

壬基酚的土壤残留及其行为研究进展

张婷瑜¹, 张福金², 何江^{1*}, 孙惠民¹, 姚一萍², 吕昌伟¹

(1. 内蒙古大学环境与资源学院, 内蒙古 呼和浩特 010021; 2. 内蒙古农牧业科学院资源环境与检测技术研究所, 内蒙古 呼和浩特 010030)

摘要:壬基酚(NP)是类环境激素物质, 具有生物致毒性, 在水体、污泥、沉积物中存在普遍, 且对食品安全构成威胁, 但国内对土壤中壬基酚的残留水平知之甚少。本文对国内外土壤等环境中壬基酚的残留现状及其来源进行总结, 综述了土壤环境中残留壬基酚的吸附解吸、淋溶迁移、降解代谢等环境行为及其影响因素, 并对未来工作提出展望, 以期为进一步开展土壤环境壬基酚的污染调查及其评价研究提供借鉴。

关键词:壬基酚; 土壤残留; 土壤环境行为

中图分类号: X592

文献标志码: A

文章编号: 2095-6819(2014)02-0118-08

doi: 10.13254/j.jare.2013.0199

Advances in Nonylphenols Residues and Their Behaviors in Soil

ZHANG Ting-yu¹, ZHANG Fu-jin², HE Jiang^{1*}, SUN Hui-min¹, YAO Yi-ping², LÜ Chang-wei¹

(1. College of Environment and Resources, Inner Mongolia University, Hohhot 010021, China; 2. Institute of Resources Environment and Detection Technology, Inner Mongolia Academy of Agriculture and Animal Husbandry Sciences, Hohhot 010030, China)

Abstract: Nonylphenol, a kind of substances similar to environmental hormone, has biological toxicity, and prevalent in various environmental media, such as water, sludge and sediment. It can pose a threat to food safety, but we still lack of knowledge about the residual level of nonylphenol in soil. In this paper, the sources and residual status of nonylphenol in soil and other environmental media were summarized. The behavior processes of nonylphenol in soil were also analyzed, including adsorption and desorption, metabolic degradation, leaching and migration, etc. Future work were also proposed to provide reference for further soil pollution survey and evaluation studies.

Keywords: nonylphenol; soil residue; environmental behavior in soil

壬基酚(Nonylphenol, NP)是合成壬基酚聚氧乙烯醚(NPEOs)的主要原料, 也是其主要降解产物, 常温下为淡黄色粘稠液态, 分子式为 $C_{15}H_{24}O$, NP 基本物理化学性质见表 1。我国 NP 的总生产能力为 2.3 万 $t \cdot a^{-1}$ 。NPEOs 是全球第二类商用非离子表面活性剂, 广泛用于塑料、农药、洗涤剂、橡胶、皮革、涂料、建材和造纸等行业, 农药生产上主要用作各类药剂的乳化剂。NPEOs 在环境中易被生物降解, 最终生成各种稳定的 NP 同分异构体^[2]。目前已确定的 NP 同分异构体有 22 种^[3-4], 最常见的主要有直链对位、直链邻位、支链对位 3 种异构体形式, 其结构式如图 1。NP

比其母体 NPEOs 毒性强, 且 NP 是一种典型的环境激素类物质, 具有内分泌干扰性。2001 年联合国环境规划署(UNEP)将其确定为 27 种优先控制的持久性有毒污染物(PTS)之一, 目前, 很多国家已禁止 NP 的使用。NP 有较高的辛醇-水分配系数, 易吸附在固体颗粒物表面^[5]。土壤是环境中污染物积累、迁移和转化的重要介质, 且土壤的健康状况关系粮食生产安全, 研究农田土壤中 NP 的残留状况及其分布特征, 对其污染控制具有重要的现实意义。

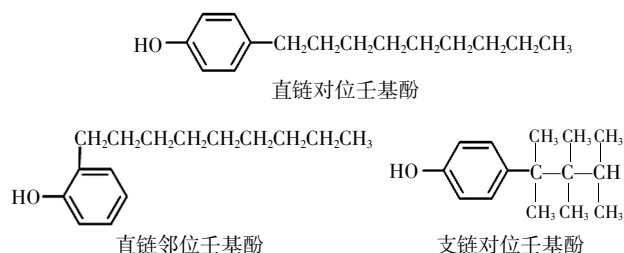


图 1 NP 结构式

Figure 1 The structure of NP

收稿日期: 2013-11-07

基金项目: 内蒙古科技创新基金项目(2011CXJJN01); 内蒙古自治区科技计划项目(20120438)

作者简介: 张婷瑜(1989—), 女, 山西人, 硕士研究生, 主要从事环境地球化学、污染生态学方向的研究。

E-mail: zhangtingyv@126.com

* 通信作者: 何江 E-mail: ndjhe@imu.edu.cn

表 1 NP 的基本物理化学性质
Table 1 The basic physical and chemical properties of NP

分子量	水溶性/ mg·L ⁻¹ (20℃)	相对密度 (20℃)	lgK _{ow}	pKa	土壤降解半衰期 ^[6] /d		土壤吸附系数 ^[7]		
					快速阶段	慢速阶段	黑土	潮土	红壤
220.24	5.4	0.95	4.48	10.7	0~10	10~60	65.62	31.66	32.71

1 NP 的生物致毒性

NP 可通过食物链在生物体中富集,对生态系统和人类健康造成威胁。动物毒性实验研究发现,NP 的内分泌干扰性主要表现在影响生殖系统、内分泌系统、免疫系统及神经系统。NP 具有睾丸毒性,可引起性激素分泌量及活性下降,精子数量减少质量降低,导致下一代出生发育异常^[8-11];可干扰胰岛细胞的生理功能,诱发糖尿病^[12],引起大鼠脂肪细胞分化异常和导致肥胖^[13];还可引起机体免疫应答平衡紊乱,导致免疫功能异常^[14],对小鼠的非特异性免疫功能有一定抑制作用,同时还表现出一定的神经行为毒性^[15]。NP 的毒性还表现在对肝、肾等多种器官的毒害作用,导致机体健康水平下降^[16]。NP 染毒还会降低机体抗氧化酶的活性,导致脂质过氧化损伤^[17]。此外,NP 还有一定的致癌性,能通过抑制细胞凋亡而促进肿瘤发展,可能与睾丸癌、前列腺癌有密切关系^[18]。

2 土壤 NP 的残留

2.1 土壤 NP 的来源

环境中的 NP 没有天然源,主要源于 NPEOs 的降解过程和含 NP 的污水水排放。NP 广泛存在于各种介质中,包括各类水体及沉积物、大气、污泥、土壤、生物体、食品及其包装材料、纺织品,甚至人类的乳汁、脂肪组织、血液和尿样等^[18-26]。每年约有 50 万 t 的 NP 进入水体或土壤^[27],而污水处理厂排放的出水 and 污泥是环境中 NP 的主要来源^[26,28]。

土壤中的 NP 来源受人类活动影响较大,主要来源有含 NPEOs 农药的使用与喷洒、污水处理厂剩余污泥的资源化处置、污水灌溉、垃圾填埋等。NPEOs 是一种应用最广泛的农药助剂,其含量在农药制剂中占 50% 以上,主要作为除草剂助剂以乳化剂、分散剂、润湿剂、渗透剂的形式使用,其中 NP 是 NPEOs 的主要降解产物;污水处理过程中也能产生大量的 NP,利用剩余污泥制造成的有机肥料、填埋和用作土壤改良剂为农田提供营养元素的同时,大量的 NP 等有机污染物也随之进入土壤环境,美国纽约州每年约有 18

万 t 的污泥施放进入农业用地^[28]。由于污泥中 NP 含量较大^[26],污泥使用后,将有 25% NP 被释放到环境中^[29]。而作为填埋和修复剂使用,污泥中大量存在的有机质会使得土壤粘性和吸水性增加,造成局部土壤 NP 浓度过高;垃圾填埋是城市垃圾常用的处置方式之一,防渗系统建立不当会导致渗滤液进入土壤环境。Oman 等^[30]在垃圾渗滤液中检测出 NP 的浓度为 10~170 μg·L⁻¹。

2.2 土壤 NP 的残留量

国际上对土壤中 NP 的残留状况研究较早,20 世纪 80 年代末一些国家就开始关注土壤中 NP 的残留问题。在一些污泥农用历史较长的国家中,土壤中的 NP 浓度已经较高。Liber 等^[31]对瑞典和加拿大的污泥施用土地进行调查发现,NP 含量大约为 2 000 μg·kg⁻¹。La Guardia 等^[32]分析了美国 11 个污水处理厂的污泥中 NP 的含量,浓度在 5 140~887 000 μg·kg⁻¹ 之间。Jørgen 等^[33]在丹麦停止施用污泥的农田中发现 NP 含量为 1 450 μg·kg⁻¹。国内对 NP 在土壤中的残留状况研究相对较少。2002 年我国江苏田泥中 NP 含量为 41.1±9.5 μg·kg⁻¹^[34]。近 2 年的调查显示:黑龙江农田土壤 NP 的残留量约为 22.02 μg·kg⁻¹,研究区的最大值为 156.8 μg·kg⁻¹^[35];河北污灌土壤 NP 的残留量在 14.2±9.0 μg·kg⁻¹~60.3±23.3 μg·kg⁻¹ 之间^[36]。NP 在农田土壤中的检出率也很高,有时高达 95%^[35]。

相比之下,国内土壤 NP 残留水平稍低,其原因与我国污水处理技术发展较晚、污泥农用历史不长有关,也与农药喷洒造成的助剂污染有关,但污泥农用的施肥历史、灌溉历史以及农药施用量还有待深入的调查研究;而国外污泥回用历史长久,学者多注重有污泥回用历史的农田调查,从而反映出污泥农用土壤的 NP 残留水平偏高。从普通农田土壤来看,美国乔治亚州和南卡罗莱纳州的棉田土壤中 NP 的含量小于 5 μg·kg⁻¹^[37],这与 Cai 等^[38]报道的我国深圳、东莞和惠州的 27 个典型蔬菜农田中 NP 的残留值(分别为 ND~6.38 μg·kg⁻¹,3.25~7.22 μg·kg⁻¹,2.12~6.32 μg·kg⁻¹)相近。总体上,国内外有关土壤 NP 研究的调查范围较小,很多地区土壤 NP 的残留水平依然未知。

3 土壤 NP 的环境行为

3.1 NP 在土壤中的吸附-解吸

NP 易于被土壤中有有机颗粒物等吸附,使其可提取性和生物有效性大大降低。NP 在土壤中的吸附以物理吸附为主,且其动态吸附过程符合双室一级动力学模型^[39];吸附初期主要为快吸附过程,之后慢吸附室的贡献逐渐增大,直到吸附平衡;且快吸附室吸附速率远大于慢吸附室的吸附速率,吸附量约占吸附平衡量的 90%,因此快速吸附对吸附起主导作用。NP 在土壤中的吸附能力与有机物性质、土壤理化性质有关。土壤中有有机质含量对吸附过程起决定性作用,NP 在土壤中有有机质吸附系数(K_d)约为 $3 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$ ^[40]。

有机碳吸附常数 K_{oc} 是评价土壤对有机物吸附能力的一个重要指标,是评价非离子化合物在土壤中移动性的一个关键因子。 K_{oc} 可由 K_d 经换算得到($K_{oc} = K_d / f_{oc}$,其中 f_{oc} 为土壤有机碳含量)。Ferguson 等^[41]对牙买加湾 NP 的吸附实验表明 K_{oc} 为 2.45×10^5 ;Ying 等^[42]报道的 NP 的 K_{oc} 值为 3.89×10^4 ;Isobe 等^[43]发现 NP 的 K_{oc} 值在 $6.91 \times 10^4 \sim 3.98 \times 10^5$ 之间。这表明不仅仅是有机质的含量会对吸附产生影响,它的组成、结构也会影响 NP 的吸附。此外,土壤自身矿物组成成分对 NP 吸附行为也具有一定影响。廖小平等^[40]将 2 种不同土壤 600 °C 高温处理(剩余土壤成分为矿物质)后发现,2 种土壤的分配系数(K_d)分别为 $39.5 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $71.1 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$,后者吸附能力比前者高约一倍,差异较大。除上所述,影响 NP 吸附的因素还有 pH 值、离子强度、粘土与细小颗粒含量及自身结构^[44]等。

土壤对 NP 的解吸存在滞后现象^[39],这与大量研究报道的有机污染物在土壤中的解吸滞后性一致^[45-46]。Pusino 等^[46]认为造成 NP 解吸滞后的关键因素是土壤有机质含量和土壤比表面积,有机质含量高、土壤比表面积大,则 NP 吸附点位多、结合强度大。其原因归结为土壤孔隙的不可逆变形和空隙中吸附质亚稳态的形成^[47];土壤空隙的变形可将吸附质包裹其内,并可能使其进入更深入的孔隙,这种不可逆的变形导致部分吸附质无法解吸出来,表现出解吸附的滞后性。

3.2 NP 在土壤中的淋溶-迁移

NP 的低水溶性和高吸附系数使之容易被吸附,但水溶性的有机质可促进其在土壤柱中的迁移,进而对周围水体产生潜在威胁。Roberts 等^[48]用蒸馏水以 $0.2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率淋洗用 ^{14}C 标记 NP 的土柱(长 10 cm,直径 1 cm 的圆柱形玻璃器,土壤 NP 浓度 $1\,000 \text{ mg} \cdot$

kg^{-1}),持续收集 2 h 的淋滤液,滤液中 NP 含量呈直线型增长。不同土壤淋滤液中 NP 含量不同^[47]:沙质土壤淋滤液中 NP 的浓度是 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,接近 NP 在水中的溶解度;其他土壤也有明显淋出,但与沙质土壤相比,其他土壤因吸附等因素浓度增加较为缓慢,约有 10% 被淋出,在 0~10 cm 的土壤层中 NP 的淋滤特性明显,但淋出量相对总量来说有限。王艳平等^[49]对 NP 在土壤中纵向淋溶研究显示(模拟 200 mm 日降雨量),NP 的最大淋溶深度在 20 cm 以内,在表层 0~5 cm 土层的滞留量最大,0~10 cm 范围内约有 85% 滞留,滞留量随深度增加而减少。以上研究显示,即使在暴雨的情况下,土壤中 NP 随雨水垂向迁移有限,对地下水几乎无危害;然而随着径流的横向运输,表层滤液会进入附近水体,由于水生生物对 NP 极为敏感,因此土壤 NP 的淋滤特性对周边水体有潜在风险。

同时,土壤中残留的 NP 还可以向植物迁移。Cai 等^[38]对我国珠江三角洲农田土壤和蔬菜中 NP 的研究显示,农田土壤中 NP 的浓度为 $\text{ND} \sim 7.22 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$,蔬菜中 NP 浓度为 $1.11 \sim 4.73 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$,富集系数(BCF ,植物中 NP 与土壤中 NP 的浓度之比)在 0.318~0.888 之间。Dettenmaier 等^[50]在种植的冰草根和叶中也发现了 NP(BCF 为 1.0)。不同种类植物的 BCF 也有明显差异,如韭菜的 BCF 值高达 0.751,空心菜的 BCF 值(0.705)也较高,相比之下芥菜和豆角的 BCF 值(分别为 0.320 和 0.380)则较小^[38]。通常认为 $\lg K_{ow} > 4$ 的物质易于存在于植物的根部,NP($\lg K_{ow}$ 为 4.28)由根向枝叶运输较难^[51]。Sjöström 等^[52]的研究显示,蚕豆中存在由根向植物上部的运输,根部 NP 浓度大于芽和种子,NP 主要富集在蚕豆根部。不同土壤中 NP 在蚕豆芽和枝中的 BCF 值不同(分别为 0.04~1.29 和 0.06~1.28),不同土壤中根部 NP 含量差别也较大。因此,NP 由土壤向植物的迁移受到土壤性质、植物种类差异的影响。

3.3 NP 在土壤中的生物降解

目前对 NPEOs 的生物降解机理已基本明确^[5,53-54],而有关 NP 的生物降解性能及其降解产物的研究尚属起步。翟洪艳等^[6]的研究将 NP 在土壤中的降解分为快速降解阶段和慢速降解阶段,NP 在快速和慢速降解阶段均能很好地符合一级动力学方程,在所研究的 4 个点位中,NP 在快速降解阶段的半衰期分别为 3.2、8.34、9.87 d 和 9.17 d,在慢速降解阶段的半衰期分别为 21.66、52.52、385.11 d 和 66.65 d。慢速降解阶段的出现说明当 NP 降低到一定浓度以后降解速率变慢,很难继续降解,持久性增强。主要是由于土壤是

高度不均一介质, NP 在土壤中有不同结合状态, 一部分结合在能量较高弱的点位, 相对易解吸、易被微生物利用; 一部分结合在能量较高的点位, 不易解吸、不易被微生物利用, 形成持久残留^[55]。

影响 NP 降解的因素有很多, 如温度、好氧条件、植物的存在等。Chang 等^[56]在研究土壤微生物对水体中 NP 的降解时发现, 温度由 20 ℃ 升至 40 ℃ 时 NP 的降解半衰期从 12.8 d 缩短至 5.5 d。Topp 等^[57]在实验室中把 NP 加到农业用土上, 20 ℃ 培养 45 d 后, NP 的含量比 30 ℃ 下培养 10 d 时减少了 40%。在一定温度范围内, 温度越高降解越快。然而, 在实际环境中土壤温度也很难达到实验室研究的 30 ℃, 因此自然条件下 NP 的降解缓慢。氧气的存在有利于 NP 在土壤中的降解, 好氧条件下 NP 的降解速率约是厌氧条件下的 10~20 倍^[6]。土壤植物的存在对 NP 的降解也有显著的促进作用。Mortensen 等^[58]把厌氧污泥或好氧污泥施入温室盆栽的油菜土壤中, 30 d 后土壤中 NP 的残存比例分别为 13% 和 8.3%, 而没有油菜存在时 NP 的残存率为 26% 和 18%, 从而发现油菜的存在可以促进土壤中 NP 的降解, 其原因主要是根际土壤中含有更多具有代谢活性的微生物(可达到本体土壤中的 100 多倍)^[59]。

不同微生物降解各种同分异构体 NP 时的代谢途径不同, 代谢产物也各异。国内学者的研究多集中在菌株培养条件选择上, 只有郝瑞霞等^[60]、赵晓祥等^[61]做了代谢产物分析, 但还没有系统的降解机理的研究。降解机理现常用的研究方法是由代谢产物推演, 国外有部分学者报道了其代谢产物并推演了降解机理, 且研究主要集中在细菌的 *Candida* 菌属和单胞菌属。饲喂直链 NP 的 *C.aquaetextoris* 酵母菌^[62]的代谢产

物中检出了 4-羟基苯乙酮和 4-羟基苯丙酸, 其可能的降解途径如图 2 所示: NP 末端碳羟基化后能氧化成相应的酸及羧酸衍生物, 中间产物 4-羟基苯丙酸经丙酰辅酶作用生成 4-羟基苯丙烯酸并发生积累, 后以烯酰辅酶的形式进行水合、脱氢作用, 释放辅酶得到相应的 C3 β -酮酸, 进一步脱羧形成 4-羟基苯乙酮。郝瑞霞等^[60]检测到活性污泥降解 NP 的初级代谢产物主要为 C₄~C₆ 烷基取代苯酚、苯乙酸, 可能的降解途径为: 壬基上的支链被初步降解生产短链烷基酚, 后进一步生物代谢产生苯乙酸。Darby 等^[63]发现恶臭假单胞菌在降解 NP 时有双酚和烷基酸生成, 而赵晓祥等^[61]指出恶臭假单胞菌降解 NP 后产物为辛基酚和戊基酚, 但降解 NP 的途径和机理仍需进一步研究。Rózalska S 等^[64]发现 *G.simplex* 菌降解 NP 的途径可能有 2 种(见图 3), 主产物为对羟基苯甲酸(水杨酸), 同时伴有 4-(1-羟基乙烯基)苯酚, 且芳环开裂的产物未检出; 也有研究表明该菌降解 NP 的产物中含有 3,4-二羟基苯甲酸和 3,4-二羟基苯甲醛^[65]。

综上所述, NP 的整个降解过程中苯环较难断裂, 主要以壬基的降解为主。而不同结构的 NP 可能由于空间位阻效应导致降解位置的变化, 然后通过水合脱氢等作用生成不同的产物。其可能的降解途径为: NP 在微生物作用下, 壬基上的支链被初步降解, 初级生物降解产物为短链烷基酚或短链烷基酸苯酚, 然后进一步代谢, 生成羟基苯甲酸、羟基苯丙酸、羟基苯乙酮、苯乙酸、二羟基苯甲酸等芳香族衍生物。但现有研究局限于细菌对直链对位 NP 降解性的考察, 几乎没有涉及到 NP 的其他同分异构体, 其余菌种领域也鲜有报道, 降解机理除了少数学者的推演外并无定论, 还有待进一步研究与证实。

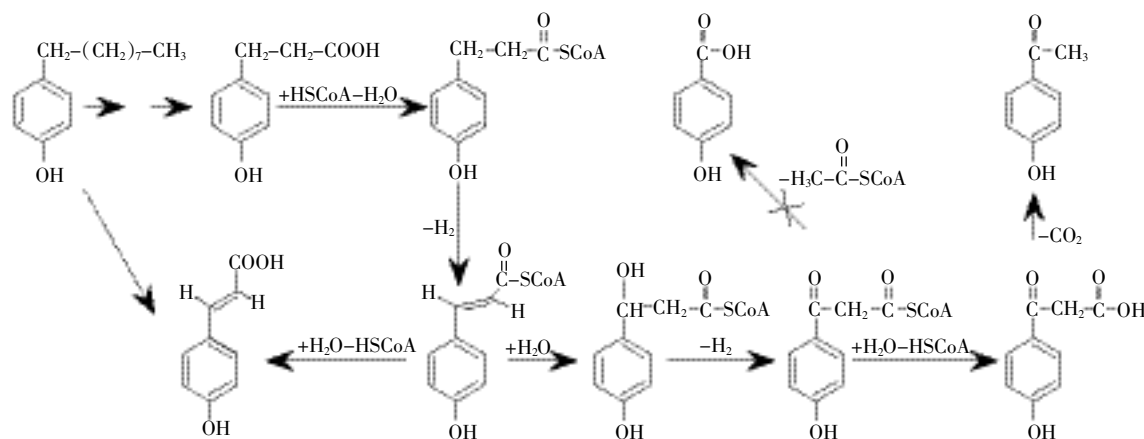
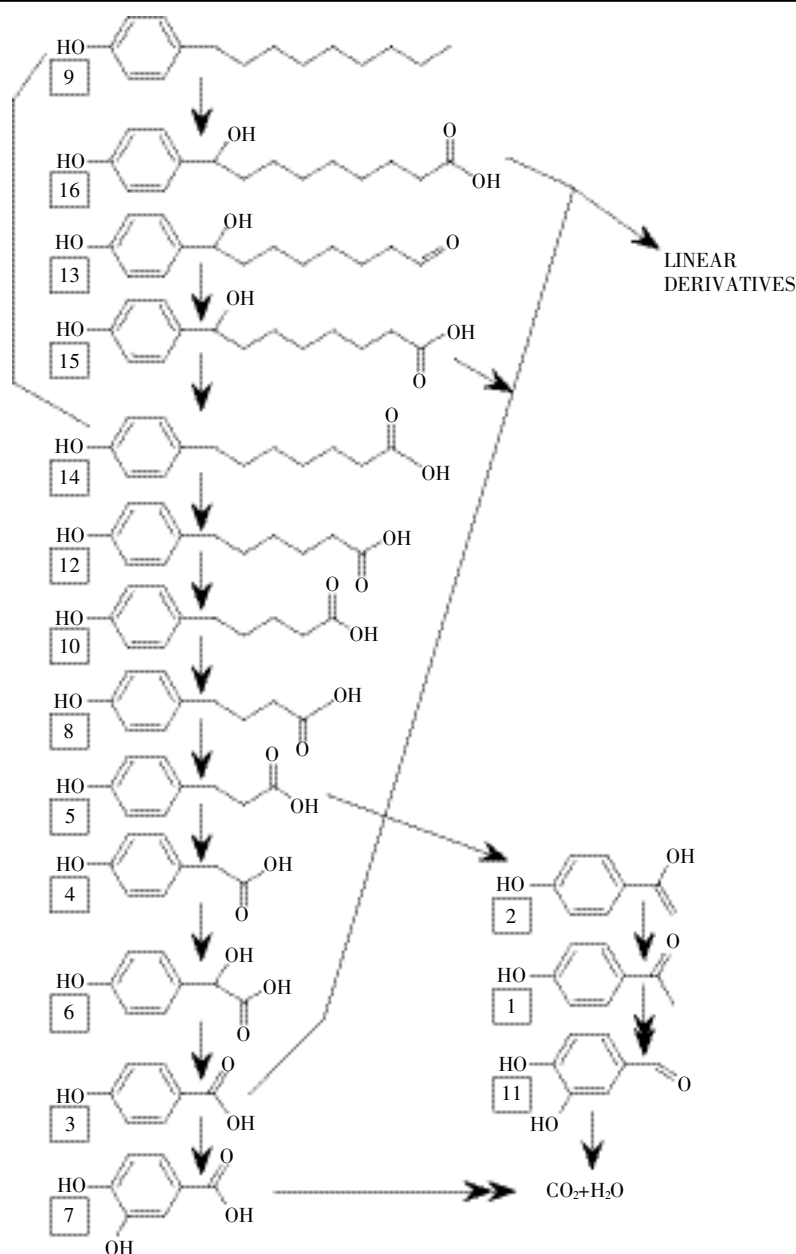


图 2 4-NP 在 *C.aquaetextoris* 酵母菌中的代谢途径^[61]

Figure 2 Metabolic pathway of 4-NP in *C.aquaetextoris*^[61]

图 3 4-NP 在 *G. simplex* 菌中的代谢途径^[63]Figure 3 Metabolic pathway of 4-NP in *G. simplex*^[63]

4 展望

NP 是一种典型的环境内分泌干扰物, 进入土壤环境的 NP 可进行吸附-解吸、淋溶-迁移、生物降解等作用, 最后部分残留在土壤中, 对土壤环境及周边生物造成潜在危害。国内外学者关于 NP 的环境中迁移转化的研究已取得了一些成果, 但有关 NP 在土壤中的残留和迁移转化的研究还需进一步深入。未来的研究重点可以关注以下几个方面:

(1) 目前 NP 的研究还不系统, 研究介质主要集

中于水体和沉积物, 而 NP 在土壤中的含量和分布的数据还比较少, 有待开展污染物 NP 在环境中本底值的系统调查;

(2) 学者报道的关于 NP 的检测方法多样, 且不同介质差别较大。土壤环境杂质多、干扰大, 预处理较为复杂, 因此有必要开展土壤环境及农产品中 NP 残留的快速检测方法的研究;

(3) 加强 NP 在土壤环境中的迁移、转化及降解机理的研究, 深入开展 NP 在植物-土壤界面迁移的机理研究, 从而有效控制农田土壤中 NP 对农产品造成

的危害;

(4)探索高效的NP降解菌并逐步驯化使其适应自然环境条件,为研究NP的彻底去除方法提供参考和借鉴;

(5)开展NP在食物链传递过程中的生物积累和生物放大作用及其在生物体内的代谢机理的研究,这对于确定环境中NP的安全浓度、建立严格的NP质量控制标准、进行NP的环境和健康风险评价具有重要的现实意义。

参考文献:

- [1] 曾湘梅. 两种典型内分泌干扰物的研究现状[J]. 有色冶金设计与研究, 2008, 29(1): 41-44.
ZENG Xiang-mei. Research status of two typical endocrine disrupting chemicals[J]. *Nonferrous Metals Engineering & Research*, 2008, 29(1): 41-44. (in Chinese)
- [2] Toyama T, Murashita M, Kobayashi K, et al. Acceleration of nonylphenol and 4-tret-Octylphenol octylphenol in sediment by phragmites australis and associated rhizosphere bacteria[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(15): 6524-6530.
- [3] Wheeler T F, Heim J R, LaTorre M R, et al. Mass spectral characterization of p-nonylphenol isomers using high-resolution capillary GC-MS [J]. *Journal of Chromatographic Science*, 1997, 35: 19-30.
- [4] Thiele B, Heinke V, Kleist E, et al. Contribution to the structural elucidation of 10 isomers of technical p-nonylphenol[J]. *Environmental Science and Technology*, 2004, 38: 3405-3411.
- [5] Ahel M, Giger W, Schaffner C. Behaviour of alkylphenol polyethoxylate surfactants in the aquatic environment—II. Occurrence and transformation in rivers[J]. *Water Research*, 1994, 28: 1143-1152.
- [6] 翟洪艳, 于泳, 孙红文. 壬基酚在海河沉积物中的耗氧和厌氧降解[J]. 环境化学, 2007, 26(6): 725-729.
ZHAI Hong-yan, YU Yong, SUN Hong-wen. Aerobic and anaerobic biodegradation of nontlphenol in Haihe sediments[J]. *Environmental Chemistry*, 2007, 26(6): 725-729. (in Chinese)
- [7] 王艳平, 杨正礼, 李正, 等. 壬基酚在土壤中的降解和吸附特性[J]. 农业环境科学学报, 2011, 30(8): 1561-1566.
WANG Yan-ping, YANG Zheng-li, LI Zheng, et al. Degradation and adsorption of nonylphenol in soils[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2011, 30(8): 1561-1566. (in Chinese)
- [8] De Jager D C, Bormman M S, van der Horst G. The effect of p-nonylphenol, an environmental toxicant with oestrogenic properties, on fertility potential in adult male rats[J]. *Andrologia*, 1999, 31: 99-106.
- [9] 左明杰, 洪万树, 周理斌. NP对中华乌塘鳢精子发生及活力的影响[J]. 厦门大学学报: 自然科学版, 2010, 49(4): 579-584.
ZUO Ming-jie, HONG Wan-shu, ZHOU Li-bin. Effects of nonylphenol on spermatogenesis and sperm motility in bostrichthys sinensis Lacépède[J]. *Journal of Xiamen University: Natural Science*, 2010, 49(4): 579-584. (in Chinese)
- [10] Lee H J, Chattopadhyay S, Gong E Y, et al. Antiandrogenic effects of bisphenol A and nonylphenol on the function of androgen receptor [J]. *Toxicology Science*, 2003, 75: 40-46.
- [11] 夏继刚, 牛翠娟, 高颖, 等. NP长期暴露对斑马鱼雄鱼第二性征、精子活力的影响[J]. 生态毒理学报, 2010, 5(1): 44-49.
XIA Ji-gang, NIU Cui-juan, GAO Ying, et al. Effects of long-term exposure to nonylphenol on secondary sexual characteristics and sperm motility of male zebrafish (*Brachydanio rerio*) [J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2010, 5(1): 44-49. (in Chinese)
- [12] Gaido K W, Leonard L S, Lovell S, et al. Evaluation of chemicals with endocrine modulating activity in a yeast-based steroid hormone receptor gene transcription assay[J]. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 1997, 143(1): 205-212.
- [13] Hao C J, Cheng X J, Xia H F, et al. The endocrine disruptor 4-nonylphenol promotes adipocyte differentiation and induces obesity in mice[J]. *Cellular Physiology and Biochemistry*, 2012, 30(2): 382-394.
- [14] Karrow N A, Guo T L, Delclos K B, et al. Nonylphenol alters the activity of splenic NK cells and the numbers of leukocyte subpopulations in Sprague-Dawley rats: a two-generation feeding study[J]. *Toxicology*, 2004, 196(3): 237-245.
- [15] Jie X, Yang W, Jie Y, et al. Toxic effect of gestational exposure to nonylphenol on F1 male rats[J]. *Birth Defects Research (Part B)*, 2010, 89(5): 418-429.
- [16] 范奇元. NP对雄性生殖系统的潜在危害[D]. 上海: 复旦大学博士学位论文, 2001.
FAN Qi-yuan. Potential hazard to the male reproductive system of NP [D]. Shanghai: Fudan University, 2001. (in Chinese)
- [17] 李玉白, 曾琦斐, 刘劭钢. NP毒性作用的研究[J]. 医学理论与实践, 2006, 19(4): 375-376.
LI Yu-bai, ZENG Qi-fei, LIU Shao-gang, et al. Study on toxicity action of p-nonylphenol[J]. *The Journal of Medical Theory and Practice*, 2006, 19(4): 375-376. (in Chinese)
- [18] 邓茂先. 环境雌激素双酚A和NP生殖发育毒性效应及分子机理研究[D]. 成都: 四川大学博士学位论文, 2010.
DENG Mao-xian. Molecular mechanisms of environmental estrogens (Bisphenol A and NP) on reproductive and developmental toxicity [D]. Chengdu: Sichuan University, 2010. (in Chinese)
- [19] Quednow K, Püttmann W. Endocrine disruptors in freshwater streams of Hesse, Germany: Changes in concentration levels in the time span from 2003 to 2005[J]. *Environmental Pollution*, 2008, 152: 476-483.
- [20] 侯绍刚, 徐建, 汪磊, 等. 黄河(兰州段)水环境中NP及NP聚氧乙烯醚污染的初步研究[J]. 环境化学, 2005, 24(3): 250-254.
HOU Shao-gang, XU Jian, WANG Lei, et al. Primary study on nonylphenol and nonylphenol polyethoxylates in aquatic environment at Lanzhou Reach of Yellow River[J]. *Environmental Chemistry*, 2005, 24(3): 250-254. (in Chinese)
- [21] Rudel R A, Camann D E, Spengler J D, et al. Phthalates, alkylphenols, pesticides, polybrominated diphenyl ethers, and other endocrine disrupting compounds in indoor air and dust[J]. *Environmental Science and Technology*, 2003, 37: 4543-4553.
- [22] 韩灏. 食品中内分泌干扰物NP、辛基酚和双酚A的检测[D]. 天津: 天津大学, 2005.

- HAN Hao. Determination of endocrine disrupting chemicals NP, OP and BPA in food[D]. Tianjin: Tianjin University, 2005. (in Chinese)
- [23] Ademollo N, Ferrara F, Delise M, et al. Nonylphenol and octylphenol in human breast milk[J]. *Environment International*, 2008, 34: 984–987.
- [24] 肖 晶. 双酚 A 和烷基酚的检测与暴露评估[D]. 北京: 中国疾病预防控制中心, 2008.
- XIAO Jing. The detection and exposure assessment on bisphenol A and alkylphenols[D]. Beijing: Chinese Center for Disease Control and Prevention, 2008. (in Chinese)
- [25] 侯绍刚, 孙红文. NPnEO 在中国北方四城市污水处理厂的污染研究[J]. 环境科学研究, 2006, 19(3): 61–66.
- HOU Shao-gang, SUN Hong-wen. Study on pollution of nonylphenol polyethoxylates in four sewage treatment plants in the North of China [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2006, 19(3): 61–66. (in Chinese)
- [26] 乔玉霜, 张 晶, 张 昱, 等. 污水处理厂污泥中几种典型酚类内分泌干扰物的调查[J]. 环境化学, 2007, 26(5): 671–674.
- QIAO Yu-shuang, ZHANG Jing, ZHANG Yu, et al. Occurrence of alkylphenol and bisphenol A in sewage sludge in a North China City[J]. *Environmental Chemistry*, 2007, 26(5): 671–674. (in Chinese)
- [27] 吴海珍, 梁世中, 韦朝海. NP 的环境行为及生物降解研究进展[J]. 化工环保, 2006, 26(1): 31–34.
- WU Hai-zhen, LIANG Shi-zhong, WEI Chao-hai. Research progresses on environmental behavior and biodegradation of nonylphenol[J]. *Environmental Protection of Chemical Industry*, 2006, 26(1): 31–34. (in Chinese)
- [28] Pryor S W, Hay A G, Walker L P. Nonylphenol in anaerobically digested sewage sludge from New York State[J]. *Environmental Science and Technology*, 2002, 36: 3678–3682.
- [29] Soares A, Guieysse B, Jefferson B, et al. Nonylphenol in the environment: A critical review on occurrence, fate, toxicity and treatment in wastewaters[J]. *Environment International*, 2008, 4(7): 1033–1049.
- [30] Oman C, Hynning P A. Identification of organic-compounds in municipal landfill leachates[J]. *Environmental Pollution*, 1993, 80: 265–271.
- [31] Liber K, Knuth M L, Stay F S. An integrated evaluation of persistence and effects of 4-nonylphenol in an experimental littoral ecosystem[J]. *Environmental Toxicology Chemistry*, 1999, 18: 357–362.
- [32] La Guardia M J, Hale R C, Harvey E, et al. Alkylphenol ethoxylate late degradation products in land-applied sewage sludge(biosolids)[J]. *Environmental Science and Technology*, 2001, 35: 4798–4804.
- [33] Jørgen V, Marianne T, Lars C. Phthalates and nonylphenols in profiles of differently dressed soils[J]. *Science of The Total Environment*, 2002, 296: 105–116.
- [34] 范奇元, 金 泰, 将学之, 等. 我国部分地区环境中 NP 的检测[J]. 中国公共卫生, 2002, 18(11): 1372–1373.
- FAN Qi-yuan, JIN Tai, JIANG Xue-zhi, et al. The detection of nonylphenol in some regions environment in China[J]. *China Public Health*, 2002, 18(11): 1372–1373. (in Chinese)
- [35] 王艳平, 李 正, 杨正礼, 等. 黑龙江农田土壤 NP 及其短链聚氧乙烯醚残留调查[J]. 土壤通报, 2012, 43(3): 706–710.
- WANG Yan-ping, LI Zheng, YANG Zheng-li, et al. Residues of nonylphenol and short chain nonylphenol polyethoxylates in the agricultural soil in Heilongjiang[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2012, 43(3): 706–710. (in Chinese)
- [36] Chen F, Ying G G, Kong L X, et al. Distribution and accumulation of endocrine-disrupting chemicals and pharmaceuticals in wastewater irrigated soils in Hebei, China[J]. *Environmental Pollution*, 2011, 159: 1490–1498.
- [37] Kannan K, Battula S, Loganathan B G, et al. Trace organic contaminants, including toxaphene and trifluralin, in cotton field soil from Georgia and South Carolina, USA[J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2003, 45: 30–36.
- [38] Cai Q Y, Huang H J, Lv H X, et al. Occurrence of nonylphenol and nonylphenol monoethoxylate in soil and vegetables from vegetable farms in the Pearl River Delta, South China[J]. *Archives of Environmental Contamination Toxicology*, 2012, 63: 22–28.
- [39] 姜 鲁, 王继华, 李建忠, 等. 炔雌醇和 NP 在土壤中的吸附-解吸特征[J]. 环境科学, 2012, 33(11): 3885–3892.
- JIANG Lu, WANG Ji-hua, LI Jian-zhong, et al. Sorption and desorption of 17 α -Ethinyl estradiol and 4-n-nonylphenol in soil[J]. *Environmental Science*, 2012, 33(11): 3885–3892. (in Chinese)
- [40] 廖小平, 张彩香, 姚林林, 等. NP 在污灌土壤中吸附行为研究[J]. 环境科学学报, 2013, 33(7): 1960–1966.
- LIAO Xiao-ping, ZHANG Cai-xiang, YAO Lin-lin, et al. Adsorption behaviour of nonylphenol in wastewater irrigation soil[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2013, 33(7): 1960–1966. (in Chinese)
- [41] Ferguson P L, Iden C R, Brownawell B J. Distribution and fate of neutral alkylphenol ethoxylate metabolites in a sewage-impacted urban estuary[J]. *Environmental Science Technology*, 2001, 35(12): 2428–2435.
- [42] Ying G G, Kookana R. Degradation of five selected endocrine-disrupting chemicals in seawater and marine sediment[J]. *Environmental Science Technology*, 2003, 37(7): 1256–1260.
- [43] Isobe T, Nishiyama H, Nakashima A, et al. Distribution and behavior of nonylphenol, octylphenol and nonylphenol monoethoxylate in Tokyo metropolitan area: their association with aquatic particles and sedimentary distributions[J]. *Environmental Science Technology*, 2001, 35(6): 1041–1049.
- [44] 杨 颖, 黄国兰, 孙红文. 烷基酚和烷基酚聚氧乙烯醚的环境行为[J]. 安全与环境学报, 2005, 5(6): 38–43.
- YANG Ying, HUANG Guo-lan, SUN Hong-wen. Environmental fate of alkylphenol and alkylphenol ethoxylates[J]. *Journal of Safety and Environment*, 2005, 5(6): 38–43. (in Chinese)
- [45] Pan B, Lin D, Mashayekhi H, et al. Adsorption and hysteresis of bisphenol A and 17 α -ethinyl estradiol on carbon nanomaterials[J]. *Environmental Science and Technology*, 2008, 2(15): 5480–5485.
- [46] Pusino A, Fiori M G, Braschi I, et al. Adsorption and desorption of tria-sulfuron by soil[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2003, 51(18): 5350–5354.
- [47] Sander M, Lu Y F, Pignatello J J. A thermodynamically based method to quantify true sorption hysteresis[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2005, 34(3): 1063–1072.
- [48] Roberts P, Roberts J P, Jones D L. Behaviour of the endocrine disrupt-

- ing chemical nonylphenol in soil: Assessing the risk associated with spreading contaminated waste to land[J]. *Soil Biology & Biochemistry*, 2006, 38: 1812–1822.
- [49] 王艳平. 高风险农药助剂在土壤中的残留特征及环境行为初探[D]. 北京: 中国农业科学院, 2011.
- WANG Yan-ping. Exploratory studies on the residue and environmental behavior of high-risk pesticide adjuvants in soil[D]. Beijing: Chinese Academy of Agricultural Sciences, 2011. (in Chinese)
- [50] Dettenmaier E, Doucette W J. Mineralization and plant uptake of ^{14}C -labelled nonylphenol, nonylphenol tetraethoxylate and nonylphenol nonylethoxylate in biosolids/soil systems planted with crested wheat-grass[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2007, 26: 193–200.
- [51] Collins C D, Fryer M, Grosso A. Plant uptake of non-ionic organic chemicals[J]. *Environmental Science and Technology*, 2006, 40: 45–52.
- [52] Sjöström A E, Collins C D, Smith S R, et al. Degradation and plant uptake of nonylphenol (NP) and nonylphenol-12-ethoxylate (NP12EO) in four contrasting agricultural soils[J]. *Environmental Pollution*, 2008, 156: 1284–1289.
- [53] Hayashi S, Saito S, Kim J H, et al. Aerobic biodegradation behavior of nonylphenol polyethoxylates and their metabolites in the presence of organic matter[J]. *Environmental Science and Technology*, 2005, 39(15): 5626–5633.
- [54] Liu X, Akio T, Kazuhide K, et al. Metabolic pathway of xenoestrogenic short ethoxy chain-nonylphenol to nonylphenol by aerobic bacteria, *Ensifer* sp. strain AS08 and *Pseudomonas* sp. strain AS90[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2006, 72(3): 552–559.
- [55] 李明姝, 刘征涛, 周俊丽. 内分泌干扰物壬基酚在环境中迁移转化的研究进展[J]. 环境化学, 2013, 32(7): 1212–1217.
- LI Ming-shu, LIU Zheng-tao, ZHOU Jun-li. Advance in research on the transport and transformation of nonylphenol[J]. *Environmental Chemistry*, 2013, 32(7): 1212–1217. (in Chinese)
- [56] Chang B V, Chang B W, Yuan S Y. Biodegradation of nonylphenol in soil[J]. *Chemosphere*, 2007, 66: 1857–1862.
- [57] Topp E, Starratt A. Rapid mineralization of the endocrine-disrupting chemical 4-nonylphenol in soil[J]. *Environmental Toxicology Chemistry*, 2000, 19(2): 313–318.
- [58] Mortensen G, Kure L. Degradation of nonylphenol in spiked soils and in soils treated with organic waste products[J]. *Environmental Toxicology Chemistry*, 2003, 22: 718–721.
- [59] Macek T, Mackova M, Kas J. Exploitation of plants for the removal of organics in environmental remediation[J]. *Bio-technology Advances*, 2000, 18: 23–34.
- [60] 郝瑞霞, 梁鹏, 赵曼, 等. NP 初级生物降解产物的辨认[J]. 环境科学, 2008, 29(4): 1078–1081.
- HAO Rui-xia, LIANG Peng, ZHAO Man, et al. Recognition and analysis on primary metabolites of nonylphenol[J]. *Environmental Science*, 2008, 29(4): 1078–1081. (in Chinese)
- [61] 赵晓祥, 董加涛, 庄惠生. 恶臭假单胞菌降解 NP 的条件优化及产物分析[J]. 安全与环境学报, 2008, 8(3): 85–88.
- ZHAO Xiao-xiang, DONG Jia-tao, ZHUANG Hui-sheng. Optimal biodegradation conditions of *pseudomonas putida* for nonylphenol and the analyses of its degradation products[J]. *Journal of Safety and Environment*, 2008, 8(3): 85–88. (in Chinese)
- [62] Vallini G, Frassinetti S, D'Andrea F, et al. Biodegradation of 4-(1-nonyl)phenol by axenic cultures of the yeast *candida aquatextoris*: identification of microbial breakdown products and proposal of a possible metabolic pathway[J]. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 2001, 47(3): 133–140.
- [63] Darby J M, Taylor D G, Hopper D J. Hydroquinone as the ringfission substrate in the catabolism of 4-ethylphenol and 4-hydroxyacetophenone by *pseudomonas putida* JD1[J]. *Journal of General Microbiology*, 1987, 133(8): 2137–2146.
- [64] Różalska S, Szewczyk R, Długoński J. Biodegradation of 4-n-nonylphenol by the non-ligninolytic filamentous fungus *gliocephalotrichum simplex*: A proposal of a metabolic pathway[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 180(1–3): 323–331.
- [65] Corvini P, Hollender J, Ji R, et al. The degradation of α -quaternary nonylphenol isomers by *sphingomonas* sp. Strain TTNP3 involves a type II ipso-substitution mechanism[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2006, 70(1): 114–122.