

珠江三角洲两条主要河流沉积物中的 典型内分泌干扰物污染状况

龚剑^{1,2}, 冉勇^{2*}, 陈迪云¹, 杨余²

1. 广州大学环境科学和工程学院/广州市污染控制与同位素重点实验室, 广东 广州 510006;

2. 中国科学院广州地球化学研究所/有机地球化学国家重点实验室, 广东 广州 510640

摘要: 为了调查珠江三角洲河流沉积物中典型内分泌干扰物的污染状况, 采用超声提取-衍生化-GC/MS 法研究了双酚 A(BPA)、雌酮(E1)、雌二醇(E2)、己烯雌酚(DES)、17 α -乙炔雌二醇(EE2)、雌三醇(E3)等典型内分泌干扰物在珠江广州河段和东江东莞河段表层沉积物中的质量分数水平、分布特征, 并对其来源进行了分析。结果显示, BPA 在所有样品中均有检出, E1 和 E2 的检出率分别为 72% 和 61%, 其质量分数(以干质量计)分别在 14.3~429.5 ng·g⁻¹ 之间(中值为 79.5 ng·g⁻¹)、<1.3~10.9 ng·g⁻¹ 之间(中值为 3.4 ng·g⁻¹) 和 <0.9~2.6 ng·g⁻¹ 之间(中值为 1.6 ng·g⁻¹); 其余几种雌激素均未被检出。东江东莞河段沉积物中 BPA 的污染水平整体高于珠江广州河段, 而天然雌激素的污染状况则是珠江广州河段更为严重。3 种化合物的质量分数总体呈现出沿河口方向降低的分布特征, 这可能与沿岸工业废水和生活污水不规则排放以及水动力条件有关。BPA、E1、E2 的质量分数均与沉积物总有机碳(TOC)质量分数呈正相关, 表明有机质是控制沉积物中内分泌干扰物分布的一个重要因素。

关键词: 内分泌干扰物; 沉积物; 珠江三角洲; 河流; 双酚 A; 雌激素

中图分类号: X131.2

文献标志码: A

文章编号: 1674-5906 (2011) 06-07-1111-06

因在较低的浓度下就能对动物和人类的生殖与健康造成不利影响, 环境内分泌干扰物(endocrine-disrupting chemicals, EDCs)的污染状况引起了国际社会的广泛关注^[1]。近十多年, 国际上对内分泌干扰物在环境中含量分布及环境行为进行了广泛报道^[2-3]。国内这方面的研究起步较晚, 针对沉积物的研究主要集中在酚类雌激素化合物^[4-7], 对沉积物中类固醇类雌激素含量的分析则相对较少^[8-9]。由于具有较弱的水溶性和较高的正辛醇-水分配系数, 这类化合物易于吸附在颗粒物中, 并沉降到沉积物里^[10-11]。此外, 它们一方面可通过沉积物的解吸、再悬浮作用而重新进入水体, 另一方面则可通过水生生物体的富集和食物链的传递作用而危害到生态系统和人体的健康。所以研究这一类化合物在沉积物中的污染水平和分布特征, 对于评价其在环境中的迁移转化、归趋以及生物有效性和生态环境效应等都具有重要的意义。

近十几年来, 工农业的迅猛发展和外来人口爆炸似的增长, 大量工业废水和生活污水未经有效处理直接排放, 导致珠江三角洲的水环境污染日益恶化, 其中珠江广州河段已成为毒害性有机污染物的高风险区^[12-13]。因此, 了解该区域水体沉积物中典型内分泌干扰物的分布状况就显得尤为重要。本文

采用GC-MS法对珠江三角洲两条主要河流: 珠江广州河段和东江东莞河段沉积物中的双酚A(BPA)和类固醇类雌激素(包括: 雌酮(E1)、雌二醇(E2)、己烯雌酚(DES)、17 α -乙炔雌二醇(EE2)、雌三醇(E3))的质量分数分布进行了研究, 以期为该类物质的生态风险评价提供基础数据。

1 实验部分

1.1 实验材料

BPA、DES、E1、E2、EE2、E3 均为 Sigma 试剂, 均用乙腈配制成质量浓度为 1 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的标准储备液, 贮存在 -20 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱中。BPA-d16、E1-d4、氘代三联苯(terphenyl-d14)、ENVI-18 SPE 柱均购自 Supelco。乙酸乙酯(HPLC 级)、衍生化试剂 N-甲基-N-(三甲基硅烷基)三氟乙酰胺(MSTFA)、乙酰苯胺 Ace(C8H9NO)均购自 Sigma-Aldrich。乙腈(HPLC 级)购自 Merck。甲醇、丙酮、正己烷为分析纯, 使用前经全玻璃系统二次蒸馏; 盐酸为优级纯, 实验用水均为二次蒸馏水。硅胶(优级纯, 80~100 目)和无水硫酸钠(优级纯)经二氯甲烷索氏抽提 72 h。干燥后, 硅胶在 180 $^{\circ}\text{C}$ 条件下加热 12 h、无水硫酸钠在 450 $^{\circ}\text{C}$ 条件下灼烧 4 h, 冷却后放入干燥器备用。

1.2 样品的采集

采样区域如图 1。用不锈钢抓斗式采样器在珠

基金项目: 国家自然科学基金项目(40972222; 40903040); 广东省高校优秀青年创新人才培育项目(LYM09107)

作者简介: 龚剑(1979 年生), 男, 博士, 主要从事环境有机污染研究。E-mail: gong_jian@mails.gucas.ac.cn

*通信作者: 冉勇(1963 年生), 男, 研究员。E-mail: yran@gig.ac.cn

收稿日期: 2011-05-27

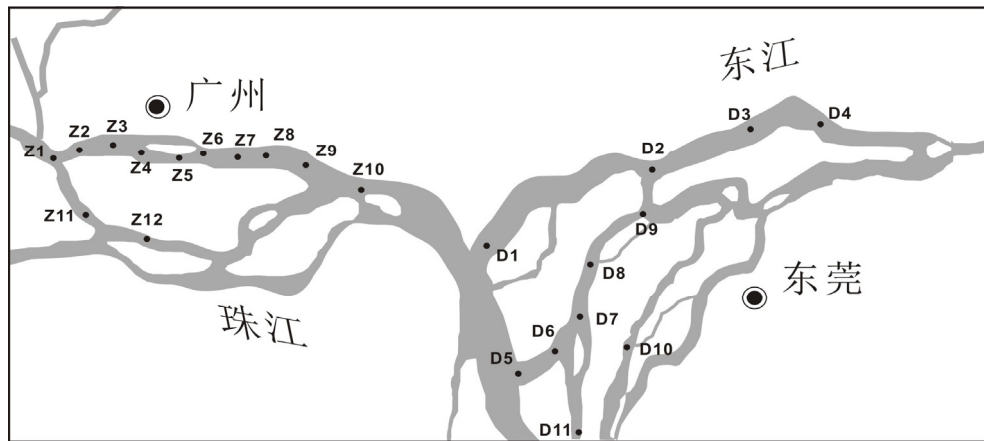


图1 河流采样点分布图

Fig. 1 Map of sampling locations in the two rivers

江广州河段和东江东莞河段采集表层沉积物样品(0~20 cm)共23个,运回实验室后,于-20℃冷冻保存至分析。

1.3 样品的前处理

沉积物样品冷冻干燥后研磨成粉状,过80目不锈钢滤筛,去粗砂砾,并将样品混合均匀。称量5g过筛样品装入20mL带特氟龙衬垫旋盖的玻璃离心管中,加入适量的活化铜片、回收率指示物(BPA-d16、E1-d4)、10mL甲醇,混匀后浸泡2h。样品分别用10mL甲醇和丙酮各超声提取2次,每次5min。每次超声完毕后,以2500r·min⁻¹速度离心5min,所有上层清液收集于100mL鸡心瓶中。提取液在旋转蒸发器上浓缩至约1mL后,转移至装有1.5g硅胶和1gNa₂SO₄,并提前用V_(乙酸乙酯):V_(正己烷)=4:6预淋洗的层析硅胶柱净化。用20mLV_(乙酸乙酯):V_(正己烷)=4:6淋洗^[14],淋洗液经旋转蒸发浓缩至1mL左右,用温和氮气缓慢吹干,再重新加入1mLV_(甲醇):V_(丙酮)=1:1和100mL双蒸水。将混合溶液通过3mL的ENVI-18SPE柱(使用前分别用5mL甲醇和双蒸水活化),真空干燥30min后用8mL乙腈淋洗。洗脱液经无水Na₂SO₄脱水后旋转蒸发至1mL。将浓缩液转移至250μL内衬管,用温和氮气缓慢吹干,然后加入50μL乙酸乙酯和100μLMSTFA,在70℃水浴中反应30min,进行衍生化。冷却至室温后加入一定量的内标terphenyl-d14,最后用乙酸乙酯定容至200μL,进行GC-MS分析。

1.4 仪器分析

分析仪器:TRACE GC ULTRA-DSQ气相色谱-质谱仪(Thermo公司),DB-5MS毛细管柱(30m×0.25μm×0.25mm i.d.)。GC条件:载气为氮气,1mL·min⁻¹恒流模式,进样口温度为250℃;无分流进样,进样量1μL;升温程序:初始温度为50℃,

保持1min,然后以20℃·min⁻¹升至200℃,再以3℃·min⁻¹升至280℃并保持2min,最后以30℃·min⁻¹升至290℃并保持5min。MS条件:传输线温度为280℃,离子源温度为250℃,离子源为电子轰击源(EI),电子轰击能量为70eV;采用全扫描模式(m/z=50~550)进行样品定性,采用选择离子监测模式(SIM)行样品定量。定义信噪比S/N=3所对应被测化合物浓度作为方法定量限(LOQ),BPA、DES、E1、E2、EE2和E3的LOQ分别为:1.7、1.8、1.3、0.9、2.0和2.5ng·g⁻¹。

1.5 质量控制与质量保证

条件实验中运行方法空白、加标空白以及样品平行样的分析。BPA、DES、E1、E2、EE2和E3在加标空白中的回收率分别为:(125.8%±12.2%)、(89.1%±3.3%)、(98.1%±14.5%)、(95.9%±7.6%)、(90.3%±16.1%)和(97%±14.3%)。环境样品处理时加入回收率指示物并同时运行空白样来监控整个实验流程。两种氘代替品BPA-16、和E1-d4的回收率分别为:(101.5%±9.1%)和(93.1%±12.3%)。样品平行样中,所有目标化合物检出结果的相对标准偏差(RSD)均小于等于15%。空白样品中仅检出BPA,其平均质量分数为2.0ng·g⁻¹;最终定量结果未进行回收率校正,但均扣除空白。

1.6 沉积物中有机碳(TOC)的测定

按固液比1:10,将样品加入50mL1mol·L⁻¹的HCl,常温下放置24h,然后4500r·min⁻¹离心25min,去掉上层清液后,以蒸馏水洗涤,后再次离心,重复3次后,除去最后的上层清液后在30℃恒温烘箱中烘干,放入干燥器中平衡至恒质量待分析。测定前将其放置烘箱中105℃恒温烘4~5h烘干至恒质量后称量,后准确称取10mg左右样品利用元素分析仪CHNS(Vario EL III Elementar, Germany),乙酰苯胺Ace(C₈H₉NO)外标法测定TOC。重复测定同一样品

的相对偏差小于1%，结果取平均值。

2 实验结果与讨论

2.1 珠江广州河段和东江东莞河段表层沉积物中典型内分泌干扰物的组成、质量分数及空间分布

几种典型内分泌干扰物在珠江广州河段和东江东莞河段表层沉积物样品中的分析结果见表1。在所有样品中均检测出BPA，质量分数在14.3~429.5 ng·g⁻¹之间(中值为79.5 ng·g⁻¹)；两种天然雌激素：E1和E2的检出率分别为72%和61%，E1质量分数在<1.3~10.9 ng·g⁻¹之间(中值为3.4 ng·g⁻¹)，E2质量分数在<0.9~2.6 ng·g⁻¹之间(中值为1.6 ng·g⁻¹)。其余几种雌激素(表中未列出)，包括DES、EE2、E3均未被检出。总的来说，此两条河流表层沉积物中BPA的污染较为严重，天然雌激素的质量分数水平较低。

两条河流表层沉积物中内分泌干扰物的空间分布如图2所示。珠江广州河段(Z1~Z12)BPA质量分数范围为23.2~274.9 ng·g⁻¹，从上游至下游(Z1~Z10)高低相间分布，其最高值出现在Z11(广船厂东)。该河段天然雌激素E1和E2普遍被检出，检出率分别为100%和91%，质量分数分别在<1.3~10.9 ng·g⁻¹和nd~3.8 ng·g⁻¹之间，其主要来自广州市区各大小河涌中的直排生活污水^[15]。与BPA分布情况相似，两种天然雌激素质量分数的最高值均出现在Z11，最低值则在位于下游且远离广州市区的Z10(黄埔港)，从上游(Z1)至下游(Z10)E1、E2的

表1 珠江三角洲两条河流表层沉积物中内分泌干扰物的质量分数
Table 1 Concentrations of EDCs in surface sediments from the two rivers in the Pearl River Delta

地理位置	样品编号	w/(ng·g ⁻¹)			w(TOC)/%
		BPA	E1	E2	
珠江广州河段	Z1	82.5	4.0	1.9	2.3
	Z2	94.5	5.0	1.7	3.5
	Z3	67.5	5.4	1.5	3.6
	Z4	100.4	7.1	2.6	4
	Z5	96.2	5.3	2.0	3.6
	Z6	30.0	2.9	1.0	1.6
	Z7	23.3	1.7	1.3	1.7
	Z8	79.5	1.9	1.8	2.1
	Z9	89.2	1.3	1.0	1.9
	Z10	32.9	<LOQ	nd	1.8
	Z11	274.9	10.9	3.8	12.7
	Z12	65.1	2.5	1.2	2.9
东江东莞河段	D1	60.2	nd	nd	2.3
	D2	376.2	1.6	nd	7.9
	D3	38.1	<LOQ	<LOQ	2.8
	D4	14.3	<LOQ	0.9	1.6
	D5	44.2	nd	nd	1.9
	D6	92.9	nd	nd	2.4
	D7	283.9	<LOQ	nd	3.3
	D8	100.8	<LOQ	<LOQ	2.6
	D9	429.5	nd	nd	3.8
	D10	17.6	<LOD	nd	1.5
	D11	20.2	nd	nd	1.3
中值	79.5	3.4	1.6		
平均值	109	4.1	1.7		

<LOQ 表示低于定量限，nd 表示未检测到

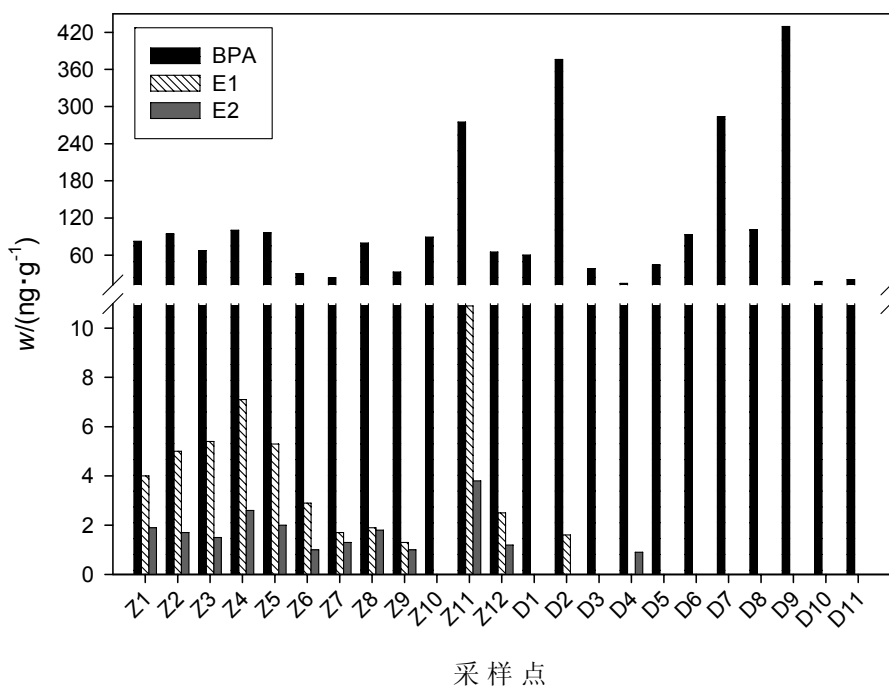


图2 珠江三角洲两条河流表层沉积物中内分泌干扰物的空间分布

Fig. 2 Spatial distribution of EDCs in surface sediments from the two rivers of the Pearl River Delta

质量分数均呈现先增后减的分布特征。这主要由于该河段横穿工业发达、人口稠密的广州市区, 沿岸接纳大量工业废水和生活污水, 而且水流速度较慢, 易于污染物沉积; 而下流的黄埔水道远离市区, 受人为活动影响较小, 水量充沛, 流速较快, 污染物得以充分稀释且延缓了沉积速率。值得注意的是, 这3种内分泌干扰物质量分数的最高值均出现在Z11。经调查发现, 该采样点两岸坐落有造纸厂、制药厂和医院, 考虑到BPA广泛应用于造纸和印染行业以及雌激素在医药污水中的残留, 因此该高值区的出现可能与这些点源排污有关。

东江东莞河段(D1~D11)BPA 质量分数范围为 $14.3\sim 429.5\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$, 最低和最高质量分数点分别位于北干流(D1~D4)上游的 D4(高埗潢涌)和南支流(D5~D11)中游的 D9(望牛墩下芦), 总体呈现出上游较低, 中下游增高, 沿河口方向逐渐降低的分布特征, 可能与沿岸的工业分布以及不规则的点源排放有关。在该河段, E1 质量分数大多低于定量限或未检出, 而对于 E2 只有 3 个样品被检出, 检出率仅有 27%。与珠江广州河段相比, 该河段 BPA 整体污染水平较高, 特别是南支流流经工业重镇望牛墩、麻涌和洪梅, 受当地发达的纺织、造纸、皮革和塑料加工业的影响, 大量工业废水经纵横交错的小河涌排入该河段, 形成了这一区域(D6~D9)的面

源污染。因受水动力作用影响, 河口附近点位的 BPA 质量分数则明显降低。

2.2 雌酮(E1)和雌二醇(E2)的质量分数关系

沉积物中的类固醇类天然雌激素 E1 和 E2 集中在珠江广州河段被检出, E1 和 E2 质量分数随采样点的空间分布不同具有同步增减的趋势(图 2), 这主要与它们之间近似的物理化学性质和相同的来源有关。环境中的雌酮和雌二醇主要来源于人和动物的排泄, 根据 Johnson 等^[16]的报道, 可计算出从人类释放到环境中的 E1 和 E2 量的比值(E1/E2)为 2.15。广州河段沉积物中 E1 和 E2 的质量分数比值(E1/E2)在 1.06~3.60 之间, 平均值为 2.32, 与人类贡献的比例一致, 落入英国河流沉积物中 E1/E2 的低值区^[17]。沉积物中 E1/E2 值偏高主要是由于在沉积物上层的 E2 部分被氧化成了 E1^[18-19], 而本研究中的 E1/E2 与理论人类贡献值非常接近则可能因为广州河段水位较深, 流速较慢, 有机污染严重, 大量有机物缓慢的好氧降解使得底层溶解氧很低, 甚至缺氧, 以致于吸附在沉积物表层的 E2 难于被氧化, 仅发生缓慢厌氧降解。

2.3 沉积物中有机碳质量分数与内分泌干扰物质量分数的关系

对沉积物中 TOC 与内分泌干扰物的进行相关性分析发现 BPA、E1 以及 E2 的质量分数和 TOC 质量

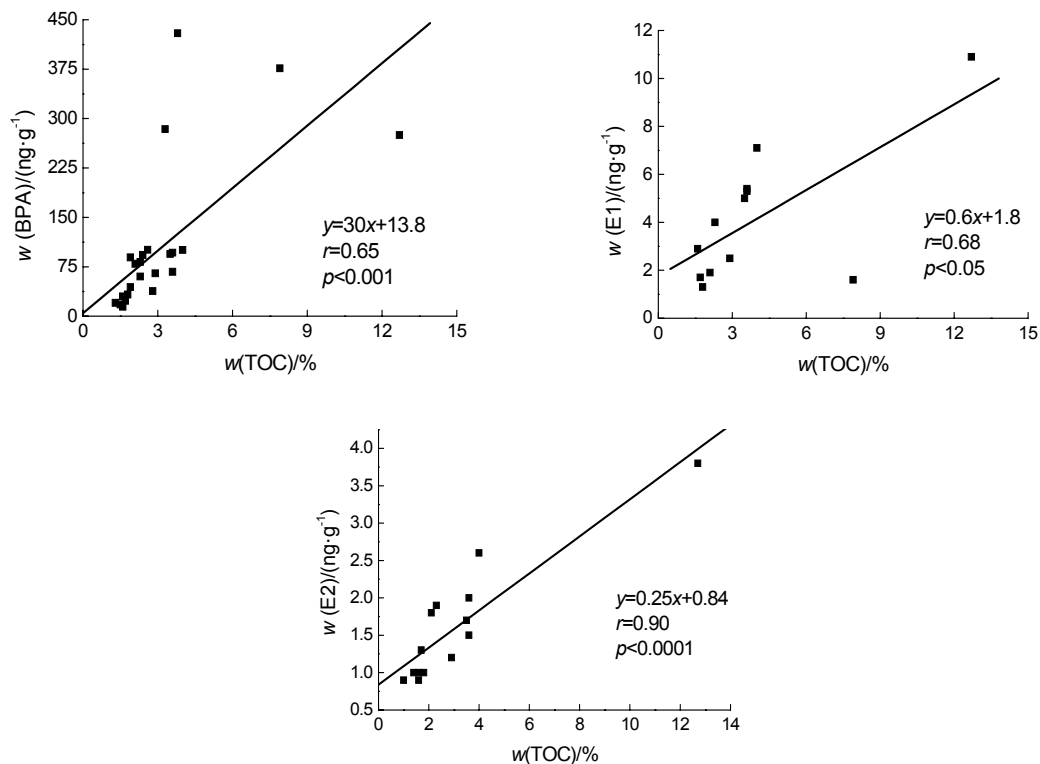


图3 EDCs质量分数与TOC的相关性

Fig. 3 Correlations between EDCs concentrations and TOC

分数呈正相关(如图3), 相关系数 r 分别为0.65、0.68和0.90, 表明有机质是影响沉积物内分泌干扰物质量分数的一个重要控制因素, TOC质量分数越高越有利于沉积物吸附内分泌干扰物, 这与Jonkers等^[20]关于烷基酚、Lai等^[10]关于雌激素研究结果一致。

3 结论

(1) 珠江广州河段和东江东莞河段表层沉积物中双酚 A(BPA)、雌酮(E1)和雌二醇(E2)的质量分数范围分别为 14.3~429.5、nd~10.9、nd~10.9 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$; 己烯雌酚(DES)、17 α -乙炔雌二醇(E2)、雌三醇(E3)均未被检出。总体来说, 污染以 BPA 为主, 天然雌激素的质量分数水平较低。

(2) 东江东莞河段沉积物中 BPA 的污染水平整体高于珠江广州河段, 而天然雌激素的污染状况则是珠江广州河段更为严重。两流域沉积物的 BPA、E1、E2 质量分数呈高低相间分布, 但总体上均沿河口方向下降, 这可能与沿岸人为的不规则排放以及水动力条件有关。

(3) E1 和 E2 的质量分数随采样点的空间分布不同, 具有同步增减的趋势。这主要与它们之间近似的物理化学性质和相同的来源有关。

(4) 各沉积物样品的总有机碳 TOC 质量分数与各内分泌干扰物的质量分数均呈正相关性, 表明有机质是影响沉积物中内分泌干扰物质量分数的一个重要控制因素。

参考文献:

- [1] 杜克久, 徐晓白. 环境激素进展. 科学通报[J], 2000, 45(21), 2241-2251
DU Kejiu, XU Xiaobai. Progress on the research of environmental estrogens [J]. Chinese Science Bulletin, 2000, 45 (21): 2241-2251.
- [2] YING G G, WILLIAMS B, KOOKNNA R. Environmental fate of alkylphenols and alkylphenol ethoxylates-a review[J]. Environmental International, 2002, 28: 215-226.
- [3] YING G G, KOOKNNA R, RU Y J. Occurrence and fate of hormone steroids in the environment[J]. Environmental International, 2002, 28: 545-551.
- [4] CHEN B, DUAN J C, MAI B X, et al. Distribution of alkylphenols in the Pearl River Delta and adjacent northern South China Sea, China[J]. Chemosphere, 2006, 63: 652-661.
- [5] FU M Z, LI, Z Y, GAO H W. Distribution characteristics of nonylphenol in Jiaozhou Bay of Qingdao and its adjacent rivers[J]. Chemosphere, 2007, 69: 1009-1016.
- [6] 许雷, 冉勇, 龚剑, 陈迪云. 珠江广州河段及其邻近河流表层沉积物中烷基酚的污染状况[J]. 生态环境, 2007, 16(6): 1615-1619
XU Lei, RAN Yong, GONG Jian, et al. Alkylphenols in surface sediments of Guangzhou reach of the Pearl River and its adjacent branches[J]. Ecology and Environmental Sciences, 2007, 16(6):

- 1615-1619
- [7] 雷炳莉, 骆坚平, 查金苗 等. 温榆河沉积物中壬基酚和双酚 A 的分布[J]. 环境化学, 2008, 27(3): 314-317
Lei Bingli, Luo Jianping, Zha Jinmiao et al. Distribution of nonylphenols and bisphenol A in the sediments of Wenyu River [J]. Environment Chemistry, 2008, 27(3): 314-317
- [8] 雷炳莉, 黄圣彪, 王东红 等. 温榆河沉积物中 6 种雌激素的存在状况[J]. 环境科学, 2008, 29 (9): 2419-2424.
LEI Bingli, HUANG Shengbiao, WANG Donghong et al. Present State of Six Estrogens in the Sediment of Wenyuhe River[J]. Environmental Science, 2008, 29 (9): 2419-2424.
- [9] ZHAO J L, YING G G, CHEN F et al. Estrogenic activity profiles and risks in surface waters and sediments of the Pearl River system in South China assessed by chemical analysis and in vitro bioassay[J]. Journal of Environmental Monitoring, 2011, 13: 813-821.
- [10] LAI K M, JOHNSON K L, SCRIMSHAW M D, et al. Binding of Waterborne Steroid Estrogens to Solid Phases in River and Estuarine Systems[J]. Environmental Science and Technology, 2000, 34: 3890-3894.
- [11] FERGUSON P L, IDEM C R, BROWNWELL B J. Distribution and fate of neutral alkylphenol metabolites in a sewage-impacted urban estuary[J]. Environmental Science and Technology, 2001, 21(3): 2428-2435.
- [12] FU J M, MAI B X, SHENG G Y, et al. Persistent organic pollutants in environment of the Peal River Delta, China: an overview[J]. Chemosphere, 2003, 52: 1411-1422.
- [13] MAI B X, LIN Z, ZHANG G, et al. The pollution situation and risk assessment of toxic organic compounds in sediments from Peal River Delta[J]. Research of Environmental Science, 2001, 14(1): 19-23.
- [14] LIU R., ZHOU J L, WILDING A. Microwave-assisted extraction followed by gas chromatography-mass spectrometry for the determination of endocrine disrupting chemicals in river sediments[J]. Journal of Chromatography A, 2004, 1038: 19-26.
- [15] PENG X, YU Y, TANG C, et al. Occurrence of steroid estrogens, endocrine-disrupting phenols, and acid pharmaceutical residues in urban riverine water of the Pearl River Delta, South China[J]. Science of the Total Environment, 2008, 397: 158-166.
- [16] JOHNSON A C, BELFROID A, DI CORCIA A. Estimating steroid oestrogen inputs into activated sludge treatment works and observations on their removal from the effluent[J]. Science of the Total Environment, 2000, 256: 163-173.
- [17] PECK M, GIBSON R W, KORTENKAMP A, et al. Sediments are major sinks of steroidal estrogens in two United Kingdom rivers[J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2004, 23: 945-952.
- [18] JURGENS M D, HOHHAUS K, JOHNSON A C, et al. Rapid biodegradation of estrogens in river water[J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2002, 21: 480-488.
- [19] CZAJKA C P, LONDRY C L. Anaerobic biotransformation of estrogens[J]. Science of the Total Environment, 2006, 367: 932-941.
- [20] JONKERS, N, LAANE, R P M., DE VOOGT P. Fate of nonylphenol ethoxylates and their metabolites in two Dutch estuaries: evidence of biodegradation in the field[J]. Environmental Science and Technology, 2003, 37: 321-327.

Contamination of typical endocrine-disrupting chemicals in the sediment of two main rivers from the Pearl River Delta

GONG Jian^{1,2}, RAN Yong^{2*}, CHEN Diyun¹, YONG Yu²

1. School of Environmental Science and Engineering, Guangzhou University // Guangzhou Key Laboratory of Environmental Pollution Control and Isotope Application, Guangzhou 510006, China;

2. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;

Abstract: To investigate the occurrence and distribution of typical endocrine-disrupting chemicals in sediment of rivers from the Pearl River Delta, bisphenol A (BPA) and estrogens including estrone (E1), 17 β -estradiol (E2), diethylstilbestrol (DES), 17 α -ethynylestradiol (EE2) and estriol (E3) in the surface sediments of Guangzhou reach of the Zhujiang River and Dongguan reach of the Dongjiang River were measured based on the application of the gas chromatography-mass spectrometry following ultrasonic extraction and derivatization to determine their concentrations, analyze their distributions and speculate their inputs. BPA was detectable in all the samples, and the natural estrogens E1 and E2 were detected in 72 and 61% of the total samples, respectively. Their concentrations (dry weight) were in the ranges of 14.3~429.5 ng·g⁻¹, < 1.3~10.9 ng·g⁻¹ and <0.9~2.6 ng·g⁻¹, with the medians of 79.5 ng·g⁻¹, 3.4 ng·g⁻¹ and 1.6 ng·g⁻¹, respectively. The other estrogens were all undetectable. Generally the sedimental pollution of BPA at the Dongguan reach was heavier than that at the Guangzhou reach, but, on the contrary, the pollution levels of the natural estrogens at the Guangzhou reach were higher. On the whole, the distributions of the three chemicals were characterized by gradually decreased down the stream toward the estuary, which was probably relative to the abusive discharge of domestic and industrial wastewater and hydrodynamic conditions along the rivers. The positive correlations between BPA, E1, E2 and TOC contents suggested that organic matter is one of the key factors controlling the distribution of endocrine-disrupting chemicals in sediments.

Key words: endocrine-disrupting chemicals; sediment; Pearl River Delta; rivers; bisphenolA (BPA); estrogens