

DOI: 10.3880/j.issn.1004-6933.2016.04.021

不同材质水桶的使用次数对 Sb 和 BPA 渗出量的影响

郭 豪¹, 宋庆国¹, 邱国福²

(1. 黄河流域水环境监测中心, 河南 郑州 450004; 2. 武汉大学药学院药学实验教学中心, 湖北 武汉 430071)

摘要: 选取聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 和聚碳酸酯 (PC) 两种材质, 重复使用次数分别为 0、5、20、40 次的饮用纯净水桶, 以灌装前的纯水为空白对照, 采用液质联用和原子荧光法分别检测不同存放时间桶装水中双酚 A (BPA)、Sb 的浓度, 评价两种材质水桶重复使用的次数及存放时间对有害物质渗出量的影响。结果表明, 随使用次数及存放时间的延长, PET 桶中的 Sb 浓度和 PC 桶中的 BPA 浓度具有显著增大的趋势。一般情况下, 水桶重复使用次数是影响 Sb 和 BPA 渗出量的主要因素。Sb 和 BPA 渗出量的检测值均随着存放时间及水桶的重复使用次数显著增大。在正常使用条件下, BPA 浓度仍均远小于 WHO、EFSA 和美国 EPA 的建议值, 在安全范围以内; 但 Sb 浓度可能出现超出 GB5749—2006《生活饮用水卫生标准》限值的情况。

关键词: 桶装水; 聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET); 聚碳酸酯 (PC); 锑; 双酚 A (BPA); 渗出量

中图分类号: X820.4 **文献标志码:** A **文章编号:** 1004-6933(2016)04-0127-04

Influences of utilization times of water barrels of different materials on Sb and BPA exudation

GUO Hao¹, SONG Qingguo¹, QIU Guofu²

(1. Water Environmental Monitoring Center of Yellow River Basin, Zhengzhou 450004, China;

2. Pharmacy Experimental Teaching Center, School of Pharmaceutical Science, Wuhan University, Wuhan 430071, China)

Abstract: In this study, the drinking water barrels made of polyethylene terephthalate (PET) and polycarbonate (PC), which were reused 0, 5, 20, and 40 times, respectively, were selected and compared with the unbarrelled pure water, and the methods of liquid chromatography-mass spectrometry and the atomic fluorescence spectrometer (AFS) were adopted to detect the concentrations of bisphenol A (BPA) and antimony (Sb) in the barrels, in order to evaluate the influences of the number of reuses and the preservation time of the two kinds of water barrels on the exudation of harmful substances. The results show that, with the increase in numbers of reuses and the extension of preservation time, the concentrations of Sb in the PET barrels and the concentrations of BPA in the PC barrels had a significantly increasing trend. In general, the number of reuses of the barrels was the main factor affecting the Sb and BPA exudation. The detected values of Sb and BPA exudation all increased significantly with the increase in numbers of reuses and the extension of preservation time. In normal operating conditions, the concentration of BPA was far less than the values recommended by WHO, EFSA, and EPA, meaning that it was within the safe range. However, the concentration of Sb would probably exceed the value recommended by *Standards for Drinking Water Quality* (GB5749-2006).

Key words: barrelled water; PET; PC; Sb; BPA; exudation

桶装饮用纯净水在国内已经得到广泛的普及, 目前使用最广泛的 18.9 L 的水桶主要有两种材质, 聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 和聚碳酸酯 (PC)。由于 PET 在生产过程需要使用催化剂三氧化二锑

(Sb₂O₃), 而三价锑对人体有较强的毒性, 且 PET 桶与 PC 桶相比, 耐磨程度、热稳定性较差, 因此, GB 19304—2003《定型包装饮用水企业生产卫生规范》规定循环使用的桶必须由聚碳酸酯 (PC) 材料制成,

以保证多次重复使用后没有有毒有害物质渗出。但由于 PET 桶价格低廉,仍有不少 PET 水桶未完全退出桶装水市场。PC 材质的桶在生产过程中会用到塑化剂双酚 A(BPA),而 BPA 已经被证实具有雌激素效应,在极低的浓度下仍能影响人类的生殖功能。2011 年起,加拿大、美国、欧盟都已禁止儿童奶瓶生产中使用 BPA。国内卫计委也于 2011 年 5 月发布公告,禁止在儿童奶瓶中使用 BPA。

在欧盟、美国及国内的禁令发布以后,对 BPA 的渗出研究主要集中在婴幼儿奶瓶、矿泉水瓶、饮料瓶、一次性口杯等使用 PC 材质的容器,在不同温度、时间、消毒方法等条件下的渗出情况^[1-5]。PET 材料最广泛的用途为小容量纯净水及饮料的包装,对使用 PET 为包装材料的研究主要集中在壬基酚、辛基酚、邻苯二甲酸酯等内分泌干扰物质的渗出情况^[6-7],目前最新的关注点是 Andra 等^[8]于 2011 年报道了 PET 瓶装纯净水在不同重复使用次数及储存条件下的 Sb 渗出量及体内毒性研究,结果表明水中 Sb 的渗出量随保存时间及重复使用次数的增长均有明显升高。

笔者分别选取 PET 和 PC 两种材质,容量均为 18.9 L,不同重复使用次数水桶,通过测定桶装水中 Sb 和 BPA 的浓度,了解这两种材质的水桶重复使用次数与存放时间对 Sb 和 BPA 渗出量的影响。

1 实验材料与方法

根据调查结果和桶装水公司提供的数据,在正常使用条件下,PET 和 PC 水桶的一般寿命分别为 18 个月和 24 个月,按一桶水 7 d 左右可以饮用完计算,在 PET 和 PC 材质水桶的理论使用寿命周期中可分别重复使用 78 次和 102 次。但在实际使用过程中,外观磨损和老化是水桶废弃的主要原因,一般 PET 和 PC 水桶的重复使用次数不会超出 50 次。

选取 PET 和 PC 两种材质,重复使用次数分别为 0、5、20、40 次的水桶,相同材质相同使用次数的水桶各 3 个,共 24 个。以灌装前的纯净水为空白对照,水质满足 GB 5749—2006《生活饮用水卫生标准》要求,采用液质联用和原子荧光法分别检测桶装水中 BPA、Sb 的浓度,评价两种材质水桶重复使用的次数及放置时间对有害物质渗出量的影响。

1.1 试剂

Sb 的单元素标准储备液购自国家标准物质标准样品信息中心,用水稀释成 100 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的标准使用液。实验用水为 Milli-Q 超纯水。

1.2 实验方法

液质联用仪 LCQ advantage (赛默飞),原子荧

光分光光度计 AFS-930(北京吉天),固相萃取系统 Autotrace 280(戴安)。桶装水的保存条件为室温 22 ~ 27 $^{\circ}\text{C}$,无避光措施。

1.2.1 水样前处理

PC 桶水样:由于纯净水没有明显杂质,不需要 0.45 μm 滤膜过滤,可直接使用固相萃取系统富集浓缩。小柱(HLB)先用 5 ~ 8 mL 甲醇和去离子水活化小柱,上样时流量控制在 5 mL/min。然后用 2 ~ 15 mL 甲醇与水比例为 5 : 95 冲洗小柱。洗脱液为二氯甲烷 10 mL 左右,流量控制在 5 mL/min。收集洗脱液浓缩,用甲醇定容 1 mL 待用。PET 桶水样不需要前处理,直接进样分析。

1.2.2 液质联用仪实验条件

色谱条件:反相硅胶键合相 C18 色谱柱(Thermo 3.5 μm , 2.1 \times 150 mm)。流动相:A 为甲醇,B 为水,流量 0.2 mL/min。柱温 30 $^{\circ}\text{C}$;进样量 10 μL ;梯度洗脱程序:90% A 10 min 内线性降低到 45% A,再于 10 min 内线性降到 15% A,保持 7.5 min,然后在 1 min 内线性增加到 90% A,保持 2.5 min,接着在 1 min 内线性降到 0% A,保持 10 min,再于 1 min 内线性增加到 90% A,保持 15 min,等待下一次进样。

质谱条件:电喷雾(ES)(-),毛细管电压 3.5 kV,锥孔电压 70V,射频透镜 1(RF Lens 1)和 2(RF Lens 2)电压分别为 40 V 和 0.5 V,离子源温度 100 $^{\circ}\text{C}$,脱溶剂温度 300 $^{\circ}\text{C}$,脱溶剂气流量 450 L/h,碰撞梯度 3.2,源内碰撞诱导解离电压(CID)5 V。

1.2.3 原子荧光分光光度计实验条件

原子荧光分光光度计主要参数:负高压-260 V,灯电流 60 ~ 80 mA,原子化器预热温度 200 $^{\circ}\text{C}$,载气流量 400 mL/min,屏蔽气流量 900 ~ 1 000 mL/min。检测方法参考 HJ694—2014《水质 汞、砷、硒、铋和锑的测定 原子荧光法》。

2 结果与讨论

2.1 不同标准的每日摄入量限额

国内外不同机构推荐 Sb 和 BPA 的每日最大摄入量限定标准也不一致(表 1)。

根据 NOAEL(no-observed-adverse-effect level)的研究结果,WHO 推荐 Sb 摄入量不超过 6 $\mu\text{g}/(\text{kg}\cdot\text{d})$ 。美国 EPA 建议的 TDI 值为 0.4 $\mu\text{g}/(\text{kg}\cdot\text{d})$ 。以成年人 60 kg,每日饮水 2 L 计,每天 Sb 最大摄入量不能超过 360 μg 和 24 μg 。

EFSA 现有标准 BPA 每日最大摄入量 50 $\mu\text{g}/(\text{kg}\cdot\text{d})$,有研究^[9-10]表明,当将低剂量作为一个整体时,会在难以置信的低剂量 BPA 暴露后的

表1 不同机构对 Sb 及 BPA 的每日最大摄入量的限定标准

机构或标准	Sb	BPA
WHO TDI 值	6 $\mu\text{g}/(\text{kg} \cdot \text{d})$	—
USEPA TDI 值	0.4 $\mu\text{g}/(\text{kg} \cdot \text{d})$	50 $\mu\text{g}/(\text{kg} \cdot \text{d})$
欧洲食品安全局 (EFSA) (现有标准)	—	50 $\mu\text{g}/(\text{kg} \cdot \text{d})$
欧洲食品安全局 (EFSA) (提议)	—	5 $\mu\text{g}/(\text{kg} \cdot \text{d})$
GB5749—2006	5 $\mu\text{g}/\text{L}$	10 $\mu\text{g}/\text{L}$

注：“—”为没有相关要求。

动物中发现重复性的效应,实际上有效剂量要比传统毒理学研究中认为的剂量低 10~40 倍,几十项低剂量研究均显示 BPA 在人类的日常生活偶然接触的剂量水平上所产生的效应。由此,EFSA 提议把每日最大摄入量降至 5 $\mu\text{g}/(\text{kg} \cdot \text{d})$,对 BPA 的使用进行更严格的控制。以成年人 60 kg、每日饮水 2 L 计,每天 BPA 的最大摄入量为 3000 μg (300 μg 提议值)。

我国 GB 17324—2003《瓶(桶)装饮用纯净水卫生标准》中不包括 BPA 和 Sb 这两个项目,因此以 GB 5749—2006《生活饮用水卫生标准》规定生活饮用水中 Sb 和 BPA 的质量浓度限值分别为 0.005 mg/L 和 0.01 mg/L 进行评价。

2.2 检测结果

在不同条件下两种材质水桶水样中 Sb 和 BPA 的质量浓度见表 2。

表2 在不同条件下两种材质水桶水样中 Sb 和 BPA 的质量浓度 ($t=25^\circ\text{C}$)

序号	重复使用次数	存放时间/d	PET 水桶水样中的 $\rho(\text{Sb})/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	PC 水桶水样中的 $\rho(\text{BPA})/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$
1	0	0	2.23	0.32
2	0	1	2.95	0.71
3	0	3	4.26	0.72
4	0	10	4.4	1.24
5	0	30	4.83	1.33
6	5	0	1.52	0.31
7	5	1	2.13	0.52
8	5	3	3.17	0.94
9	5	10	3.34	1.63
10	5	30	3.62	2.26
11	20	0	1.25	0.5
12	20	1	1.61	0.52
13	20	3	2.44	0.84
14	20	10	5.5	1.76
15	20	30	6.26	2.28
16	40	0	1.58	0.72
17	40	1	3.13	1.04
18	40	3	6.69	2.25
19	40	10	8.77	2.43
20	40	30	9.85	3.16
21	灌装前的纯水(空白)		0.40	0.20

根据表 2 的检测结果,PET 及 PC 桶中 Sb 和 BPA 质量浓度随桶重复使用次数及存放时间的变化趋势分别见图 1 和图 2。

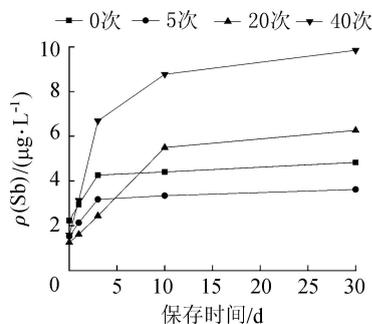


图1 PET桶中Sb质量浓度随桶重复使用次数及保存时间的变化趋势

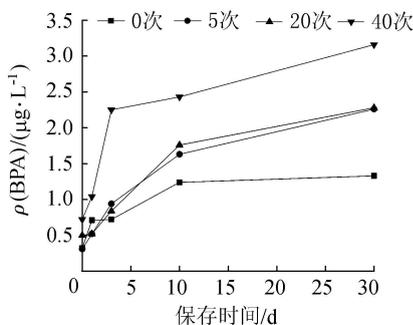


图2 PC桶中BPA的质量浓度随桶重复使用次数及存放时间的变化趋势

从图 1 可以看出,水中 Sb 质量浓度随着水桶重复使用次数的增加和桶装水存放时间的延长,与灌装前 0.40 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的空白浓度相比有较为明显的增大。实验中 Sb 质量浓度最大值 9.85 $\mu\text{g}/\text{L}$ 出现在重复使用 40 次、保存时间为 30 d 的桶,但仍远低于 WHO 推荐的 360 $\mu\text{g}/\text{d}$ 的标准。

重复使用 0 次和 5 次,Sb 质量浓度随存放时间的延长有一定的升高,30 d 时达到最大值 4.83 $\mu\text{g}/\text{L}$,以一般每天饮用 2L 水计,Sb 摄入量达到 9.66 $\mu\text{g}/\text{d}$,远低于 WHO 和美国 EPA 的标准。新桶和重复使用 5 次的桶相比,在相同的保存时间里,新桶水中 Sb 的质量浓度稍高于使用 5 次桶,这可能是由于新桶的初次使用,桶内表面带来了较大的渗出量。

重复使用 20 次和 40 次的桶,Sb 质量浓度随存放时间延长显著升高,30 d 时分别达到最大值 6.26 $\mu\text{g}/\text{L}$ 和 9.85 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。以每天饮用 2L 水计,Sb 摄入量为 12.52 $\mu\text{g}/\text{d}$ 和 19.70 $\mu\text{g}/\text{d}$,仍低于美国 EPA 24 $\mu\text{g}/\text{d}$ 的标准,远低于 WHO 360 $\mu\text{g}/\text{d}$ 的标准。但重复使用 20 次的桶,存放 10 d 后,水中 Sb 的浓度就已超出 GB 5749—2006《生活饮用水卫生标准》规定的 5 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的限值,重复使用 40 次的桶,存放 3 d 后,Sb 浓度即超出 5 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的限值。

存放时间 10 d 以内,不同重复使用次数的水桶 Sb 质量浓度最大值 8.77 $\mu\text{g}/\text{L}$,以每天饮用 2 L 计,Sb 摄入量 17.54 $\mu\text{g}/\text{d}$,低于美国 EPA 的标准,远低于 WHO 的标准,略有超出 GB 5749—2006《饮

用水卫生标准》规定的 $5 \mu\text{g}/\text{L}$ 的限值。一般情况下,桶装水在 10 d 以内均可以饮用完毕,桶中 Sb 的渗出量可以被认为是安全的,因此影响 PET 桶 Sb 渗出量的主要因素是桶的重复使用次数。

从图 2 可以看出,与 PET 桶中 Sb 渗出量的变化趋势类似,PC 桶中 BPA 的渗出量与重复使用次数和存放时间呈正相关。水中 BPA 质量浓度比灌装前 $0.20 \mu\text{g}/\text{L}$ 空白质量浓度有了一定的升高。BPA 渗出量最大值出现在重复使用 40 次,存放时间 30 d 的水样,达到 $3.16 \mu\text{g}/\text{L}$,但仍低于 GB 5749—2006《生活饮用水卫生标准》规定的 $10 \mu\text{g}/\text{L}$ 的限值。重复使用 20 次以上,不同存放时间的水桶,BPA 渗出量范围为 $0.50 \sim 3.16 \mu\text{g}/\text{L}$,以每天饮用 2 L 水计,BPA 摄入量为 $1.00 \sim 6.32 \mu\text{g}/\text{d}$,均远低于 EFSA 现有 $3000 \mu\text{g}/\text{d}$ 和提议修改后的 $300 \mu\text{g}/\text{d}$ 标准的要求。

存放时间 10 d 以内,不同重复使用次数的水桶中 BPA 的质量浓度在 $1.24 \sim 2.43 \mu\text{g}/\text{L}$ 之间,以每天饮用 2 L 水计,BPA 摄入量 $2.48 \sim 4.86 \mu\text{g}/\text{d}$,同样远低于 EFSA 现有 $3000 \mu\text{g}/\text{d}$ 和提议修改后的 $300 \mu\text{g}/\text{d}$ 标准的要求。所以,影响 PC 材质桶装水 BPA 渗出量的主要因素也是水桶的重复使用次数。

2.3 加标回收率和方法精密度

对 Sb 和 BPA 两个检测项目,各取检测值相对较低和较高的样品进行低浓度和高浓度加标回收率实验,加标浓度取 6 次检测数据的平均值。分别在已知浓度的水样中加入高浓度和低浓度标样,BPA 水样经过固相萃取前处理后进仪器检测。Sb 的低浓度及高浓度水样,加标回收率范围在 $72.55\% \sim 88.50\%$,BPA 的低浓度及高浓度水样,加标回收率范围在 $79.25\% \sim 89.60\%$,相对标准偏差均小于 5% (表 3)。

表 3 加标回收率实验及相对标准偏差 ($n=6$)

项目	水样中 质量浓度/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	加标量/ μg	加标质量 浓度/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	回收率/ %	相对标准 偏差/%
Sb 低浓度	1.25	10	10.10	88.50	2.56
		20	17.63	81.90	4.31
Sb 高浓度	9.85	10	17.20	73.50	2.90
		20	24.36	72.55	3.62
BPA 低浓度	0.32	10	8.70	83.80	3.07
		20	16.17	79.25	4.28
BPA 高浓度	3.16	10	11.88	87.20	2.04
		20	21.08	89.60	1.87

3 结 论

a. PET 和 PC 两种材质的水桶在温度一致的情况下,Sb 和 BPA 的渗出量随着存放时间的延长、水桶

重复使用次数的增多明显增加。特别是重复使用超过 10 次以上的水桶,Sb 和 BPA 的渗出量明显增多。

b. 按 18.9L 桶装水 10 d 左右饮用完的一般情况来计算,存放时间 10 d 以内,即使重复使用 40 次的 PET 桶,Sb 的摄入量为 $17.54 \mu\text{g}/\text{d}$,低于美国 EPA 的标准,远低于 WHO 的标准。但重复使用 20 次的桶,存放 10 d 后,水中 Sb 的质量浓度就已超出 GB 5749—2006《生活饮用水卫生标准》 $5 \mu\text{g}/\text{L}$ 的限值,重复使用 40 次的桶,存放 3 d 后,Sb 质量浓度即超出 $5 \mu\text{g}/\text{L}$ 的限值。

同样条件下,不同使用次数的 PC 桶,BPA 渗出量均远低于 EFSA 现有 $3000 \mu\text{g}/\text{d}$ 的标准及提议修改后 $300 \mu\text{g}/\text{d}$ 的标准,同时也低于 GB 5749—2006《生活饮用水卫生标准》 $10 \mu\text{g}/\text{L}$ 的限值,可以认为是安全的。

c. 与 PET 材质的新桶(重复使用次数 0 次)Sb 渗出量要稍微高于重复使用 5 次的桶的不同,PC 材质的桶中的 BPA 并未出现类似情况。

d. PET 材质重复使用 20 次的桶,存放 10 d 后的水样和重复使用 40 次的桶,存放 3 d 后的水样中 Sb 的质量浓度均已超出 GB 5749—2006《生活饮用水卫生标准》 $5 \mu\text{g}/\text{L}$ 的限值,在正常使用条件下可能出现 Sb 浓度超标的情况。

参考文献:

- [1] 丁博,尹平河,刘玉芳,等. 导数同步荧光法测定水体中双酚 A 的含量[J]. 分析测试学报,2010,29(11):1190-1193. (DING Bo, YIN Pinghe, LIU Yufang, et al. Direct determination of bisphenol A in water by derivative synchronous fluorimetry [J]. Journal of Instrumental Analysis, 2010, 29(11):1190-1193. (in Chinese))
- [2] 姜琦,李文刚. 铋催化剂在聚酯瓶中析出的分析[J]. 材料导报,2008,22:160-162. (JIANG Qi, LI Wengang. Study on antimony catalyst migrating from polyethylene terephthalate bottles [J]. Material Review, 2008, 22:160-162. (in Chinese))
- [3] 王玉飞,陈衡平,陈晖. 桶装饮用水中双酚 A 的溶出及 GC/MS 分析[J]. 中国卫生检验杂志,2003,13(5):581-582. (WANG Yufei, CHEN Hengping, CHEN Hui. Detection of bisphenol A in barreled drinking water by GC/MS [J]. Chinese Journal of Health Laboratory Technology, 2003, 13(5):581-582. (in Chinese))
- [4] BACH C, DAUCHY X, CHAGNON MC, et al. Chemical compounds and toxicological assessments of drinking water stored in polyethylene terephthalate (PET) bottles: a source of controversy reviewed [J]. Water Research, 2012, 46(3):571-583.

(下转第 153 页)

- [11] WOSSINK A, SWINTON S M. Jointness in production and farmers' willingness to supply non-marketed ecosystem services [J]. *Ecological Economics*, 2007, 64 (2): 297-304.
- [12] Van HECKEN G, Bastiaensen J, VÁSQUEZ W F. The viability of local payments for watershed services: empirical evidence from Matiguas, Nicaragua [J]. *Ecological Economics*, 2012, 74: 169-176.
- [13] SCHOMERS S, MATZDORF B. Payments for ecosystem services: a review and comparison of developing and industrialized countries [J]. *Ecosystem Services*, 2013, 6: 16-30.
- [14] KWAYU E J, SALLU S M, PAAVOLA J. Farmer

(上接第 126 页)

- [18] 岳舜琳. 水的浊度问题[J]. *中国给水排水*, 1995, 11 (4): 33-35. (YUE Shunlin. Water turbidity [J]. *China Water and Wastewater*, 1995, 11 (4): 33-35. (in Chinese))
- [19] 汤利华, 许建华. 浊度和色度的混凝去除机理与混凝剂的选择[J]. *净水技术*, 1996, 56 (2): 2-4, 24. (TANG Lihua, XU Jianhua. The choose of coagulant and coagulation mechanism of turbidity as well as color [J].

(上接第 130 页)

- [5] CAO Xuliang, CORRIVEAU J. Migration of bisphenol A from polycarbonate baby and water bottles into water under severe conditions [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2008, 56 (15): 6378-6381.
- [6] SCHMIDA P, KOHLER M, MEIERHOFER R, et al. Does the reuse of PET bottles during solar water disinfection pose a health risk due to the migration of plasticisers and other chemicals into the water? [J]. *Water Research*, 2008, 42 (20): 5054-5060.
- [7] CERETTI E, ZANI C, ZERBINI I, et al. Comparative assessment of genotoxicity of mineral water packed in polyethylene terephthalate (PET) and glass bottles [J]. *Water Research*, 2010, 44 (5): 1462-1470.

(上接第 146 页)

- [7] 马秀娟, 沈建忠, 孙金辉, 等. 天津于桥水库大型底栖动物群落结构及其水质生物学评价[J]. *生态学杂志*, 2012, 31 (9): 2356-2364. (MA Xiujian, SHEN Jianzhong, SUN Jinghui, et al. Macrozoobenthos community structure and water quality evaluation of Yuqiao Reservoir in Tianjin [J]. *Chinese Journal of Ecology*, 2012, 31 (9): 2356-2364. (in Chinese))
- [8] 戴友芝, 唐受印, 张建波. 洞庭湖底栖动物种类分布及水

participation in the equitable payments for watershed services in Morogoro, Tanzania [J]. *Ecosystem Services*, 2014, 7: 1-9.

- [15] 齐珊珊, 侯光辉, 张磊. 扩展津冀间水生态补偿模式初探: 以新环境保护法出台为背景[J]. *城市*, 2015 (2): 62-65. (QI Shanna, HOU Guanghui, ZHANG Lei. Research on the spread of PES style between Tianjin and Hebei: based on the publishment of new environmental law [J]. *City*, 2015 (2): 62-65. (in Chinese))
- [16] 张翼飞. 城市内河生态系统服务的意愿价值评估[D]. 上海: 复旦大学, 2008.

(收稿日期: 2015-10-29 编辑: 徐娟)

Water Purification Technology, 1996, 56 (2): 2-4, 24. (in Chinese))

- [20] 蒋绍阶, 刘宗源. UV₂₅₄ 作为水处理中有机物控制指标的意义[J]. *重庆建筑大学学报*, 2002, 24 (2): 61-65. (JIANG Shaojie, LIU Zongyuan. The meaning of UV₂₅₄ as an organic matter monitoring parameter in water supply & wastewater treatment [J]. *Journal of Chongqing Jianzhu University*, 2002, 24 (2): 61-65. (in Chinese))

(收稿日期: 2015-07-05 编辑: 彭桃英)

- [8] ANDRA S S, MAKRIS K C, SHINE J P. Frequency of use controls chemical leaching from drinking-water containers subject to disinfection [J]. *Water Research*, 2011, 45 (20): 6677-6687.
- [9] VANDENBERG L N, EHRlich S, BELCHER S M, et al. Low dose effects of bisphenol A: an integrated review of in vitro, laboratory animal, and epidemiology studies [J]. *Endocrine Disruptors*, 2013, 1 (1) e25078: 1-20.
- [10] SCHÖPEL M, JOCKERS K F G, DÜPPE P M, et al. Bisphenol A binds to ras proteins and competes with guanine nucleotide exchange: implications for GTPase-selective antagonists [J]. *Journal of Medicinal Chemistry*, 2013, 56 (23): 9664-9672.

(收稿日期: 2015-07-21 编辑: 徐娟)

质生物学评价[J]. *生态学报*, 2000, 20 (2): 277-282. (DAI Youzhi, TANG Shouyin, ZHANG Jianbo. The distribution of zoobenthos species and bio-assessment of water quality in Dongting Lake [J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2000, 20 (2): 277-282. (in Chinese))

- [9] 天津市水利局, 天津市环保局. 海河流域天津市水功能区划报告[R]. 天津: 天津市水利局, 2008.

(收稿日期: 2015-07-30 编辑: 彭桃英)