

地下水内分泌干扰物的来源、危害及治理方法



付昱萌, 程文, 王毅*

上汽通用汽车有限公司武汉分公司, 湖北武汉 430200

摘要: 内分泌干扰物作为一类可对生物体内分泌系统造成干扰的新型污染物, 在大气、土壤、地表水及地下水等环境介质中广泛存在, 已逐渐成为重大的全球性问题而引起世界各国的普遍关注。地下水是 EDCs 重要的“源”与“汇”, 可实现对 EDCs 的不断积累, 从而对人体健康及生态系统构成重大威胁。为此, 从预处理和分析测试两个阶段综述了地下水 EDCs 的检测方法, 从内源性和外源性两个方面分析了地下水 EDCs 的来源, 概述了我国部分地区地下水 EDCs 的含量分布, 从人体健康和生态系统两个角度探讨了地下水 EDCs 的危害, 并重点介绍了物理化学法、生物处理法及高级氧化法等地下水 EDCs 的治理方法, 最后对我国地下水 EDCs 的研究问题和未来发展方向分别进行了总结和展望, 以期为我国地下水 EDCs 的污染防控提供参考。

关键词: 地下水; 内分泌干扰物; 检测方法; 分布; 来源; 危害; 治理

DOI: [10.57237/j.res.2023.01.003](https://doi.org/10.57237/j.res.2023.01.003)

The Source, Harm and Treatment of Endocrine Disruptors in Groundwater

Fu Yu-meng, Cheng Wen, Wang Yi*

Shanghai Automotive Industry Corporation-General Motors Co., Ltd. Wuhan Branch, Wuhan 430200, China

Abstract: As a new class of pollutants, endocrine disruptors were widely distributed in environmental media such as air, soil, surface water and groundwater, which could interfere with the endocrine system of living organisms, had gradually become a major global issue and caused the world's universal concern. Groundwater was an important “Source” and “Sink” of EDCs, which could accumulate EDCs continuously and pose a great threat to human health and ecosystem. Therefore, the detection methods of EDCs in groundwater were summarized from two stages of pretreatment and analysis test, and the sources of EDCs in groundwater were analyzed from two aspects of endogenous and exogenous, the content distribution of EDCs in groundwater in some areas of our country were sum up, the harm of EDCs in groundwater was probed into from two angles of human health and ecosystem, and the treatment methods of EDCs in groundwater, such as physical chemistry method, biological treatment method and advanced oxidation method, were mainly introduced. Finally, the research problems and future development directions of EDCs in groundwater in our country were summarized and prospected respectively, in order to provide a reference for the prevention and control of groundwater EDCs pollution in our country.

Keywords: Groundwater; Endocrine Disruptors; Detection Methods; Distribution; Source; Harm; Treatment

*通信作者: 王毅, 874610531@qq.com

1 引言

内分泌干扰物 (EDCs) 也称环境激素, 是一类可对生物体内分泌系统造成干扰的化学物质[1]。EDCs 可分为有机类 EDCs 和无机类 EDCs, 常见的有机类 EDCs 主要包括壬基酚 (NP)、双酚 A (BPA)、雌激素 (也称环境荷尔蒙)、邻苯二甲酸酯 (PAEs)、硫丹等, 无机类 EDCs 则主要包括铅 (Pb)、镉 (Cd)、镍 (Ni) 等重金属物质。据报道[2-4], 水环境中被检测到的 EDCs 含量在 $\text{ng/L} \sim \mu\text{g/L}$ 。EDCs 具有疏水性、亲脂性、生物蓄积性、急/慢性毒性及“三致”效应, 并可通过食物链传递和富集, 因此进入环境的 EDCs 可能会对人体健康和生态系统产生严重的威胁, 已成为重大的全球性问题并引起世界各国的广泛关注[5]。我国 2022 年最新发布的《重点管控新污染物清单》(征求意见稿) 已明令禁止将 NP 作为生产农药产品的助剂, 同时禁止生产、加工、使用及进出口硫丹等 EDCs。地下水作为人类重要的饮用水来源, 也是 EDCs 重要的最终积累介质[6], 地下水中 EDCs 的积累可能会对人体健康、水生生态系统及土壤生态系统等造成严重危害。因此, 对地下水 EDCs 开展相关检测、分布调查、来源分析及治理探讨具有重要的现实意义。

2 检测方法

EDCs 的检测通常分为预处理和分析测试两个阶段。预处理主要包括固相萃取 (SPE) [7]、固相微萃取 (SPME) [8] 及液液萃取 (LLE) [9], 雌激素等 EDCs 还可采用索氏萃取、超声萃取及加速溶剂萃取等预处理方法[10]。SPE 操作简便、灵敏度和精确度高, 其回收率主要受到固相萃取柱类型的影响; SPME 的萃取效果会受到 pH、盐度、萃取及洗脱时间、洗脱溶剂等的影响, 灵敏度及精密性相对 SPE 更低; LLE 的回收率则主要受溶液 pH、溶剂极性、萃取方法及溶剂的回收方法等影响, 具有方法简单、萃取效率高及萃取范围广等特点。此外, SPE 及 SPME 在对特定化合物的选择性吸附方面有较大优势, 但难以同时测定不同类型的 EDCs, 成本也较高; 而 LLE 则更加适合多类别 EDCs 的同时萃取测定, 且成本较低。

EDCs 常用的分析测试方法主要包括气相色谱法 (GC)、GC-质谱法 (MS)、GC-二级串联质谱法 (MS/MS)、超高效液相色谱 (UPLC)-MS/MS 等。

其中, GC 具有较强的选择性和较高的灵敏度, 但易出现假阳性现象; GC-MS 技术耗费较低且定性能力较强, 因此应用较广泛; GC-MS/MS 相比 GC-MS 具有更低的检出限、更强的定性能力及更好的选择性等优点, 但技术耗费较高, 因此目前可推广性较差; 对于一些含羟基及羧基等 EDCs 的测定, GC-MS 和 GC-MS/MS 需进行衍生化处理, 操作繁琐, 而采用 UPLC-MS/MS 则无需进行衍生化, 不但可简化操作, 还具有较强的选择性、较高的灵敏度和较好的准确度。刘玲玲等[3]利用 LLE-GC-MS 同时测定水体 46 种具有内分泌干扰效应的半挥发性有机物 (SVOCs), 结果发现该法具有较好的线性测定范围 ($20 \sim 2000 \mu\text{g/L}$) 和较高的相关系数 ($R^2 \geq 0.9916$) 以及较低的检出限 ($0.28 \sim 16.55 \text{ ng/L}$), 在较低加标水平 (0.02 、 0.2 、 $0.4 \mu\text{g/L}$) 下平均回收率高达 $63.6\% \sim 125\%$, 且相对标准偏差 (RSD, $n=6$) 低至 $1.03\% \sim 17.0\%$ 。李丹 [11] 通过实验发现 SPE-UPLC-MS/MS 对地下水 EDCs 有较好的线性测定范围 ($10 \sim 1000 \text{ ng/L}$) 和较高的相关系数 ($R^2 \geq 0.999$) 及较低的检出限 (0.8 ng/L), 且在 10 、 50 、 100 ng/L 的加标水平下相对标准偏差 (RSD, $n=6$) 均 $< 4.5\%$ 。孙卫玲等[12]则研究发现 SPE-UPLC-离子阱 MS/MS 对地下水中 17α -乙炔基雌二醇 (EE2)、 17β -雌二醇 (E2) 及 BPA 等 EDCs 的回收率 $>$ 地表水中该 EDCs 的回收率 ($66\% \sim 80\%$)。

3 来源

EDCs 按来源可分为内源性 EDCs 和外源性 EDCs, 前者主要指人和动物体内自身存在的 EDCs, 属于天然来源, 可新陈代谢直接或通过排泄、污水厂处理后间接排入自然水体[10, 13], 并进一步渗入土壤和地下水中。王代懿等[14]研究发现猪粪的农用可能会提高 EE2 向地下水迁移的能力。当人为地向养殖饲料中添入促生长素等 EDCs 时, 畜禽粪便的自然流失或农用都将对环境产生更严重的威胁, 因此可认为集约化养殖场是重要的 EDCs 来源。外源性 EDCs 主要是指工、农业生产活动产生的各种阻燃剂、防腐剂、多氯联苯 (PCBs)、农药、塑料及重金属等化学产物或副产物[15], 这些 EDCs 物质通过生活污水和工业废水的入渗、降水与地表水的渗透、土壤淋溶及渗井和渗坑的注入等方式可

进入土壤和地下水中。尽管雌激素等较易被土壤有机质及矿物质颗粒吸附,但受其难降解性及亲脂性影响,土壤-地下水系统的 EDCs 可能会逐渐入渗并在地下水中积累。王淑婷等[16]通过主成分分析(PCA)发现生活污水、工业及养殖废水是无锡-常州地下水 EDCs 的主要来源,医疗废水则为次要来源。糖皮质激素(GCs)可有效降低阳性新冠患者的死亡率,因此被广泛用于 COVID-19 的临床治疗[17],张云等[18]认为医院、制药厂、养殖场和污水厂等是环境中 GCs 的主要来源。有研究表明[19-20],污水厂尾水的农业灌溉、再生水涵养也是地下水 EDCs 的重要来源。此外,Christopher 等[21]还发现石油与天然气开采过程采用的多种水力压裂化学物质已成为地下水 EDCs 的新来源。

4 分布与危害

在世界多地的地下水中均已检测到 EDCs。美国早在 2000 年地下水 BPA 就已高达 3110ng/L[22],近期 Bexfield 等[23]对 21 种地下水中的 EDCs 检测发现其含量在 3~570ng/L 间。Jurado 等[24]的研究显示,西班牙地下水中 NP 和 BPA 最高分别可达 5280ng/L 及 1500ng/L。我国也在多地地下水中检出 EDCs,王鑫等[25]研究表明上海、南通及济南等地地下水中普遍存在 EDCs,三地地下水不同 EDCs 的含量范围分别为 0.02~0.48ng/L、1.08~6.85ng/L、0.1~23.87ng/L。邹小南等[26]对河北 8 个地级市地下水 EDCs 的检测结果显示,雌、雄激素的浓度范围分别为未检出(ND)~17.19ng/L、ND~40.42ng/L。杜鹃等[27]研究则发现徐州地区地下水中的 EDCs 主要为 BPA,其峰值含量为 26.45ng/L。此外,在我国的佛山[28]、武汉[29]、常州[30]等地也分别检测到 Pb、PAEs、BPA 等 EDCs。

EDCs 具有“三致”作用,还有可蓄积及生物放大等特性,地下水中频繁检出的 EDCs 将对人体健康及生态系统造成严重的危害。朱菲菲等[31]认为内分泌干扰性是一种重要的毒性效应,并将内分泌干扰性作为筛选我国地下水应优先控制的有机污染物的重要指标。一方面,地下水是重要的饮用水来源,饮用含 EDCs 的水不但会造成人体的生殖系统障碍、免疫和神经系统毒害、不同程度的生理及行为异常、肝脏和肾脏等器官损伤、记忆能力下降及机体氧化损伤等,还会增大患癌症(如甲状腺癌、乳腺癌、前列腺癌及卵巢癌等)的风险[32-34]。地下水中的雌激素等 EDCs 在牧草、农作物等积累富集后,通过食物链的传递也能进入家畜

和人体,并可产生惊人的生物放大效应[35]。另一方面,地下水 EDCs 通过水循环向地表补水时会重新进入河流、湖泊等地表水体,EDCs 对水生生物具有急、慢性毒性,可对其生殖、发育及神经等系统产生毒性作用[36],造成种群退化甚至灭绝,从而严重危害水生生态系统。据报道[37-38],灭多威对大型蚤的 24 h 半致死浓度(LC₅₀)仅为 9.8μg/L,对桃红对虾的 96h LC₅₀则为 19μg/L。慢性毒性方面,孟顺龙等[39]认为灭多威等 EDCs 对鱼类的鳃、肝及卵巢等会产生实质性的组织或器官伤;Nassef 等[40]研究发现 0.17mg/L 的三氯生(TCS)可影响鳞鱼的胚胎发育及孵化率等,甚至使其正常游动速度发生变化。此外,地下水 EDCs 还可能对土壤微生物及动植物产生威胁,从而危害农作物和破坏土壤生态系统。刘伟[41]的研究证实硫丹不但能导致蚯蚓及白三叶草产生基因损伤,还能改变土壤中的细菌种群(某些菌群富集,而另一些菌群的生长被抑制)。宋雪英等[42]综述了 PAEs 对土壤中微生物及蚯蚓等无脊椎动物的毒理学影响,认为其对土壤微生物的活性、种群数量及群落结构等均能造成影响,同时高含量的 PAEs 还会对蚯蚓产生急性毒性及繁殖毒性。在农作物的危害方面,肖长运[43]研究发现低浓度(1.5mg/L)的 BPA 暴露可促进幼苗期大豆根系的生长,但高浓度(6.0mg/L、12.0mg/L 及 17.2mg/L)BPA 暴露则会抑制其生长,这主要是因为 BPA 暴露会干扰并降低大豆植株根系细胞线粒体中相关呼吸酶的活性,同时还会损伤线粒体的部分结构。王识宇[44]的研究显示 BPA 污染可降低玉米种子活力指数、发芽指数及发芽率等。魏瑞成等[45]研究表明 E2(50μg/L)的胁迫会影响萝卜种子的发芽、降低幼苗体内抗氧化酶的活性而进一步抑制其生长,同时 E2 可通过在农产品中的积累(萝卜根部 E2 的积累量>地上部分)造成潜在的食品安全风险。

5 治理方法

5.1 物理化学法

地下水 EDCs 的物理化学处理法主要包括混凝法、吸附法和膜处理法。混凝法在微污染物领域具有较大的优势,其设计和操作方便、费用低廉,但难以直接原位处理,一般需辅以地下水抽出技术等进行异位处理,同时对 PAEs 等 EDCs 的吸附效果也不佳。

在吸附方面,黏土对 BPA 等 EDCs 的吸附量总体

较小,在未改性的情况下无法保障地下水的安全[46]。利用天然材料、活性炭、生物炭、树脂、分子印迹聚合物、金属有机框架材料(MOFs)及石墨烯等对EDCs进行吸附[47],绿色友好、操作简单,已成为新兴污染物的热门处理方法。在天然材料中,泥炭、沸石及壳聚糖均有较好的吸附效果。汤烜祎等[48]研究发现改性磺化泥炭对水体BPA等EDCs的吸附去除率可达95%;Tsai等[49]的研究表明疏水性沸石在含BPA(90mg/L)水体中对BPA的平衡吸附量最大可达125mg/g;Dehghani等[50]通过商业壳聚糖及废弃海鲜壳合成的壳聚糖对BPA进行吸附,结果发现二者的吸附容量峰值分别为27.02mg/g和34.48mg/g。活性炭因其较高的孔隙率、较大的比表面积及较好的化学稳定等优良性能而对EDCs有较好的吸附效果,Bautistatoledo等[51]的研究显示商业活性炭(CM)对BPA的最大平衡吸附量高达263.1mg/g。与活性炭类似,生物炭较大的比表面积及孔隙体积对EDCs也有较优良的吸附能力,且还能通过负载磁性氧化铁进行回收[52]。树脂在有机废水治理领域应用广泛,不但具有较强的吸附能力,还容易再生,肖吉敏等[53]研究表明XDA-2型树脂在复合模拟水样(总酚含量 ≤ 2300 mg/L)中对BPA等EDCs的吸附去除率在99%以上。分子印迹聚合物用于吸附水体污染物时具有较好的特异识别性能和化学稳定性,熊振湖等[54]制备的MWCNTs@BPA-MIPs分子聚合物对BPA等EDCs的吸附容量可达到123.8mg/g。MOFs一般通过自组装形成,不但比较面积超高,孔隙率还可调节,因此可化学修饰提高吸附性能,Zhou等[55]研究发现MIL-53(Al)及介孔MIL-53(Al)-F127材料对BPA等EDCs的平衡吸附量分别高达(329.2 \pm 16.5)mg/g和(427 \pm 23.6)mg/g。石墨烯具有很大的比较比表面积,同时力学性能优良,因此对地下水EDCs的吸附去除有较大的发展潜力,Xu等[56]研究发现石墨烯在29℃下对BPA等EDCs的吸附容量可达181.82mg/g。此外,吸附法和生物处理法或高级氧化法的联用,可进一步提升对水体EDCs去除的有效性 & 经济性等。

膜处理法同样较难直接对地下水进行原位处理,在将地下水抽出后可用微滤、超滤、纳滤或反渗透等技术去除EDCs。程爱华等[57]研究表明纳滤法对水体微量类固醇雌激素的去除率可超过90%,且其最佳截留去除条件为pH值=11、压力=0.4MPa、电导率=0mS/cm。Huang等[58]研究发现反渗透对水体雌激素

的去除率高达95%,远高于砂滤工艺的70%。膜处理法虽然去除效率高,但经济成本很高,因此主要用于饮用水水源的处理。

5.2 生物处理法

生物处理法成本较低,在地下水EDCs的处理与修复中有一定的前景。通过向河渠沟谷投放特定降解菌,即可实现原位对目标地下水体EDCs的有效去除[59]。Clausen等[60]研究发现,Pseudomonas sp.菌株的ADP质粒(P.ADP)对地下水层沉积物2.8 μ mol/L阿特拉津的14d降解率 $\geq 50\%$ 。张兰英等[61]研究则表明JLNY01菌对地下水阿特拉津可实现83.6%的降解去除。生物法对雌激素有较好的处理效果,其中,细菌可矿化降解E2,而白腐真菌可矿化降解EE2[62]。李依韦等[63]研究发现睾丸酮丛毛单胞菌株(C.test+act5)对雌激素的48h矿化率可达约85%,72h则几乎可实现完全矿化。生物处理法处理有机EDCs的效率高、成本经济,但周期较长、有一定的选择性,单种降解菌难以同时处理多种EDCs,对一些难降解或对水声环境有毒性作用的EDCs需经预处理或进一步的深度处理去除。

5.3 高级氧化法

高级氧化法可快速地去除水体的有机EDCs,主要包括Fenton(芬顿)氧化法、臭氧(O₃)氧化法及光催化氧化法等[64]。Fenton法主要通过Fe²⁺催化过氧化氢(H₂O₂)产生的具有强氧化性的羟基自由基(OH)对有机EDCs进行氧化分解去除,He等[65]研究发现该法对垃圾渗滤液PAEs(含量为1.5mg/L)的去除率可高达88%。O₃氧化法对EDCs的去除可通过O₃分子直接氧化或在碱性环境下形成的OH氧化实现,该法可实现对EDCs的原位去除处理,Vera等[66]研究证实通过原位电化学生成的O₃可实现对地下水阿特拉津90%的去除。据报道[67-68],UV辐射可显著提升Fenton法和O₃氧化法对有机EDCs的去除效率。光催化氧化法主要通过半导体催化剂对有效光子及有机EDCs等污染物的吸附,并在适宜的反应条件下完成对有机EDCs等污染物的矿化,该法能耗低、操作简便,但存在降解不彻底、效果不稳定等缺点,Feng等[69]在Fe(III)-H₂O₂体系通过金属卤化灯(250W)催化降解E2,发现降解去除率高达98.4%,但罗凡等[70]却发现Fe(III)-草酸盐系统通过高压汞灯(125W)对E2的催化降解率仅为48%。常见的半导体光催化剂主要包括二氧化钛(TiO₂)、氧化锌(ZnO)、

硫化镉 (CdS)、硫化锌 (ZnS) 等。此外, 超声波催化氧化法、微波辅助催化氧化法及高级纳米催化氧化法等也可实现对有机 EDCs 的绿色高效处理。在各高级氧化法中, 添加催化剂可大幅提升反应速率 (以数量级计) 和降解程度, 但催化剂往往会受水体的 pH 等因素影响, 同时催化剂的耗量巨大 (如 Fenton 法等), 因此目前尚处于实验研究阶段, 暂时仍无法大规模工业应用。

6 结语

EDCs 的环境污染问题已呈现出全球化的趋势, 工农业生产产生的外源性 EDCs 通过渗透、土壤淋溶等作用会逐渐向地下水迁移并积累, 我国各大水系及多地地下水中已不同程度地检测到 EDCs 的存在, 污染形势十分严峻。地下水 EDCs 不但会直接或间接对人类的健康构成威胁, 还会破坏土壤及水生生态系统的平衡。然而, 目前对地下水 EDCs 的治理多停留在实验阶段, 距离大规模工业应用尚有一定的距离。同时, EDCs 种类繁多, 但国内外多集中于 NP、BPA、PAEs 和雌激素等的检测、机制、迁移转化及毒性效应研究, 因此未来亟需加强对其他不同类别 EDCs 的研究力度, 并将研究重心逐渐向多种 EDCs 复合污染及毒性治理的实践应用转移。另一方面, 随着二十大对生态文明建设及绿色低碳发展政策的再次强调, 还应积极响应国家对重点新污染物的管控要求, 从源头减少含 NP、硫丹等 EDCs 原辅料及产品的使用。此外, 今后还需加强对地下水 EDCs 标准体系的建设, 如: 建立 NP、雌激素等 EDCs 统一的检测标准, 以规范检测操作、减小检测误差并增强各研究成果的可比性; 建立完善的 PAEs 等 EDCs 的地下水水质标准, 以更加科学、有效地指导环保主管部门进行污染风险管控等。

参考文献

- [1] GOEPPERT N, DROR I, BERKOWITZ B. Detection, fate and transport of estrogen family hormones in soil [J]. *Chemosphere*, 2014, 95: 336-345.
- [2] 王志强, 张依章, 张远, 等. 太湖流域宜溧河酚类内分泌干扰物的空间分布及风险评价 [J]. *环境科学研究*, 2012, 25 (12): 1351-1358.
- [3] 杨雷, 张晋娜, 徐敏, 等. 中国南海流沙湾中雄激素、糖皮质激素和孕激素的污染特征及其生态风险评价 [J]. *环境科学*, 2019, 40 (11): 4879-4888.
- [4] 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 (Barking, Essex: 1987)*, 2008, 152 (2): 476-483.
- [5] 张照韩. 城市水体中雌激素的去除机制及复合污染效应研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2010.
- [6] 梁霞. 长江三角洲流域溴氰菊酯和莠去津水生生物基准研究 [D]. 南京: 南京师范大学, 2016.
- [7] LIU Y S, YING G G, SHAREEF A, et al. Simultaneous determination of benzotriazoles and ultraviolet filters in ground water, effluent and biosolid samples using gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Journal of Chromatography A*, 2011, 1218 (31): 5328-5335.
- [8] 徐蕾, 张子峰, 刘丽艳, 等. 苯甲酮及苯并三唑类紫外吸收剂的检测方法及其残留现状 [J]. *环境化学*, 2016, 35 (3): 477-490.
- [9] 刘玲玲, 张利钧, 董希良, 等. 液液萃取-气相色谱-质谱法同时测定水中 46 种半挥发性有机物 [J]. *色谱*, 2021, 39 (05): 510-517.
- [10] 杨悦锁, 张戈, 宋晓明, 等. 地下水和土壤环境中雌激素迁移和归宿的研究进展 [J]. *吉林大学学报 (地球科学版)*, 2016, 46 (04): 1176-1190.
- [11] 李丹. 固相萃取-液质联用检测地下水中的内分泌干扰物 [J]. *广东化工*, 2016, 43 (13): 250-251.
- [12] 孙卫玲, 倪晋仁, 郝鹏鹏. 水中内分泌干扰物的固相萃取-液相色谱-离子阱二级质谱分析 [J]. *质谱学报*, 2005 (01): 22-26.
- [13] 徐君. 水体中新兴污染物——17 β -雌二醇和卤乙酰胺的自由基降解机理研究 [D]. 上海: 复旦大学, 2014.
- [14] 王代懿, 梁汉东, 张丰松, 等. 可溶态有机质对乙炔基雌二醇吸附特性的影响 [J]. *西南农业学报*, 2015, 28 (01): 304-309.
- [15] 刘晓晨, 刘璟. 环境内分泌干扰物影响垂体促性腺激素的研究进展 [J]. *生态毒理学报*, 2022, 17 (02): 1-19.
- [16] 王淑婷, 饶竹, 郭峰, 等. 无锡-常州地下水中内分泌干扰物的赋存特征和健康风险评价 [J]. *环境科学*, 2021, 42 (01): 166-174.
- [17] HORBY P, LIM W S, EMBERSON J R, et al. Dexamethasone in hospitalized patients with COVID-19 [J]. *The New England Journal of Medicine*, 2021, 384 (8): 693-704.
- [18] 张云, 舒抒, 罗鑫, 等. 水环境中糖皮质激素的环境行为及生态风险研究进展 [J]. *生态环境学报*, 2022, 31 (02): 400-408.

- [19] 范瑜, 杜娟. 徐州市尾水导流及农业灌溉工程生态风险分析 [J]. 安徽农业科学, 2011, 39 (23): 14519-14522.
- [20] 陈宗耀, 李艳, 李阳瑶. 利用再生水涵养地下水过程中3种典型内分泌干扰物的迁移转化特性 [J]. 环境工程, 2018, 36 (10): 35-42.
- [21] CHRISTOPHER D K, DONALD E T, LIN C H, et al. 内分泌干扰物与石油、天然气开采——潜在的环境污染与评估复杂环境混合物的建议 (待续) [J]. 环境与职业医学, 2016, 33 (06): 627-631.
- [22] BARNES K K, KOLPIN D W, FURLONG E T, et al. A national reconnaissance of pharmaceuticals and other organic wastewatercontaminants in the United States-- (I) Groundwater [J]. Science of the Total Environment, 2008, 402 (2-3): 192-200.
- [23] BEXFIELD L M, TOCCALINO P L, BELITZ K, et al. Hormones and Pharmaceuticals in Groundwater Used As a Source of Drinking Water Across the United States. [J]. Environmental science & technology, 2019, 53 (6): 2950-2960.
- [24] JURADO A, VÁZQUEZ-SUÑÉ E, CARRERA J, et al. Emerging organic contaminants in groundwater in Spain: A review of sources, recent occurrence and fate in a European context [J]. Science of the Total Environment, 2012, 440: 82-94.
- [25] 王鑫, 李炳华, 黄俊雄, 等. 再生水及地下水 EDCs 和 PPCPs 污染特征分析与生态风险评估 [J]. 北京水务, 2019 (06): 1-5.
- [26] 邹小南, 罗丹, 李贵洪, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法同时分析地下水中24种内分泌干扰物 [J]. 中国环境监测, 2022, 38 (04): 31-40.
- [27] 杜娟, 胡红娟, 杨靖, 等. 徐州地区地下水中内分泌干扰物的监测与风险评估 [J]. 环境监测管理与技术, 2016, 28 (06): 38-40.
- [28] 黄冠星, 孙继朝, 汪珊, 等. 珠江三角洲平原典型区地下水中铅的污染特征 [J]. 环境化学, 2008, 27 (4): 533-534.
- [29] 王程, 刘慧, 蔡鹤生, 等. 武汉市地下水中酞酸酯污染物检测及来源分析 [J]. 环境科学与技术, 2009, 32 (10): 118-123.
- [30] 祁丽, 张新波, 宋姿, 等. 城市供水管网中PPCPs空间分布规律 [J]. 中国给水排水, 2017, 33 (17): 59-63.
- [31] 朱菲菲, 秦普丰, 张娟, 等. 我国地下水环境优先控制有机污染物的筛选 [J]. 环境工程技术学报, 2013, 3 (05): 443-450.
- [32] HARRIS C A, HENTTU P, PARKER M G, et al. The estrogenic activity of phthalate esters in vitro [J]. Environmental Health Perspectives, 1997, 105 (8): 802-811.
- [33] 庞雅婕, 刘长礼, 裴丽欣. 国内外垃圾渗滤液中有害有机污染物筛查综述 [J]. 南水北调与水利科技, 2013, 11 (02): 104-107+146.
- [34] EL-GEUNDI M S, NASSAR M M, FARRAG T E, et al. Removal of an insecticide (methomyl) from aqueous solutions using natural clay [J]. Alexandria Engineering Journal, 2012, 51: 11-18.
- [35] 刘先利, 刘彬, 邓南圣. 环境内分泌干扰物研究进展 [J]. 上海环境科学, 2003, 22 (1): 57-63.
- [36] 黄盼盼, 王晨晨, 邱春生, 等. 水环境中 PAEs 的赋存、环境风险及水质标准 [J]. 环境工程, 2020, 38 (05): 23-29.
- [37] 付秀娥, 曾阳, 付荣恕. 灭多威对日本青鳉和大型溞酰胆碱酯酶的效应研究, 安徽农业科学, 2012, 40 (10): 5950-5952.
- [38] VAN-SCOY A R, MONICA Y M, DENG X, et al. Environmental fate and toxicology of methomyl [J]. Reviews of Environmental Contamination and Toxicology, 2013, 222: 93-109.
- [39] 孟顺龙, 徐跑, 瞿建宏, 等. 灭多威在环境中的残留与毒理效应研究进展 [J]. 生态学杂志, 2013, 32 (09): 2485-2493.
- [40] NASSEF M, MATSUMOTO S, SEKI M, et al. Acute effects of triclosan, diclofenac and carbamazepine on feeding performance of Japanese medaka fish (*Oryzias latipes*). [J]. Chemosphere, 2010, 80 (9): 1095-1100.
- [41] 刘伟. 硫丹对生物 DNA 损伤和土壤微生物群落多样性的影响 [D]. 泰安: 山东农业大学, 2009.
- [42] 宋雪英, 崔小维, 李嘉康, 等. 邻苯二甲酸酯类塑化剂的土壤生态毒理学研究进展 [J]. 生态环境学报, 2016, 25 (11): 1885-1890.
- [43] 肖长运. 双酚 A 对大豆植株根系生长及线粒体功能与结构的影响 [D]. 无锡: 江南大学, 2019.
- [44] 王识字. 环境激素双酚 A、对氯联苯复合污染对玉米种子萌发影响的研究 [D]. 沈阳: 东北大学, 2012.
- [45] 魏瑞成, 李金寒, 何龙翔, 等. 雌激素胁迫对萝卜种子萌芽和幼苗生长及其累积效应的影响 [J]. 草业学报, 2013, 22 (05): 190-197.
- [46] 陈海蓉, 陈云霄, 干方群, 等. 内分泌干扰物双酚 A 在黏土防渗层中的吸附作用研究 [J]. 环境污染与防治, 2014, 36 (04): 70-74+79.
- [47] 徐朋飞, 王光辉, 李鹏, 等. 环境内分泌干扰物双酚 A 的吸附研究进展 [J]. 工业水处理, 2018, 38 (04): 17-20.
- [48] 汤烜祎, 周彦波, 徐燕晓, 等. 改性磺化泥炭去除水中双酚 A 的研究 [J]. 环境污染与防治, 2011, 33 (2): 29-34.

- [49] TSAI W T, HSU H C, SU T Y, et al. Adsorption characteristics of bisphenol-A in aqueous solutions onto hydrophobic zeolite [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2006, 299 (2): 513-519.
- [50] DEHGHANI M H, GHADERMAZI M, BHATNAGAR A, et al. Adsorptive removal of endocrine disrupting bisphenol A from aqueous solution using chitosan [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2016, 4 (3): 2647-2655.
- [51] BAUTISTATOLEDI I, FERROGARCÍA M A, RIVERAUTRILLA J, et al. Bisphenol A removal from water by activated carbon. effects of carbon characteristics and solution chemistry [J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39 (16): 6246-6250.
- [52] 吴阳, 刘振中, 江文, 等. 生物炭对几类常见新兴污染物去除的研究进展 [J]. *化工进展*, 2021, 40 (05): 2839-2851.
- [53] 肖吉敏, 王槐三, 刘玉鑫, 等. 树脂吸附处理模拟双酚 A 生产中含酚废水的研究 [J]. *四川大学学报 (工程科学版)*, 2003, 35 (2): 64-67.
- [54] 熊振湖, 朱乐. 多壁碳纳米管表面共价偶联分子印迹聚合物及其对水中双酚 A 的吸附性能 [J]. *环境科学学报*, 2013, 33 (05): 1264-1271.
- [55] ZHOU M M, WU Y N, QIAO J L, et al. The removal of bisphenol A from aqueous solutions by MIL-53 (Al) and mesostructured MIL-53 (Al) [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2013, 405 (9): 157-163.
- [56] XU J, WANG L, ZHU Y F. Decontamination of bisphenol A from aqueous solution by graphene adsorption [J]. *Langmuir the Acs Journal of Surfaces and Colloids*, 2012, 28 (22): 8418-8425.
- [57] 程爱华, 王磊, 王旭东, 等. 纳滤膜去除水中微量类固醇类雌激素 [J]. *膜科学与技术*, 2008, 28 (5): 90-93.
- [58] HAUNG C H, SEDLAK D L. Analysis of estrogenic hormones in municipal wastewater effluent and surface water using enzyme-linked immunosorbent assay and gas chromatography/tandem mass spectrometry [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2001, 20 (1): 133-139.
- [59] 胡宏韬, 林学钰, 陆雍森. 地下水除草剂阿特拉津污染微生物治理的实验研究 [J]. *环境科学*, 2003, 24 (6): 144-147.
- [60] CLAUSEN G B, LARSEN L, JOHNSEN K, et al. Quantification of the atrazine-degrading *Pseudomonas* sp. strain ADP in aquifer sediment by quantitative competitive polymerase chain reaction [J]. *FEMS Microbiology Ecology*, 2002, 41 (3): 221-229.
- [61] 张兰英, 李慧芳, 刘娜, 等. JLNY01 菌降解地下水中阿特拉津效果的研究 [J]. *环境科学与技术*, 2002, 25 (5): 1-2.
- [62] STUMPE B, MARSCHNER B. Factors Controlling The Biodegradation Of 17β -estradiol, Estrone And 17α -ethinylestradiol In Different Natural Soils [J]. *Chemosphere: Environmental toxicology and risk assessment*, 2009, 74 (4): 556-562.
- [63] 李依韦, 银玲, 薛兰兰. 土壤中异黄酮植物雌激素降解体系的研究 [J]. *环境污染与防治*, 2012, 34 (03): 55-58.
- [64] 刘静, 李亚茹, 王杰, 等. 高级催化氧化法去除水中邻苯二甲酸酯的研究进展 [J]. *生态环境学报*, 2014, 23 (05): 904-910.
- [65] HE P J, ZHENG Z, ZHANG H, et al. PAEs and BPA removal in landfill leachate with Fenton process and its relationship with leachate DOM composition [J]. *Science of the Total Environment*, 2009, 407 (17): 4928-4933.
- [66] VERA Y M, CARVALHO R J D, TOREM M L, et al. Atrazine degradation by in situ electrochemically generated ozone [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2009, 155 (3): 691-697.
- [67] YUAN B L, LI X T, LI K L, et al. Degradation of dimethyl phthalate (DMP) in aqueous solution by UV/Si-FeOOH/H₂O₂ [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2011, 379 (1/3): 157-162.
- [68] 瞿梦洁, 李慧冬, 刘伟, 等. 水土环境介质中阿特拉津修复过程研究进展 [J]. *生态毒理学报*, 2017, 12 (04): 119-128.
- [69] FENG X H, DING S, TU J, et al. Degradation of estrone in aqueous solution by photo-Fenton system [J]. *Science of the Total Environment*, 2005, 345 (1-3): 229-237.
- [70] 罗凡, 陈勇, 吴峰, 等. 雌二醇在铁 (III)-草酸盐配合物体系中的光降解 [J]. *环境化学*, 2005 (5): 562-564.

作者简介

付昱萌

1995 年生, 硕士, 助理工程师, 主要研究方向: 环境污染防治。

E-mail: fymway@163.com

王毅

1993 年生, 硕士, 工程师, 主要研究方向: 环境污染控制理论与技术。

E-mail: 874610531@qq.com