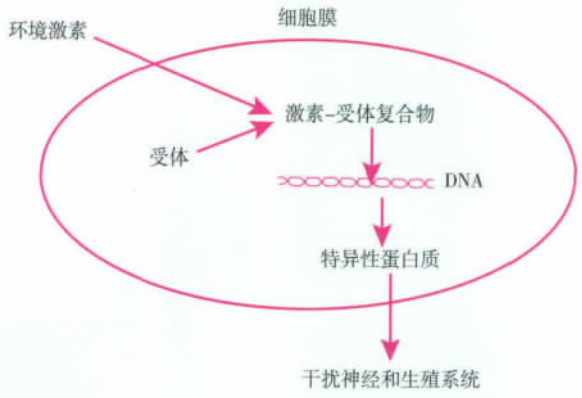


图 1 环境激素作用机制及影响

Fig. 1 Mechanism and effect of evironmental hormone

2.1.1 索氏提取法 索氏提取法（Soxhlet）主要针对固体、半固体样品进行前处理，是一种液固萃取方法。该方法是利用在沸腾时冷凝下来的萃取溶剂对被萃取样品进行反复萃取，从而使萃取溶剂的用量大大减少，比传统的液固萃取节省溶剂。杨伟球[9]等在测土壤中六六六残留时用索氏提取法加标回收率可达 93%~124%。该方法可提取的样品量大，回收率高，但提取物的干扰组分较多，需要进一步纯化，且提取时间长、操作步骤繁琐[10]。

2.1.2 液液萃取法 液液萃取法（Liquid-liquid Extraction，LLE）主要针对液体样品进行前处理。液液萃取是利用两种不相溶的液相之间物化性质的差异来进行物质的差别分配，从而使溶质从一相转移至另外一相[11]。孙玉梅等[12]测地下水中半挥发性有机物时液液萃取法的加标回收率普遍低于 65%。该方法虽然操作简便，但在操作过程中需要大量的有机溶剂且样品易乳化，对环境的污染较大，且回收率很低[13]。

2.1.3 固相萃取法 固相萃取（Solid Phase Extraction，SPE）产生于20 世纪 70 年代后期，是由液-固萃取和液相色谱技术相结合而发展起来的一种样品前处理方法。图 2 为 SPE 柱的基本结构。图 3 为固相萃取基本原理，它是利用固体吸附剂吸附液体样品中的目标化合物，使之与样品的基体和干扰物分离，再通过洗脱液洗脱或加热解吸附，达到分离和富集目标物的目的[14]。虽然 SPE 的操作步骤稍为繁琐，但随着自动化仪器的应用，可以实现几十个样品同时处理，自动加液，全部实现计算机操

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

作。目前,SPE 技术在环境分析、食品分析及药物分析中的应用比较广泛。戴树桂[15]等采用 C18 固相萃取柱,系统地研究了环境水样中邻苯二甲酸酯类化合物的固相萃取预富集方法,回收率在 96.5%~120%之间。Surong Mei[16]等采用分子印迹固相萃取(Molecular imprinted solid phase extraction,MISPE)技术检测痕量双酚 A,在最优条件下,相对标准偏差低于 5.8%,不同样品的回收率在 71.2%~86.23%之间。SPE 技术克服了液-液萃取易乳化、相对分离慢等缺点,并且具有有机溶剂消耗少、环境污染小、富集倍数高[17]等优点,符合绿色化学要求。

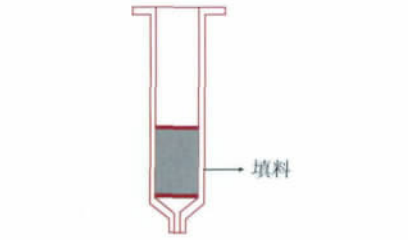


图 2 SPE 柱

Fig. 2 SPE column

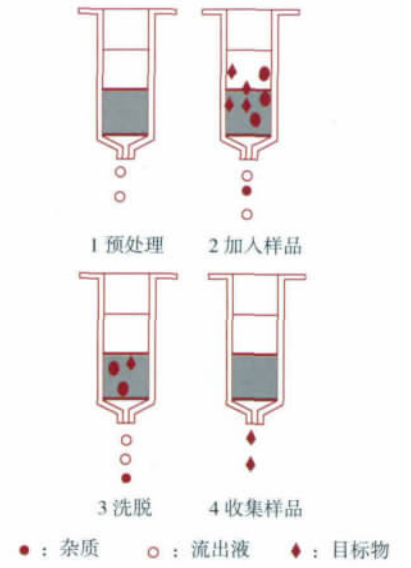


图 3 固相萃取的基本步骤

Fig. 3 Basic SPE procedures

2.1.4 *固相微萃取法* 固相微萃取(solid-phase microextraction,SPME)技术是 1989 年由加拿大 Waterloo 大学 Pawliszyn 教授的研究小组以固相萃取为基础研发出的一种非溶剂萃取方法[14,18]。固相萃取装置由萃取头和手柄组成,核心部分是萃取头的涂层部分,涂层的厚度和种类在很大程度上决定了方法的灵敏度和选择性。该方法通过涂层对样品中的有机成分进行萃取、富集,再通过气相色谱的进样器直接将其热解吸,使样品前处理的过程极大地简化,提高了工作效率。图 4 即为固相微萃取装置。SPME 有 3 种基本的萃取模式:直接萃取(Direct Ectraction SPME)、顶空萃取(Headspace SPME)和膜保护萃取(membrane-protected SPME)。直接萃取主要用于干净基体的液体样品和气态样品,是将纤维头直接插入液体样品或直接暴露在空气中,使样品被吸附在涂层上从而实现样品的萃取过程。顶空取样适用于易挥发及半挥发的物质。而膜保护 SPME 的主要目的是为了在分析很脏的样品时保护萃取固定相,避免其受到损伤,与顶空萃取 SPME 相比,该方法对难挥发性物质组分的萃取富集更为有利。另外,由特殊材料制成的保护膜对萃取过程提供了一定的选择性。该项技术易于自动化并且可以与其他技术如液相色谱、气相色谱、傅里叶变换红外光谱(FTIR)、电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)等在线联用。王超英[19]等采用固相微萃取/高效液相色谱联用分析水样中邻苯二甲酸酯,回收率可达到 82%~128%。SPME 法并不是将待测物全部分离出来,而是通过样品与固相涂层之间的平衡来达到分离目的。该技术自 20 世纪 90 年代问世至今,以其用量少、操作方便快速,集采样、萃取、浓缩和进样为一体等优点得到广泛关注。

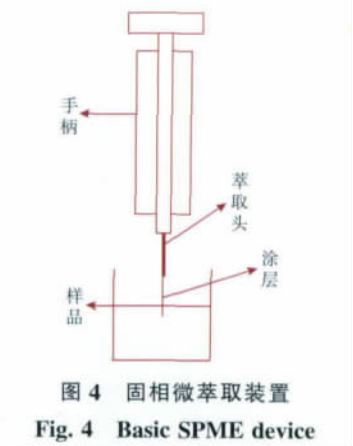


图 4 固相微萃取装置

Fig. 4 Basic SPME device

2.1.5 *超临界流体萃取法* 超临界流体萃取(Supercritical Fluid Extraction,SFE)是利用处于超临界状态的流体为萃取剂,对液体或固体样品中待测组分进行萃取的方法。该方法是在较低温度下,不断增加气体的压力时,气体会转化成液体。当温度增高时,液体的体积增大。对于某一特定的物质而言总存在一个临界温度和临界压力,高于临界温

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

度和临界压力后，物质不会成为液体或气体，这一点就是临界点。在临界点以上的范围内，物质状态处于气体和液体之间，这个范围之内的流体称为超临界流体(Supercritical Fluid，SCF)。超临界流体具有类似气体的较强穿透力和类似于液体的较大密度和溶解度，具有良好的溶剂特性，可作为溶剂进行萃取、分离单体。图 5 为超临界流体萃取结构与流程图：由钢瓶提供高纯度液体 CO_2 经高压泵系统流入保持在一定温度(高于临界温度 *TC*)的萃取池中。在萃取池中可溶于 SCF 的溶质扩散分配溶解在 SCF 中，并随 SCF 一起流出萃取池，经阻尼器减压获升温后进入收集器，多余的 SCF 排空或循环使用。崔兆杰[20]等采用超临界流体萃取测定环境中多环芳烃，利用正交试验选择最佳萃取条件，回收率都在 95%以上。

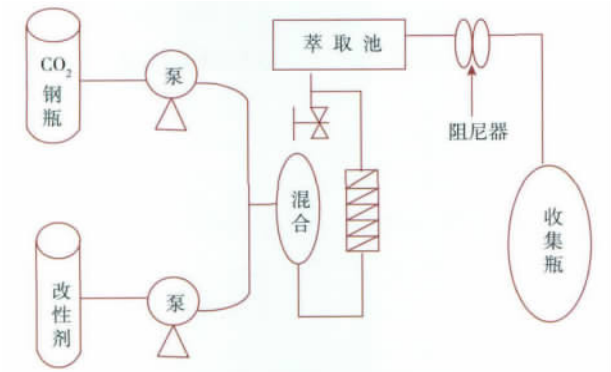


图 5　超临界流体萃取流程

Fig. 5　Basic SFE flow chart

2.1.6　加速溶剂萃取法　加速溶剂萃取(Accelerated Solvent Extraction，ASE)最早是由超临界流体萃取发展而来，在 SFE(超临界流体萃取)的萃取二氧化碳中加入有机溶剂(如甲醇、二氯甲烷、甲烷等)可以提高萃取的回收率。它是使用有机溶剂或混合有机溶剂通过提高压力和温度的方法从固体基质中萃取有机污染物的一种方法。提高温度能极大地减弱由范德华力、氢键、目标物分子和样品基质活性位置的偶极吸引所引起的相互作用力，提高萃取池中的压力使溶剂沸点高于其常压下的沸点，有助于在提高的温度下仍保持溶剂为液态。另外，高压力下，溶剂会迅速加到萃取池和收集瓶中，这样就能提高溶剂萃取率。该方法的优点是有机溶剂用量少、快速、基质影响小、回收率高和重现性好。图 6 为 ASE 的流程图。溶剂通过泵进入萃取池中，通过加热加压提高萃取效率。王本伟等[21]采用 ASE 萃取技术，并结合 HPLC-TOF/MS(高效液相色谱法-飞行时间质谱法)，可以同时测定 6 种甾体皂苷类成分的含量，并且分析速度快、灵敏度高，回收率可达 97.9%~103.1%。

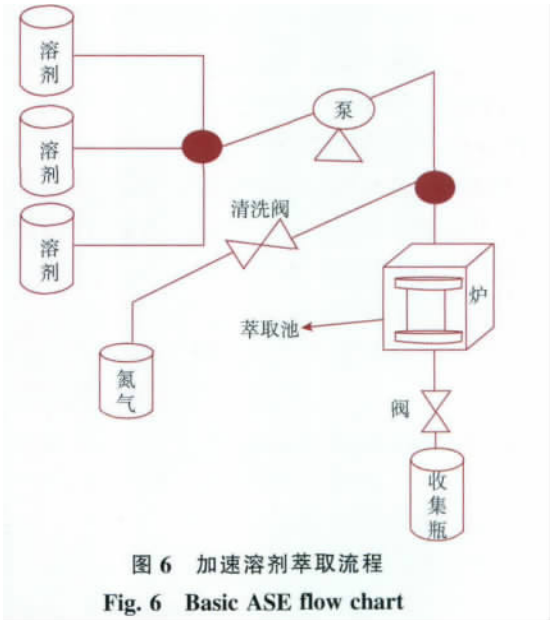


图 6　加速溶剂萃取流程

Fig. 6　Basic ASE flow chart

2.1.7　微波萃取法　微波萃取法(microwave extraction，ME)是利用微波能加热，从而提高萃取效率的技术。其原理是在微波场中，微波对介电性质不同的物质有选择性加热的特点，通过吸收微波能力的差异，使得基体物质的某些区域或萃取体系中的某些组分被选择性加热，从而使得被萃取物质从基质或体系中分离，进入到介电常数较小、微波吸收能力相对差的萃取剂中。图 7 为微波萃取的基本步骤。该方法主要用于处理固体样品。其优点是耗时少，溶剂用量少而萃取率高。Hirsawa[22]和陈莎[23]等分别用微波萃取技术萃取海洋沉淀物和土壤中的邻苯二甲酸酯，通过正交实验优化了微波萃取的条件，萃取时间仅为几分钟，回收率可达到 60% ~ 120%。说明此方法萃取时间短，效率高，可以在环境分析等领域应用。

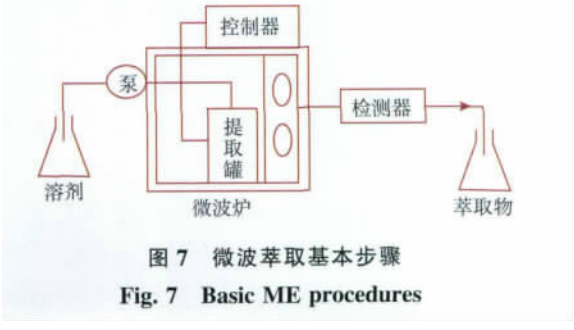


图 7　微波萃取基本步骤

Fig. 7　Basic ME procedures

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

2.2 环境激素的检测方法

目前对于环境激素的检测方法主要有气相色谱法(GC)、液相色谱法(LC)、液-质联用法(LC-MS)、毛细管电泳检测(CE)和酶联免疫法(ELISA)等。

2.2.1 气相色谱(GC)及气-质联用法(GC-MS)检测环境激素 GC法由于其选择性高、分离效率高、速度快等特点,在检测领域广泛应用。GC法是一种适用于分离和分析在所有色谱系统中有相当高挥发性物质的方法,因此对挥发性太低的化合物不能用气相色谱法。低挥发性化合物需要通过硅烷化、酯化、酰化、卤化等衍生化方法变成其衍生物来应用,这样使其技术变得复杂,影响了应用。而GC-MS(气相色谱与质谱联用)不仅可以分离组分复杂的痕量有机物,还可以增强质谱鉴定能力,因此应用广泛。黄斌[24]等在对水中4种类固醇类环境内分分泌干扰物雌酮(E1)、17β-雌二醇(E2)、17α-乙炔基雌二醇(EE2)、雌三醇(E3)测定时采用固相萃取-衍生化-气相色谱-质谱联用方法进行测定。对比衍生剂N,O-双三甲基硅基三氟乙酰胺(BSTFA)和N-甲基-N-三甲基硅基三氟乙酰胺(MSTFA)的衍生条件及效果,并将BSTFA在不加热,不加催化剂的条件下常温反应10 min,结果不同质量浓度水平(5,50,300 ng/L)加标平均回收率为83.8%~94.7%,相对标准偏差3.2%~9.1%。Saravanabhavan G[25]等用气相色谱(电子捕获检测器)-串联质谱法(GC(ion-trap)-MS/MS)测定自然与合成的海洋污染内分泌干扰物,此方法的目标分析物为贝类,检出限在0.1~1.0 ng/g之间,水样的检出限在0.5~1.2 ng/L之间,说明此方法在痕量检测中是可行的。

2.2.2 高效液相色谱法(HPLC)检测环境激素 HPLC出现在20世纪70年代,是在经典液相色谱的基础上,引入了气相色谱的有关理论和技术而发展起来的一种现代分离分析技术。它是以液体为流动相,采用高压输液系统,将具有不同极性的单一溶剂或不同比例的混合溶剂、缓冲液等流动相泵入装有固定相的色谱柱,在柱内各成分被分离后,进入检测器进行检测,因其分离效率高,分析速度快被广泛应用[26]。江洁[27]等采用HPLC法测定水产品中多种激素残留,结果证明此方法能同时定量检测6种激素,在0.1~10 μg/mL范围内,这6种激素呈现良好的线性关系。通过回收率、相对标准偏差的评价,此方法对雌二醇、睾酮、甲基睾酮及孕酮的测定准确性可靠,回收率大于70%,可以应用于实际检测。Yeomin Yoon [28]等采用HPLC检测双酚A,17β-estradiol,17α-ethynyl,结果表明,在生的饮用水中这几种物质的回收率高于90%。

在HPLC基础上发展的RP-HPLC(反相高效液相色谱)是指固定相颗粒表面为非极性材料(如含C18链)、流动相为极性的一种高效层析。通过这类反相层析柱的分子按其极性大小移动,极性越大移动越快。Shu-ying Han[29]等通过RP-HPLC检测DTT相关的物质,以甲醇-水为流动相,通过双点保留时间来校正色谱保留时间,结果标准偏差(SD)达到0.156,说明用此方法检测环境激素是可行的。

2.2.3 LC-MS法检测环境激素 GC-MS衍生过程繁琐,而LC-MS(液-质联用)法不需对目标物进行衍生处理,操作简便,灵敏度高,选择性与特异性较好[30-31],广泛应用于检测动物源性食品中类固醇激素残留。它以LC作为分离系统,MS为检测系统。样品在质谱部分和流动相分离,被离子化后,经质谱的质量分析器将离子碎片按质量数分开,经检测器得到质谱图。液质联用体现了色谱和质谱优势的互补,将色谱对复杂样品的高分离能力与MS具有高选择性、高灵敏度及能够提供相对分子质量与结构信息的优点结合起来,在药物分析、食品分析和环境分析等许多领域得到了广泛的应用。目前,该方法已被定为检测环境激素的标准方法[32]。牛晋阳等[33]等采用高效液相色谱-串联质谱法(LC-MS/MS)测定猪肉中10种类固醇激素残留,样品经甲醇提取、固相萃取柱净化后再检测,结果表明,这些激素物质线性范围为0.5~100 μg/kg,低、中、高3种加标水平的加标回收率为71%~89%,最低检出限0.2~2 μg/kg。Trevor M Penning[34]等采用LC-MS检测类固醇激素,可测得5~2 000 pg/mL之间的类固醇激素,说明此法可以足够有效地检测类固醇激素。

2.2.4 毛细管电泳检测 毛细管电泳(capillary electrophoresis,CE)技术1981年创立,由Jorgenson和Lukacs首先提出在75 μm内径毛细管柱内用高电压进行分离,开创立了现代毛细管电泳检测[35]。它是以高压直流电池为驱动力,根据样品中各组分间迁移速率的差异而实现分离的一种分离技术。吴美剑[36]等采用CE快速分离8种农药类环境内分泌干扰物,各组分在5 mim内获得完全分离,迁移时间的相对标准偏差在1.1%~2.1%之间。肖全伟[37]等采

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

用非水毛细管电泳-化学发光法测定食品包装材料样品浸出物中的双酚A、烷基酚等环境激素,经衍生剂DIB-CI衍生后,经非水毛细管电泳分离后,分别与过氧草酸酯化学发光反应体系作用,光信号经过光电倍增管接收放大后被检测。相对迁移时间和相对峰高的RSD分别为0.88%~2.96%和6.54%~8.57%,加标回收率为86.7%~98.8%。此方法简便,快捷,灵敏,适合检测。

2.2.5 ELISA检测 ELISA是通过抗原与抗体的特异性结合来定性定量的一种检测技术,具有特异性强、灵敏度高、快速、可同时检测大量样品、并且价格低廉等特点。ELISA的关键是抗原或抗体的固相化及抗原或抗体的酶标记,结合在固相载体表面的抗原或抗体仍保持其免疫学活性,酶标记的抗原或抗体既保留其免疫学活性,又保留酶的活性。在测定时,受检标本(测定其中的抗体或抗原)与固相载体表面的抗原或抗体起反应。用洗涤的方法使固相载体上形成的抗原抗体复合物与液体中的其他物质分开。再加入酶标记的抗原或抗体,也通过反应而结合在固相载体上,此时固相上的酶量与标本中受检物质的量呈一定的比例。加入酶反应的底物后,底物被酶催化成为有色产物,产物的量与标本中受检物质的量直接相关,故可根据呈色的深浅进行定性或定量分析。由于酶的催化效率很高,间接地放大了免疫反应的结果,使测定方法达到很高的敏感度。在环境激素的检测中,ELISA方法已经被广泛应用。马德章等[38]建立以3α-HSD测定总甾体激素含量的双抗夹心ELISA法,检测限为0.5~600 μg/g,由于总甾体激素与3α-HSD酶表达量具有明显的线性关系,故可通过此对多种水资源、饲料、肉等食品进行检测。

3 结 语

环境激素种类繁多,对机体的危害也不尽相同。伴随着工农业的发展,环境激素问题也将趋烈。目前,环境激素虽然已经引起我国有关部门的关注,但对环境激素的研究尚属起步阶段,关于环境激素问题对我国各方面影响的全面评价及其发展判断还不是十分清楚。为了环境的可持续发展和人类的健康,加强对环境激素的研究势在必行,而环境激素的检测是环境激素各项研究的基础。现阶段对环境激素的检测方法有很多,但都存在一定的不足。目前对于环境激素的检测,主要以价格昂贵、步骤复杂的仪器分析方法为主,而这些方法不适宜大量全面推广。因此,对于像环境激素这些痕量物质的检测方法,需要进一步发展。建立前处理更加优化、检测更加灵敏快速的检测方法,显得尤为重要。

目前的环境激素的前处理方法由索氏提取法、液液萃取法发展到固相萃取、固相微萃取,逐步减少了样品量,缩短了处理时间,提高了工作效率。在未来的环境激素检测前处理中,需要更多可以同时进行多组分检测,满足检测时间短、操作方便、价格低廉的新技术,以保证对环境监测快速、准确、及时、方便的要求。前处理技术的发展是环境激素检测的基础,必须引起相关部门的足够重视。

目前的环境激素化学分析方法具有仪器价格高、不易携带、操作繁琐、不宜全面推广等方面的缺点。因此,开发研究一些新型方法在环境激素检测上的应用,十分必要。生物检测方法如ELISA等,具有快速、高通量、高灵敏度、适宜现场快速检测等优点,将其越来越多地应用于环境激素现场快速检验等方面,意义重大。此外,将荧光标记物、量子点等应用于环境激素检测中,将有效提高检测灵敏度、扩大检测范围。这也是在将来环境激素及其检测方法的研究中,值得关注的方面。

参考文献:

[1] 刘顺枝,刘雯,张建桃. 环境激素对环境的影响及其防治[J]. 广州大学学报:自然科学版,2006,5(2):24-29.
LIU Shun-zhi,LIU Wen,ZHANG Jian-tao. The influence of endocrine disruptor on human environment and its prevention[J]. **Journal of Guangzhou University:Natural Science Edition**,2006,5(2):24-29.(in Chinese)

[2] Crisp T M,Clegg E D,Cooper R L,et al. Environmenntal endoctrine disruption:An effects assessment and analysis [J]. **Environ Health perspec**,1998,106:11-56.

[3] Robert J,Kavlock T,Geoorge P,et al. Research needs for the risk assessment of health and environmental effects of endocrine disruptors:a report of the U.S. EPA-sponsored workshop[J]. **Environ Health**,1996,104(4):715-740.

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

[4] Colbor T,Dumanski D,Myers J P. Our stolen future[M]. **New York:The Spieler Agency**,1995.

[5] **郭琇,孙彦富. 环境内分泌干扰物的处理研究进展**[J]. **安徽农业科学**,2010,38(25):13942-13944.
GUO Xiu,SUN Yan-fu. Progress in research on endocrine disrupting compounds [J]. **Journal of Anhui Agricultural Sciences**, 2010,38(25):13942-13944.(in Chinese)

[6] Tapiero H,Nguyen B G,Tew K D. Estrogens and environmenttal estrogens[J]. **Biomedicine & Pharmacotherapy**,2002,56(1): 36-44.

[7] Key S W. New study highlights hazards on hormone disrupting chemicals[J]. **World Disease;weekly Plus**,1998(9):11-12.

[8] **陈永红. 食品和生物材料中微量甾体激素提取方法的进展**[J]. **中国公共卫生**,1997,13(2):119-121.
CHEN Yong-hong. The advance of trace extraction method of steroid hormones in food and biological material[J]. **China Public Health**,1997,13(2):119-121. (in Chinese)

[9] **杨伟球,王晖,蒋宝楠. 索氏提取法与超声波提取法测定土壤中六六六残留的比较**[J]. **农业环境与发展**,2006(6):67-69.
YANG Wei-qiu,WANG Hui,JING Bao-nan. Comparison of soxhlet extraction and ultrasonic extraction method detecting cyclohexane residues in soil[J]. **Agro-Environment & Development**,2006,6:67-69.(in Chinese)

[10] Priego-CaPote F,Luque-Garca J L,Luque de Castro M D. Automated fast extraction of Nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons from soil by foeused microwave-assisted Soxhlet Extraction[J]. **Journal of Chromatography A**,2003,994(1):159-167.

[11] **于品华,常志东,金声超,等. 液-液萃取及新型液-液-液三相萃取机理研究进展**[J]. **化工进展**,2009,28(9):1507-1512.
YU Pin-hua,CHANG Zhi-dong,JIN Shegnchao,et al. Progress and expectation of mechanisms research on liquid-liquid phase extraction and novel three-liquid-phase extraction [J]. **Chemical Industry and Engineering Progress**,2009,28 (9):1507-1512.(in Chinese)

[12] **孙玉梅, 王玉璠, 刘菲, 等. 液液萃取-C_{18}固相膜萃取-气象色谱/质谱联用测定地下水中半挥发性有机物** [J]. **质谱学报**, 2006,27(3):140-147.
SUN Yu-mei,WANG Yu-pan,LIU Fei,et al. Determining Semi-Volatile organic substances of groundwater through Liquid-Liquid Extraction-C_{18} membrane disk Extraction-GS/MS [J]. **Journal of Chinese Mass Spectrometry Society**,2006,27(3): 140-147.(in Chinese)

[13] Kamiya M,Toriba A,Onoda Y,et al. Evaluation of estrogenic activitiesof hydroxylated polycyclic aromatic hydroearbons in cigarette smoke condensate[J]. **Food and Chemical Toxicology**,2005,43(7):1017-1027.

[14] **钱立立. 农药残留的快速检测和前处理技术的研究**[D]. **合肥:中国科学技术大学**,2007.
QIAN Li-li. Rapid detection technologies and sample pretreatment means in determination of pesticide residues [D]. **University of Science and Technology of China**,2007.(in Chinese)

[15] **戴树桂,张冬梅,张仁江,等. 固相萃取技术预富集环境水样中邻苯二甲酸酯**[J]. **环境科学**,2000,21(2):66-69.
DAI Shu-gui,ZHANG Dong-mei,ZHANG Ren-jiang et al. Isolation of phthalate esters in aquatic samples by C_{18} bonded phase extraction column[J]. **Chinese Journal of Environment Science**,2000,21(2):66-69.(in Chinese)

[16] Mei S R,Wu D,Jiang M,et al. Determination of trace bisphenol A in complex samples using selective molecularly imprinted solid-phase extraction coupled with capillary electrophoresis[J]. **Microchemical Journal**,2011,98:150-155.

[17] Junk G A,Richard J J. Oranics in water:solid phase extraction on a small scale[J]. **Anal Chem**,1988,60:451.

[18] Belardi R,Pawliszyn J. The application of chemically modified fused silica fibers in the extraction of organics from water matrix samples and their rapid transfer to capillary columns[J]. **Water Pollution Research Journal of Canada**,1989,24:179-191.

[19] **王超英,李碧芳,李攻科. 固相微萃取/高效液相色谱联用分析水样中邻苯二甲酸酯**[J]. **分析测试学报**,2005,24(5):35-38.
WANG Chao-ying,LI Bi-fang,LI Gong-ke. Determination of phthalate esters in water samples by Solid-Phase microextraction and high performance liquid chromatography[J]. **Journal of Instrumental Analysis**,2005,24(5):35-38.(in Chinese)

[20] **崔兆杰,张春阳,高连存,等. 环境模拟样品中多环芳烃的超临界流体萃取**[J]. **分析测试技术与仪器**,1996,2(4):52-57.
CUI Zhao-jie,ZHANG Chun-yang,GAO Lian-cun,et al. Supercritical fluid extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from simulated environment samples[J]. **Analysis and Testing Technology and Instruments**,1996,2(4):52-57.(in Chinese)

[21] **王本伟,赵亮,张海,等. 加速溶剂萃取-HPLC-TOF/MS 法同时测定 6 种甾体皂苷类成分**[J]. **第二军医大学学报**,2012,33 (5):549-552.
WANG Ben-wei,ZHAO Liang,ZHANG Hai,et al. Simultaneous determination of 6 steroidal saponins in Paris Polyphylla by accelerated solvent extraction-HPLC-TOF/MS [J]. **Academic ournal of Second Military Medical University**,2012,33(5): 549-552.(in Chinese)

[22] Hirsawa E A. Recycling plant for home electric appliances[J]. **Mitsubishi Electric Advance**,1999(9):7-11.

[23] **陈莎,曹莹,苏粤,等. 微波萃取气相色谱法测定底泥中邻苯二甲酸酯**[J]. **北京工业大学学报**,2009,35(4):498-503.

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

CHEN Sha，CAO Ying，SU Yu et al. Analysis of phthalic acid esters of environmental hormone in sediment using Microwave-Assisted extraction and gas chromatography [J]. **Journal of Beijing University of Technology**，2009，35 (4)：498-503.(in Chinese)

[24] **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**，2011，39(4)：449-454.
HUANG Bin，PAN Xue-jun，WANG Xing，et al. Simultaneous determination of steroid endocrine disrupting chemicals in water by solid phase Extraction-Derivatization gas Chromatography-Mass spectrometry[J]. **Chinese Journal of Analytical Chemistry**，2011，39(4)：449-454.(in Chinese)

[25] Saravanabhavan G，Helleur R，Hellou J. GC-MS/MS measurement of natural and synthetic estrogens in receiving waters and mussels close to a raw sewage ocean outfall[J]. Chemosphere，2009，76：1156-1162.

[26] William R L，Catherine O D. Column liquid chromatography：Equipment and instrumentation [J]. **Anal Chem**，1998，70(12)：37R-52R.

[27] **江洁，林洪，付晓婷，等. 水产品中多种激素残留测定的高效液相色谱法**[J]. **海洋水产研究**，2007，28(6)：67-71.
JIANG Jie，LIN Hong， FU Xiao-ting，et al. HPLC method for detection of several hormone residues in aquatic products[J]. **Marine Fisheries Research**，2007，28(6)：67-71.(in Chinese)

[28] Yoon Y，Weaterhoff P，Snyder S A，et al. HPLC-fluorescence detection and adsorption of bisphenol A，17β-estradiol，and 17α-ethynyl estradiol on powdered activated carbon[J]. **Rapid communication**，2003，37：3530-3537.

[29] Han S Y，Qiao J Q，Zhang Y Y，et al. Determination of n-octanol/water partition coefficient for DDT-related compounds by RP-HPLC with a novel dual-point retention time correction[J]. **Chemosphere**，2011，83：131-136.

[30] Noppe H，Verheyden K，Gillis W，et al. Multi-analyte approach for the determination of ng L/1 levels of steroid hormones in unidentified aqueous samples[J]. **Analytica Chimica Acta**，2007，586：22-29.

[31] Xu C L，Chu X G，Peng C F，et al. Development of a faster determination of 10 anabolic steroids residues in animal muscle tissues by liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**，2006，41：616-621.

[32] SHAO Bing，YANG Yi，ZHANG Jing，et al. GB/T21981-2008 Determination of hormone multiresidues in foodstuffs of animal origin—LC-MS/MS[S]. **Beijing：Inspection and Quarantine of the People´s Republic of China**，2008-06-06.

[33] **牛晋阳，孙焕，李莹莹. 高效液相色谱-串联质谱法测定猪肉中 10 种类固醇激素残留**[J]. **食品科学**，2010，31(4)：230-232.
NIU Jin-yang，SUN Huan，LI Ying-ying. High-Performance liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometric determination of steroid hormone Multi-Residues in pork[J]. **Food Science**，2010，31(4)：230-232.(in Chinese)

[34] Penning T M，Lee S H，Jin Y，et al. Liquid chromatography-mass spectrometry (LC-MS) of steroid hormone metabolites and its applications[J]. **Journal of Steroid Biochemistry & Molecular Biology**，2010，121：546-555.

[35] **罗国安，王义明. 毛细管电泳的原理及应用**[J]. **色谱**，1995，13(4)：254-256.
LUO Guo-an，WANG Yi-ming. The principle and application of capillary electrophoresis [J]. **Chromatograph**，1995，13(4)：254-256.(in Chinese)

[36] **吴美剑，颜流水，江鑫，等. 胶束毛细管电泳快速分离 8 种农药类环境内分泌干扰物**[J]. **江西化工**，2009(2)：53-57.
WU Mei-jian，YAN Liu-shui，JIANG Xin et al. Fast separation of eight pesticide environmental endocrine disruptors by micellar capillary electrophoresis[J]. **Jiangxi Chemical Industry**，2009(2)：53-57.(in Chinese)

[37] **肖伟全， 黎源倩， 邹晓莉. 非水毛细管电泳-化学发光法测定食品包装材料中酚类环境激素** [J]. **分析化学**，2009，37(11)：1611-1616.
XIAO Wei-quan，LI Yuan-qian，ZOU Xiao-li. Determination of phenolic environmental estrogens in food packing materials by nonaqueous capillary Electrophoresis-Chemiluminescence[J]. **Chinese Journal of Analytical Chemistry**，2009，37(11)：1611-1616.(in Chinese)

[38] **马德章，刁昱文，杨佳新，等. 双抗夹心 ELISA 法测定水资源、食品及饲料中总甾体激素含量**[J]. **应用化学**，2010，27(12)：1466-1469.
MA De-zhang，DIAO Yu-wen，YANG Jia-xin，et al. ELISA detection of steroidal hormones in water resources，food and feed[J]. **Chinese Journal of Applied Chemistry**，2010，27(12)：1466-1469.(in Chinese)

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net