

DOI: 10.7524/AJE.1673-5897.20180104001

杨清伟, 梅晓杏, 孙皎霞, 等. 典型环境内分泌干扰物的来源、环境分布和主要环境过程[J]. 生态毒理学报, 2018, 13(3): 42-55

Yang Q W, Mei X X, Sun J X, et al. Sources, distribution and major transformation process of typical endocrine disruptors in the environment [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2018, 13(3): 42-55 (in Chinese)

典型环境内分泌干扰物的来源、环境分布和主要环境过程

杨清伟^{1,2,3}, 梅晓杏^{1,2,3}, 孙皎霞^{1,2,3,*}, 胡莺^{1,2,3}

1. 重庆交通大学河海学院, 重庆 400074
2. 重庆交通大学内河航道整治技术交通行业重点实验室, 重庆 400074
3. 重庆交通大学环境水利工程重庆市工程实验室, 重庆 400074

收稿日期: 2018-01-04 录用日期: 2018-03-14

摘要: 内分泌干扰物(EDCs)作为一种新兴污染物,具有憎水性、低剂量效应和半衰期长等特征,在全球的土壤/沉积物中已被广泛检测到,并发现已给环境带来了严重的威胁。本文重点综合评述了近10年来土壤/沉积物中EDCs的来源、浓度水平、空间分布及吸附特性的研究。结果发现,EDCs来源涉及农业、工业和生活等多个方面;空间分布上,一般呈近海地区沉积物中EDCs浓度水平较河流底泥及土壤低,而高度工业化、城市化地区土壤/沉积物中EDCs浓度亦较高;EDCs的吸附受土壤/沉积物理化性质、EDCs自身性质和环境条件的共同影响,一般土壤有机质的含量和成熟度、土壤颗粒的比表面积与其吸附能力呈正相关,黏土矿物类型对EDCs的吸附也有重要的影响;EDCs的吸附能力与其自身的疏水性和结构特征有关;温度升高和溶液pH值增加都不利于EDCs的吸附,而溶液离子强度的增加对其吸附起着促进作用。土壤/沉积物对EDCs的吸附是一个复杂的过程,因此对其吸附特性需要进一步的探讨。

关键词: 内分泌干扰物;土壤或沉积物;环境分布;吸附特征

文章编号: 1673-5897(2018)3-042-14 中图分类号: X171.5 文献标识码: A

Sources, Distribution and Major Transformation Process of Typical Endocrine Disruptors in the Environment

Yang Qingwei^{1,2,3}, Mei Xiaoxing^{1,2,3}, Sun Jiaoxia^{1,2,3,*}, Hu Ying^{1,2,3}

1. School of River and Ocean Engineering, Chongqing Jiaotong University, Chongqing 400074, China
2. Key Laboratory of Inland Waterway Engineering of Ministry of Transport, Chongqing Jiaotong University, Chongqing 400074, China
3. Engineering Laboratory of Environmental & Hydraulic Engineering, Chongqing Jiaotong University, Chongqing 400074, China

Received 4 January 2018 accepted 14 March 2018

Abstract: Endocrine disrupting compounds (EDCs), a kind of emerging pollutant, have the character of hydrophobicity, low-concentration effects and long half-life. They have been globally detected (and are still being detected) in soils/sediments, making a serious menace to the environment. In this paper, the sources, concentrations, spatial

基金项目: 国家自然科学基金(51508057; 40871222); 重庆交通大学内河航道整治技术交通行业重点实验室基金(NHHD-201516); 重庆交通大学水利水运工程教育部重点实验室基金(SLK2017B04); 重庆市基础与前沿研究计划重点(cstc2015jcyjBX0041)

作者简介: 杨清伟(1972-), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为水土资源利用与生态安全, E-mail: qwyang2001@163.com

* 通讯作者 (Corresponding author), E-mail: sjx@cqu.edu.cn

distribution and adsorption properties of EDCs in soil/sediments are comprehensively reviewed. Numerous publications have shown that the sources of EDCs involved agriculture, industry and household wastes. In spatial distribution, the concentration of EDCs in marine sediments is usually lower than that in river sediments, and the levels of EDCs in soils/sediments of urbanized and highly industrial areas are much higher. In terms of adsorption property of EDCs, it has been affected by the physicochemical properties of soils/sediments, its own characters and the environmental conditions. In general, the adsorption capacity is positively correlated to the organic contents in soil, the soil maturity and the specific surface area of soil particles. The type of clay minerals also has influences on the adsorption. In addition, the hydrophobicity and structural features are related to the adsorption capacity. The increase of temperature and pH shows the disadvantages to the adsorption of EDCs, while the increase of ionic strength has a positive effect. In summary, the adsorption of EDCs on soils/sediments is a complex process, which needs further explorations.

Keywords: EDCs; soils; sediments; spatial distribution; adsorption property

内分泌干扰物(endocrine disrupting chemicals, 简称 EDCs), 或称环境雌激素(environmental estrogen disrupting, EEDs), 是指经由摄入和生物体内富集作用, 介入人类或动物体内荷尔蒙的合成、分泌、输送、结合、反应和代谢过程, 以类似雌激素的方式干扰内分泌系统, 给生物体带来异常影响的一种外源性化学物质; 故也被称为环境激素。这类物质会使人类或动物的生殖能力下降, 危害发育或健康的行为方式; 其具有低剂量性, 即使 $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 级的含量, 也能使生物体的内分泌失衡, 从而产生异常影响甚至导致癌症的发生^[1-2]。

1 土壤/沉积物中 EDCs 分类、应用及特点 (Classification, usage and properties of respective groups of EDCs)

按其来源, EDCs 包括两大类: 天然内分泌干扰物和合成内分泌干扰物, 其详细的类别、应用领域以及自身特点可归纳为表 1^[3-5]。天然内分泌干扰物主要是生物体内天然存在的雌激素(E1、E2、E3), 在吸附作用、光解作用, 生物富集及降解作用等条件下, 具有易迁移和转化的特性, 掌握其在土壤/沉积物中命运的有相当大的难度; 合成内分泌干扰物主要作为添加剂及药物被使用, 对环境造成的污染具有持久性和普遍性^[6-10]。释放到环境中的 EDCs 对生物存在潜在的巨大威胁, 可对人类及动物繁衍后代产生障碍。鉴于土壤/沉积物对环境污染物的特殊作用, 本文将重点对 EDCs 在土壤/沉积物中的存在现状和吸附影响因素进行评述, 以期推动对其在土壤/沉积物介质中的吸附机理的认识和研究, 以降低其潜伏性, 减少污染范围和污染程度。

2 土壤/沉积物中 EDCs 来源、浓度水平及分布 (Sources, levels and distributions of EDCs in soil/sediment)

EDCs 主要通过污水处理厂系统、畜牧养殖、农业化学药品、施肥、人类排放物、化学实验室等直接来源, 以及其他间接来源(如港口船舶活动、降雨径流和农业灌溉等)等方式, 渗透于地表水及地下水系统^[4,11-31], 然后被土壤/沉积物吸附和积累、甚至生物放大, 进而对环境存在很大的潜在威胁^[3]。EDCs 进入土壤/沉积物的具体途径如图 1 所示。

研究发现^[3,9,18], 大多数 EDCs 均表现出脂溶性、疏水性和化学稳定性, 易被强烈地吸附在土壤/沉积物中; 同时, 其具有较长半衰期和低剂量效应, 呈现出难降解和难去除的特点。全球许多关于天然和合成内分泌干扰物(EDCs)在土壤/沉积物中的发生和来源情况的研究列于表 2 中。欧美发达国家土壤/沉积物中 EDCs 主要来源于农业灌溉和污水排放; 而以我国为代表的发展中国家, 人类及动物排放物和污水排放是土壤/沉积物中 EDCs 的主要贡献源^[24-30, 32-47]。另外, EDCs 在土壤/沉积物中的分布受土壤自身特性及人类活动的影响, 一般近海地区沉积物中 EDCs 浓度水平较河流底泥及土壤低; 而在高度工业化、城市化地区, 土壤/沉积物中 EDCs 浓度较高^[27,30,32,40]。

3 土壤/沉积物中 EDCs 吸附特性研究 (Adsorption mechanisms of EDCs in soil/sediments)

吸附是影响不同来源的各种 EDCs 在环境中迁移转化的重要途径。不同来源的各种 EDCs 由于强烈的亲脂性, 极易吸附在土壤/沉积物中; 一般前期

表1 EDCs分类、应用及特点^[3-5]Table 1 Classification, usage and properties of respective groups of EDCs^[3-5]

内分泌干扰物 Endocrine disrupting chemicals (EDCs)		应用 Usage	特点 Characteristic
天然内分泌干扰物 Natural EDCs	甾类激素 Steroid hormone	雌酮 Estrone (E1); 雌二醇 Estradiol (E2); 雌三醇 Estriol (E3)	调节性发育和生殖 development and reproduction; 促生长剂 Growth stimulants; 激素疗法 Hormonal therapies
	非甾体激素 Nonsteroidal hormones	植物雌激素 Phytoestrogen	与雌激素受体结合防止骨质疏松 Binding to estrogen receptors prevents osteoporosis
合成内分泌干扰物 Synthetic EDCs	甾类激素 Steroid hormone	乙炔基雌二醇 17 α -ethynylestradiol (EE2)	避孕药成分 Contraceptive ingredient
	多卤化合物 Polyhalogen compound	多氯联苯 PCBs; 多溴联苯 Polybrominated biphenyls; 多溴二苯醚 PBDE; 全氟辛酸磺酸 PFOS; 全氟辛酸 Perfluorooctanoic acid	阻燃剂 Flame retardants; 表面活性剂 Surfactants
	酚类化合物 Phenolic compounds	双酚 A BPA; 壬基酚 Nonylphenol; 辛基酚 Octylphenol	增塑剂 Plasticizers; 表面活性剂 Surfactants; 润滑油 Lubricants; 香水 Fragrances; 抗氧化剂 Antioxidants; 添加剂 Additives
	邻苯二甲酸盐 Phthalates	邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯 Di(2-ethylhexyl)phthalate; 邻苯二甲酸二异壬酯 Diisodecyl phthalate; 邻苯二甲酸二异癸酯 Diisodecyl phthalate; 邻苯二甲酸二丁酯 Dibutyl phthalate; 邻苯二甲酸二甲酯 Dimethyl phthalate; 邻苯二甲酸二乙酯 Diethyl phthalate	增塑剂 Plasticizers; 润滑剂 Lubricants; 香料 Perfume; 添加剂 Additives
农药 Pesticide	有机氯化物 Organic chlorides(二氯二苯基三氯乙烷 Dichlorodiphenyltrichloroethane、二氯二苯基二氯乙烯 Dichlorodiphenyl vinyl chloride、林丹 Lindane、硫丹 Endosulfan); 有机磷酸酯 Organic phosphate (毒死蜱 Chlorpyrifos、二嗪磷 Diazinon、啶硫磷 Quetiapine); 氨基甲酸酯 Carbamate (甲萘威 Carbaryl)	杀虫剂 Insecticides; 除草剂 Herbicide; 杀菌剂 Fungicides	
药物和个人护理用品 Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs)	抗炎药 Anti-inflammatory drugs; 抗过敏剂 Antiallergic agents; 抗生素 Antibiotic; 抗癫痫剂 Antiepileptics; 脂质调节药物 Lipid regulating drugs; 抗流感药物 Anti-influenza drugs; 抗帕金森病药 Antiparkinsonism; 抗精神病药 Antipsychotics; 造影剂 Contrast agent; 激素类药物 Hormones	个人护理产品 Personal care products; 激素疗法 Hormonal therapies; 农药 Pesticide; 非法药物 Illicit drugs; 兽类医药 Veterinary drug uses	

降解 Degradation; 迁移转化 Migration and transformation; 疏水性 Hydrophobicity; 脂溶性 Liposoluble

疏水性 Hydrophobicity

潜在的生物累积性 Potential bioaccumulation; 挥发性较低 Low volatility; 疏水性 Hydrophobicity

持久性 Persistence; 生物累积性 Bioaccumulation; 有毒性 Virulent; 非常疏水 Very hydrophobic

迁移性 Migratory aptitude; 低溶解度 Low solubility; 高疏水性 High hydrophobic

化学稳定性 Chemical stability; 亲脂性 Lipophilic property; 疏水性 Hydrophobic; 正辛醇-水分配随分子量的增加而增加 N-octanol-water distribution increases with increasing molecular weight

几个有机氯农药(OCPs)被列为持久性有机污染物 Several organochlorine pesticides (OCPs) are listed as persistent organic pollutants

较强的生物活性、旋光性和极性,大都以痕量浓度存在于环境中 Strong biological activity, optical activity and polarity, trace concentrations exist in the environment; “伪持续性”污染物 “Pseudo persistent” pollutants

表 2 世界不同地区土壤/沉积物中 EDCs 浓度水平、来源及分布
Table 2 The occurrence, sources and distributions of EDCs in soil/sediment

位置 Location	来源 Sources	浓度水平 Concentration level	
		天然内分泌干扰物/(ng·kg ⁻¹) Natural EDCs/(ng·kg ⁻¹)	合成内分泌干扰物/(μg·kg ⁻¹) Synthetic EDCs/(μg·kg ⁻¹)
西班牙农田土壤 ^[24] Agricultural fields of Spain ^[24]	灌溉用水 Irrigation water	E1: 16-51; E2: 90~190	EE2: 0.22~0.35
安达卢西亚河流沉积物 ^[24] River sediments at Andalusia ^[24]	-	E1: nd; E2: nd~90	EE2: nd~0.21
安达卢西亚池塘沉积物 ^[24] Sediments from pond at Andalusia ^[24]	-	E1: nd; E2: nd~100	EE2: 0.044~0.096
马拉巴尔海洋沉积物(悉尼) ^[25] Ocean sediments at Malabar ^[25]	一个大型沿海增强型初级污水处理厂 A large coastal enhanced primary sewage treatment plant	E1: 160~1 170; E2: 220~2 480	EE2: <0.05~0.5
希腊北爱琴海沉积物 ^[32] Marine sediments of Northern Aegean Sea, Greece ^[32]	市政污水处理厂;工业废水;制革废水;农业径流 The wastewater treatment plant of the municipality; Industrial wastewater; Tannery wastewater; Agricultural runoff	E1: bdl; αE2: bdl; βE2: bdl; E3: bdl	NP: 223~2 695; NP1EO: 66.4~789; NP2EO: 34~278; tOP: 6.0~25; nOP: bdl; OP1EO: bdl~14.3; OP2EO: bdl~66; BPA: 7.2~39; MeEE2: bdl; EE2: bdl
伊比利亚流域河流沉积物 ^[30] River sediments of Iberian Rivers ^[30]	农业、工业活动;城市 and 工业废水; 港口通航和水库 Agricultural and industrial activity; Urban and industrial waste water discharges; Port navigation and reservoirs	E1: nd~3 500; E2: nd~1 600; E3: nd~1 500; E1~3S: nd~180; E3~3: nd~1 700; E2~17G: nd~1 800; E3~16G: nd~3 200	EE2: nd~2 100; DES: nd~0.32; TCC: nd~29; TCS: nd~388; MeP: nd~435; EtP: nd~2.7; PrP: nd~51; BeP: nd~0.13; BPA: nd~117; OP: nd~76; OP1EC: nd~0.23; NP: nd~1 693; OP1E: nd; NP1EO: nd; OP2EO: nd~5.5; BT: nd~842; NP2EO: nd~116; TT: nd~72; TBEP: nd~66; TCPP: nd~459; TCEP: nd~54; Caff: nd~344; NP1EC: nd~119
鲁斯河沉积物 (英国东苏塞克斯) ^[34] Sediments in the River Ouse catchment (East Sussex, UK) ^[34]	污水处理厂 Wastewater treatment plant	E1: 400~3 300; E2: nd~1 200	EE2: nd
新加坡沿海环境的沉积物 ^[26] Sediment of Singapore's coastal environment ^[26]	-	-	HCHs: 0.521~1.758; DDTs: 0.05~0.29; 38 PCB 同系物 38 PCB homologues: 0.339~1.35
伊朗安扎莉湿地 ^[27] Anzali Wetland in Iran ^[27]	航运活动;城区;娱乐区;污水排放 Shipping activities; Urban; Entertainment district; Wastewater discharge	-	4~NP: 50~29 000; OP: 10~4 260; BPA: 10~6 970
科威特沿海地区沉积物 ^[29] Sediments in Kuwait's coastal areas ^[29]	污水处理厂 Wastewater treatment plant	-	PAEs: 2 145~15 722; AP: 2.49~15.14; 雌激素 Estrogen: 4.1~214
巴尔的摩港沉积物 ^[33] Sediments in the Baltimore Harbor area ^[33]	污水处理厂 Wastewater treatment plant	-	NP: 7 000
略夫雷加特流域沉积物 ^[35] Sediments from Levjat basin ^[35]	污水处理厂;农业;人类的投入 Wastewater treatment plant; Agriculture; Human input	-	OP: nd; NP: 5 000~79 000; OP1EC: nd~9 000; NP1EC: nd~77 000

续表2

位置 Location	来源 Sources	浓度水平 Concentration level	
		天然内分泌干扰物/(ng·kg ⁻¹)	合成内分泌干扰物/(μg·kg ⁻¹)
		Natural EDCs/(ng·kg ⁻¹)	Synthetic EDCs/(μg·kg ⁻¹)
北塘河沉积物(天津) ^[38] Sediments in Beitang River (Tianjin) ^[38]		E1: 1 030~21 400; E2: 710~9 700; E3: nd~6 990	DES: nd~4.51; EE2: 0.93~7.67; EV: nd~6.44
大沽河沉积物(天津) ^[38] Sediments in Dagu River (Tianjin) ^[38]	化工厂;家庭废水;农业废水 Chemical industry zone; Domestic wastewaters; Agricultural wastewaters	E1: 2 150~21 600; E2: 1 600~9 230; E3: nd~7 290;	DES: nd~4.41; EE2: 0.81~9.26; EV: nd~9.45
永定新河沉积物(天津) ^[38] Sediments in Yongding New River (Tianjin) ^[38]		E1: 980~8 130; E2: nd ~5 630; E3: nd~3 770	DES: nd~4.23; EE2: nd~5.77; EV: nd~4.13
温榆河沉积物(北京) ^[39] Sediments from Wenyu River (Beijing) ^[39]	工业废水;生活污水 Untreated industrial effluents; Domestic sewage	E1: 0.5~21.8; E2: 0.7~ 4.2; E3: nd~0.8	DES: 0.1~1.6; EE2: nd~1.3; EV: nd~ 13.4; BPA: 4.3~55.3; NPs: 1 591.6~ 7 938.5;
汇入滇池的20条河流 河口沉积物 ^[40] 20 river estuaries sediments entering Dianchi ^[40]	未经处理生活污水;污水处理厂流出 物;径流 Untreated domestic sewage; Effluents of wastewater treatment plant; Runoff	E1: 1 300~114 800; E2: 1 000~37 900; E3: nd~28 500	EE2: nd~21.2
滇池湖沉积物 ^[40] Sediments from Dianchi ^[40]	未经处理或经处理的污水 Untreated or treated wastewater	E1: 2 100~13 200; E2: nd~5 500; E3: nd~2 600	EE2: nd~2.5
长江口和邻近东海地区沉积物 ^[44] Sediments from the Yangtze River Estuary and the adjacent East China Sea ^[44]	城市污水排放;地表径流 Municipal wastewater effluents; Surface runoff	E1: nd~1.92; E2: nd~0.30	BPA: nd~7.87; EE2: nd~0.72
珠江三角洲河流沉积物 ^[46] Riverine sediments from the Pearl River Delta ^[46]	家庭和工业废水排放 Wastewater discharge from residential dis- tricts and factories	E1: <1 300~10 900; E2: <900~2 600	OP: <2.0~210; NP: 107~16 198; BPA: <1.7~430
厦门湾沉积物 ^[47] Xiamen Bay sediment ^[47]	脊椎动物的排泄物;工业污水;城市污水 Vertebrate excrement; Industrial wastewater; Municipal wastewater	E1: 1 110~7 380	NP: 1.29~1 159.99; BPA: 1.66~121.98; EE2: 1.02~2.35; DES: 1.25~8.79
珠江流域河流沉积物 ^[36] Riverine sediments from the Pearl River Delta region ^[36]	城市;工业 Urban; Industry	-	Σ16PAEs: 567~47 300
长江三角洲农田土壤 ^[37] Agricultural soils from the Yangtze River Delta ^[37]	农用塑料薄膜;城市人口;家具行业废 物排放物;电子;废弃电子产品的堆积 Agricultural plastic film; Urban popula- tion; Furniture industry waste emissions; Electronic; The accumulation of waste electronic products	-	Σ15PAEs: 167~9 370; Σ15OCPs: 1.0~3 520; Σ13PBDEs: nd~382
钱塘江沉积物(浙江) ^[41] Sediments from Qiantang River ^[41]	土壤径流;城市排放物 Soil runoff; Urban emissions	-	PAHs: 91.3~1 835.2;
钱塘江河岸土壤(浙江) ^[41] Soils from Qiantang River bank ^[41]		-	PAHs: 85.2~676.2
九龙江河口沉积物(福建) ^[42] Sediments Jiulong River estuary ^[42]		-	Σ6PAEs: 0.037~0.443

续表2

位置 Location	来源 Sources	浓度水平 Concentration level	
		天然内分泌干扰物/(ng·kg ⁻¹)	合成内分泌干扰物/(μg·kg ⁻¹)
		Natural EDCs/(ng·kg ⁻¹)	Synthetic EDCs/(μg·kg ⁻¹)
2013 年三峡库区水位 波动区土壤 ^[43] Water-level-fluctuation zone of the Three Gorges Reservoir in 2013 ^[43]	植物分解; 火灾; 人类活动 Plant decomposition; Fire; Human activities	-	Σ16PAHs: 54.00~463.08

注: bdl, 低于检测限; nd, 没有检测到; - 表示无数据; OP, 辛基酚; OCPs, 有机氯农药; DDT, 二氯二苯基三氯乙烷; EV, 戊酸雌二醇; DES, 乙烯雌酚; PAHs, 多环芳烃; AP, 烷基酚。

Note: bdl, below detection limit; nd, not detected; -, no data. OP, octylphenol; OCPs, organochlorine pesticides; DDT, dichlorodiphenylethanes; EV, β-estradiol 17-valerate; DES, diethylstilbestrol; PAHs, polycyclic aromatic hydrocarbons; AP, alkylphenols.

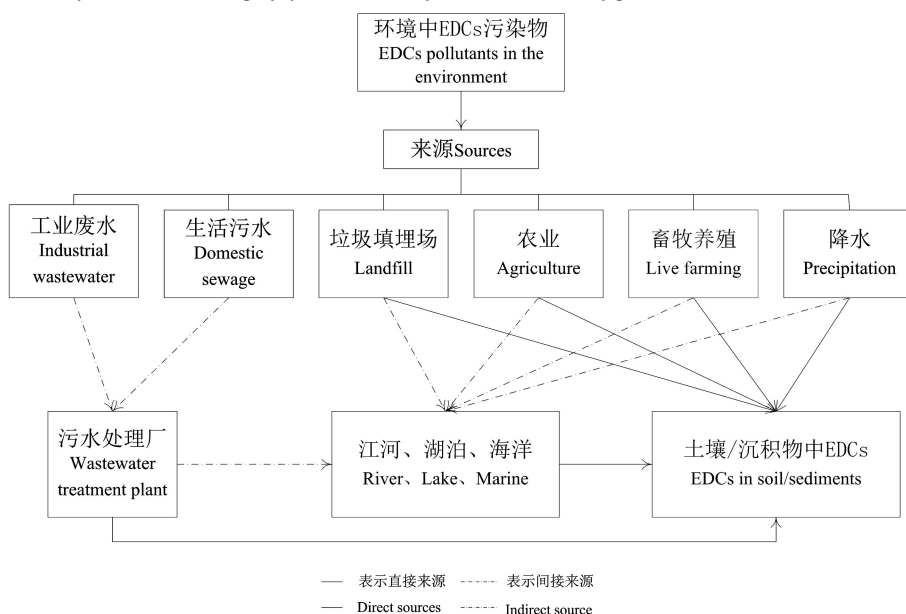


图 1 EDCs 进入土壤/沉积物的途径

Fig. 1 Sources and exposure routes of EDCs in soils/sediments

吸附阶段为“快吸附”,后期吸附阶段为“慢吸附”,且基本在 1 d 内可达到吸附平衡。EDCs 在土壤/沉积物中的吸附机理主要以各种数学模型的方式表述^[48-51]。EDCs 在土壤/沉积物中的吸附大多都是自发、放热、熵减的过程。吸附动力学数据一般可用伪二阶动力学模型、Elovich 模型、伪一阶动力学模型、准二级反应动力学方程及 Ho-McKay 拟二阶模型来拟合,吸附等温线通常能与 Langmuir 模型、Freundlich 模型、线性模型及 DA 模型相吻合,其中 Freundlich 模型适用范围最为广泛,logK_d 值用于量化吸附能力的大小^[52-62]。

此外,根据吸附剂和吸附质之间表面分子作用方式的不同,EDCs 在土壤/沉积物中的吸附一般包括化学吸附和物理吸附,物理吸附是吸附作用力为

范德华力,而化学吸附时化学键为吸附作用力。此外,还包括由静电作用而发生离子交换吸附^[63]。

不同来源的各种 EDCs 在土壤/沉积物中的吸附机理虽受疏水性分配的作用,但并不存在线性关系。EDCs 在土壤/沉积物中的吸附特性还受多种因素的影响,其中包括土壤/沉积物理化性质、EDCs 自身结构性质及环境因素的影响。

3.1 土壤/沉积物理化性质对 EDCs 吸附的影响

吸附质 EDCs 确定后,其吸附到土壤/沉积物的方式及程度取决于土壤/沉积物的性质及组成。土壤/沉积物结构及性质的复杂性,决定了其对 EDCs 吸附机理的复杂性。土壤/沉积物对 EDCs 吸附能力影响较大的因素主要为有机质及其组分。另外土壤/沉积物粒级配比、阳离子交换量及其自身脂质的

含量和分布特征也会对 EDCs 的吸附产生影响。

3.1.1 土壤/沉积物中有机质对 EDCs 吸附的影响

土壤/沉积物中的有机质一般包括非晶相和更加凝聚的相;非晶相主要为天然有机物(NOM)如腐殖质等,其一般吸附能力较低。浓缩态为黑炭(BC),其包括烟尘和煤来源物,通常具有较高的吸附能力^[64-65]。研究表明,土壤/沉积物中有机质是吸附 EDCs 的重要成分,其含量或成熟度越高,对 EDCs 吸附则越强。Xu 和 Li^[66]研究了邻苯二甲酸丁苄酯(BBP)在海洋沉积物上的吸附行为,发现 BBP 分配系数 K_d 与沉积物有机质含量成正比, Yang 等^[62]也发现相似结果。Liu 等^[57]研究了敌草隆在耕作土壤的吸附行为,发现有 74.53% 和 70.27% 的敌草隆分别吸附在有机质含量第二高和最高的土壤中。Jin 等^[59]发现黑土中溶解有机质(DOM)+土壤、土壤和 DOM 对阿特拉津的吸附能力分别为 41.80、31.45 和 9.35 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。Fei 等^[67]发现当沉积物中有机质分数 f_{OM} 增加 80% 时,海洋沉积物对 EE2 的吸附 K_F 增加值大于 2.5 倍;Ou 等^[49]对土壤的研究亦有类似发现。Li 等^[55]研究了 EE2 在 2 种天然土壤中的吸附行为,研究结果表明 EE2 在不同基质中的吸附非线性依次为:矿物质键合腐殖质(MHU)>土壤(Bulk)>腐殖酸(HA),与黑炭/腐殖酸(BC/TOC)成正比($P < 0.01$)。Sun 等^[68]在 NHC(非水解性碳)、BC、HA 及原始沉积物和土壤对阿特拉津吸附实验结果表明,阿特拉津在 HA、NHC 和 BC 吸附的单点有机碳(OC)归一化分配系数(K_{OC})是原始沉积物和土壤的 36、550 和 1 470 倍;另外,在研究浓缩态有机质(NHC、BC)及 bulk 土壤和沉积物对 EE2 吸附时,也发现对于 NHC 和 BC,EE2 的 OC 归一化分配系数分别是 bulk 样品的 2.7~4.8 倍和 5.4~12.9 倍^[69]。王子莹等^[48]的研究结果表明,EE2 和 BPA 的吸附非线性因子 n 值满足 $\text{HA} > \text{NHC} > \text{BC}$, EE2 有机碳归一化 Freundlich 吸附能力($\log K_{\text{OC}}$)存在 $\text{BC} > \text{NHC} > \text{bulk} > \text{HA}$ 的关系。

有机质具有极性,并且含有大量的羧基等活性官能团和芳香碳,因此除了有机质的含量和组成影响 EDCs 在土壤/沉积物中的吸附外,有机质的结构和化学特征也会对吸附产生影响。Sun 等^[54]发现由于陆地和水源地有机物(OM)极性的差异,EE2 和 BPA 在土壤中的吸附能力(K_d 或 K_{OC})高于沉积物。Yeh 等^[70]从沉积物中提取出腐殖质(HS),并将其分离为高分子腐殖质(HMHS)(0.45 $\mu\text{m} \sim 1 \text{ kDa}$)和低分

子腐殖质(LMHS)($< 1 \text{ kDa}$),发现高腐殖质化程度的 HMHS 比低腐殖质化程度的 LMHS 对 BPA、NP 和 OP 的吸附能力较高,说明影响酚类雌激素化合物的关键因素是 HS 的腐殖化程度。Fei 等^[63]研究颗粒态有机物输入的海洋沉积物孵化期间的特征时发现,孵化期间 EE2 和菲的沉积物有机物(SOM)归一化分配系数出现增加-延迟-增加的变化模式,这种变化符合 SOM 从活性有机物向活性生物物质及其微生物产物的转化,最终形成更浓缩和腐殖质的物质。Jin 等^[50]研究了不同 NOMs 组分对邻苯二甲酸酯(PAEs)和菲(PHE)的吸附特征,发现随着缩合度的增加, NOMs 的微孔数量增加;且由于羧基的连接, NHCs 的芳香族结构域作为 p-受体,促进了 PHE 的吸附,同时抑制了 DBP 和 BBP 的吸附。这表明芳香 C 的微环境会影响其在腐殖质碳(HOCs)吸附中的作用。但正是由于有机质结构的复杂性和其化学性质的易变性,使得对有机质对吸附的影响还需更进一步的研究。

3.1.2 黏土矿物对 EDCs 吸附的影响

除了有机质,黏土矿物也是土壤中丰富的天然组分,其比表面积及其矿物层间距的大小是影响吸附的重要因素。Wu 等^[71]研究蒙脱石和高岭石对邻苯二甲酸酯二乙酯(DEP)的吸附,发现高岭石对 DEP 的吸附是有限的;借助 X 射线衍射和红外光谱数据,证明 DEP 分子可嵌入到 K-/Ca-蒙脱石的夹层且可通过其羟基和黏土吸附水之间的氢键与黏土相互作用。Shareef 等^[72]的研究表明,双酚 A、EE2 和 E1 可嵌入蒙脱石层间空间,却只能吸附在高岭石和针铁矿的表面。Emmerik 等^[51]研究 E2 在选定的几种黏土矿物上的吸附,发现吸附能力以针铁矿 \leq 伊利石 \leq 高岭石 \leq 蒙脱石的顺序增加,同时也得出 E2 可嵌入蒙脱石的层间空间,而其他 3 种矿物的吸附只发生在表面。另外, Cadkova 等^[73]的研究表明,受矿物比表面积的影响,戊唑醇在水铁矿吸附率最高,其次是水钠锰矿、针铁矿和伊利石,而方解石没有检测到吸附能力。Tsai 等^[74]表示具有不同孔特性的安山岩、硅藻土、二氧化钛和活性漂白土等 4 种矿物对 BPA 的吸附能力在量值上基本相似,这是矿物表面负电荷与 BPA 之间的弱静电相互作用的结果。

3.1.3 土壤/沉积物其他性质对 EDCs 吸附的影响

土壤粒径配比是影响 EDCs 在土壤表面吸附的另一重要因素。一般粒径小的土壤/沉积物的比表面积大,吸附位点多,对吸附有促进作用。Qi 等^[53]

采用湿晒洗涤和反复沉降的方法,将土壤分离成细砂(0.425~0.075 mm)、中粉粒(0.075~0.045 mm)、细粉(0.045~0.002 mm)、粘土1(0.9~2 μm)和粘土2(0.6~0.9 μm)5个等级范围。研究表明,小粒级比大粒级土壤有更高的吸附率,且不同粒级吸附能力大小主要取决于比表面积和表面官能团类型,遵循粘土>粉土>砂土的顺序。Berhane等^[56]在研究BPA、卡马西平(CMZ)和环丙沙星(CIP)在坡缕石-蒙脱石(Pal-Mt)的吸附特征报道中也表示小颗粒 Pal-Mt 的吸附能力大于大颗粒。但是, Sun 等^[54]研究不同粒级土壤和沉积物对双酚 A(BPA)、17 α -乙炔雌二醇(EE2)和非(Phen)吸附的报道中指出,各粒级土壤和沉积物对双酚 A(BPA)、17 α -乙炔雌二醇(EE2)和非(Phen)的吸附能力($\log K_d$)并不遵循粘土>粉土>砂土,这是因为在吸附过程中土壤中的 OC 起着主导作用,而不是土粒比表面积。

土壤/沉积物阳离子交换量(CEC)也对吸附过程有重要的影响,因为 CEC 与土壤/沉积物中有机碳的含量有一定的关系,它可以在一定程度上反映有机质的性质。通常 CEC 对 EDCs 在土壤/沉积物的吸附起促进作用。Yang 等^[62]在报道中指出负载了阳离子表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵的海洋沉积物,由于阳离子交换量的增加从而促进了对壬基酚的吸附。Liu 等^[57]在研究土壤对敌草隆的吸附行为,及 Park 等^[75]在研究负载阳离子表面活性剂的蒙脱石对 BPA 的吸附报道中也得出过类似的结论。

金属氧化物可通过范德华力和氢键作用吸附有机污染物,是对吸附产生影响的又一重要因素。李鱼等^[76]研究了金属氧化物对土壤吸附雌激素化合物的影响,表明土壤中 MnO_2 的掺杂比例与掺杂了 MnO_2 的土壤对 E1、E2、E3、EE2、BPA 的吸附量成显著的正效应。

另外, Ahangar 等^[77]研究了土壤脂质对敌草隆和非吸附的影响。结果表明,去除土壤脂质增加了敌草隆和非对剩余(非脂质)有机质的吸附亲和力,表明天然存在的土壤脂质“阻塞”了有机质吸附位点。此外,还有研究表明,矿物和有机质之间的相互作用也会“阻塞”有机质的吸附位点。由此可见,土壤对非离子有机化合物的吸附亲和力不仅取决于各种土壤成分的含量和组成,还受它们相互作用的影响^[75]。

3.2 EDCs 自身性质对吸附的影响

当作为吸附剂的土壤/沉积物一定时,EDCs 在

土壤/沉积物中的吸附能力主要与其自身的憎水性、分子结构和化学键等性质有关。正是由于 EDCs 性质结构的差异,使得不同种类的 EDCs 在相同的土壤/沉积物中的吸附也存在很大的不同。Sun 等^[54]研究发现,每个粒级土壤和沉积物的吸附能力遵循(K_d 或 K_{oc}):Phen>EE2>BPA,这与它们疏水性(K_{ow})的顺序一致。Sun 等^[54]在另外一篇报道中也指出,对于 DA 模型,BPA 的吸附能力(Q_{oc}^0)高于 EE2,并且 EE2 和 BPA 吸附等温线的非线性(n)有明显差异,说明可能因 BPA 有 2 个苯环,BPA 与 NHC 或 BC 之间的形成的 π - π 键较 EE2 强,因此 BPA 比 EE2 更容易从 NHC 样品中获得吸附位点。此外, Sun 等^[68]还曾报道过阿特拉津和菲由于不同的结构及疏水性而形成不同的吸附域,因此 NHC 对它们虽有相似的吸附能力,但其等温线的非线性不同。Jin 等^[50]的研究表明,不包括 NHCs 的 NOM 对 PAEs 的吸附是通过疏水分配和 H 键相互作用共同调节的。王子莹等^[48]研究发现,NHC、BC 和 HA 对土壤/沉积物吸附 BPA 贡献明显小于对 EE2 的贡献,这不仅因为 EE2 和 BPA 的疏水性影响它们吸附能力的差异,EE2 和 BPA 的分子大小及带电子苯环数也是重要的影响因素。王凯等^[60]研究了河流沉积物对环丙沙星(CIP)、四环素(TC)、磺胺甲唑(SMX)和三氯生(TCS)的吸附特性,表明溶液 pH 对 CIP、TC 和 TCS 的吸附有显著影响,但对 SMX 吸附的影响较小,这主要与有机物自身的分子结构有关。另外, Wu 等^[71]提出分子尺寸较小的邻苯二甲酸二乙酯可以嵌入蒙脱石夹层,而分子尺寸较大的二正丁酯的分子在夹层的嵌入是有限的。

EDCs 的结构性质对吸附的影响不仅在单一溶质的吸附过程中体现出来,在双溶质的竞争吸附行为中表现得也很明显。Ou 等^[49]研究发现,由于 BPA 的疏水性大于苯酚,因此土壤对 BPA 的吸附大于苯酚;在竞争实验中,BPA 可抑制苯酚在土壤中的吸附,但反过来是不可能的,说明化学疏水性强烈地影响它们的竞争。Fei 等^[67]在研究 EE2 和 BPA 在海洋沉积物的竞争吸附结果中指出,EE2 对 BPA 的竞争效应更为显著,这主要由 EE2 的大分子结构和高疏水性所致。

3.3 环境因素对吸附的影响

3.3.1 温度对吸附的影响

温度变化会影响 EDCs 的吸附行为。一方面温度变化会影响 EDCs 的水溶性及其他一些性质。通

常温度升高会增加 EDCs 的溶解度,使其亲水性增强,或对土壤/沉积物中有机质的分子结构造成破坏,从而降低 EDCs 在土壤/沉积物中的吸附能力。Jin 等^[50]研究发现,当起始分解温度 $SDT \geq 304\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,天然有机物 NOMs 的 SDT 与 K_{oc} 呈负相关,这可能是因为高度缩合域会损害非晶部分吸附的可用性。

另一方面,从热力学角度来看,一般 EDCs 在土壤/沉积物中的吸附为放热反应,温度升高不利于吸附的进行。鲁佳铭等^[59]在 BPA 和类固醇(E1、E2、EE2、E3)在 2 种土壤中的吸附特征的研究中指出,当温度从 $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 上升到 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,2 种土壤对 5 种物质的吸附容量分别降低 $0.25\% \sim 9.99\%$ 、 $1.59\% \sim 25.30\%$ 。Yang 等^[62]研究发现,温度增加降低 NP 的疏水性而对 NP 在沉积物中的吸附具有抑制作用。王凯等^[60]在报道中表示,由于 CIP 和 TCS 在沉积物中吸附为放热反应,高温不利于 CIP 和 TCS 吸附。Zhang 等^[78]在研究温度对 E1 在海洋沉积物中吸附影响的报道中也提出了类似的结论。相反,Xu 和 Li^[66]研究发现,BBP 在沉积物中的吸附随着温度的降低而增加。

另外,虽然活性污泥组分与土壤天然组分存在差异,但其温度变化对吸附的影响效果具有相似性。Ren 等^[79]在研究活性污泥吸附雌激素的热力学分析中,指出,E1、E2、E3 和 EE2 在活性污泥体系中的吸附行为是一个放热、物理和可逆过程,在较低的温度下具有较高的吸附能力;而雌马酚的吸附是一个吸热、化学和不可逆过程。Feng 等^[80]研究了 EE2 在失活污泥中的吸附行为,也表明该吸附是自发的、焓驱动的和熵阻滞的。

3.3.2 溶液 pH 值对吸附的影响

溶液 pH 值由于可以改变吸附剂的表面电荷、性质和被吸附物的形态,因此对 EDCs 在土壤/沉积物中的吸附有显著的影响。一般地,土壤/沉积物对 EDCs 的吸附能力随着 pH 值的增加而降低。Yue 等^[59]研究发现较低溶液 pH 值有利于阿特拉津在土壤中的吸附,给出的解释为阿特拉津是弱碱性,pH 值增加,会使阳离子态降低,质子化作用减弱,阿特拉津的吸附量减少;而高 pH 值可促进土壤表面羰基、羟基等官能团的水解,导致阿特拉津的吸附位点减少;碱性条件则有利于土壤有机质的溶解。李宗宸等^[81]研究发现,pH 值为 $3 \sim 5$ 时,TC 在土壤中的吸附率出现最大值,且 TC 在土壤中的吸附率会随

着 pH 的升高而降低,认为这主要是因为溶液 pH 会使沉积物的表面性质和 TC 的离子形态发生改变。Zhang 等^[78]研究 E1 在海洋沉积物的吸附行为报道中指出,pH 低于 8.0 时,E1 在溶液中主要以中性形式存在,离子 E1 可以忽略不计。因此,当 pH 从 5.0 上升到 8.0 时,E1 的吸附量表现出稳定的状态。随着溶液 pH 从 8.0 增加到 11.0,E1 分子容易在溶液中电离,并且沉积物表面上的质子易于移动到溶液中。越来越多的阴离子 E1 在沉积物带负电的表面上引起静电排斥,从而导致 E1 的吸附量下降。此外,雌激素在活性污泥吸附的研究中也有类似的报道^[80]。

3.3.3 溶液离子强度对吸附的影响

综合多数研究发现,溶液中的无机离子会对土壤/沉积物的表面特征及有机质的性质产生影响,进而影响 EDCs 在土壤/沉积物中的吸附行为。一般,溶液中离子强度增加对 EDCs 在土壤/沉积物中的吸附产生促进作用可归因于 3 个方面^[61-62,78,82]:一是溶液中主要的无机离子如 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Cl^- 和 SO_4^{2-} ,可将有机物推到土壤/沉积物表面,从而降低有机质的水溶性即“盐析”效应。同时,这些主要的无机离子物质使 EDCs 的电离平衡向中性分子,有利于 EDCs 在固相表面的吸附;二是盐度增加可降低土壤/沉积物颗粒电荷和改变有机质结构,使得有机质的疏水性增加,并且盐度增加可限制土壤/沉积物中有机碳(如黄腐酸)等可溶性部分向溶液中释放;三是离子强度越高,阳离子越多,可以中和部分土壤/沉积物表面负电荷,从而降低 EDCs 与土壤/沉积物之间的静电排斥。

3.3.4 其他环境因素对吸附的影响

有机污染环境常常是多种有机污染物的共存体系,因此 EDCs 在土壤/沉积物中的吸附行为不仅受上述条件的影响,大多数情况下还受共存有机物的影响。Fei 等^[67]研究了 BPA 和 EE2 两相混合体系在香港海洋沉积物中的吸附行为,结果发现了显著的竞争效应,表明一种有机污染物在沉积物中的吸附会受到另一共存有机化合物的抑制。Li 等^[83]在 EE2 与 BPA 或 NP 的二元溶质体系吸附研究中,也发现了共存有机污染物之间的竞争效应。但是 Ou 等^[49]在 BPA 和苯酚双溶质在土壤中的吸附研究中则指出,BPA 可抑制苯酚在土壤中的吸附,而苯酚对 BPA 却不存在抑制吸附的现象,说明共存有机物在吸附过程中的相互作用还与其他因素有关。

另外,重金属含量和表面活性剂也是影响EDCs在土壤/沉积物中吸附的重要因素。Li等^[82]用土柱实验研究表明,Cd和Pb及表面活性剂(十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、十六烷基吡啶氯化物(CPC)对BPA的吸附具有促进作用。Yang等^[62]研究指出表面活性剂可促进海洋沉积物对NP的吸附,且在3种表面活性剂都存在的情况下,NP的吸附量按照CTAB>Tween20>SDBS的顺序排列,与3种表面活性剂在相同沉积物中的单一吸附量相同。

此外,对于改良过的土壤和湿地这一特殊土地存在方式,EDCs的吸附会受其特有条件的影响。Alizadeh等^[84]对2种生物炭作为土壤改良剂的吸附亲和性进行了研究。结果表明,土壤-软木衍生生物炭(SBS₄₅₀)的有效分配系数显著高于土壤-硬木衍生生物炭(SBH₇₅₀),表明SBS₄₅₀对黄体酮具有较强的吸附亲和力。Chen等^[85]研究了人工湿地胶体在水力停留时间(HRTs)分别为27.5 h、45.9 h和137.5 h时对E1、E2和E3的吸附,发现其平均吸附系数为 4.08 ± 0.33 、 4.04 ± 0.34 和 4.11 ± 0.28 。且在不同HRTs时, $\log K_{\text{COC}}$ 的值随着HRT的增加而增加,表明湿地是缓解及去除环境中EDCs的有效途径之一。

4 结论与展望(Conclusion and prospect)

(1)土壤/沉积物中的EDCs主要来源于污水处理厂废水的排放、农业灌溉和人类及牲畜排泄等方式。我们建议,可首先将排放的污水和排泄物分别进行集中储存,之后可借助物理吸附、化学生物絮凝或降解的方式进行统一处理后再排放。对于农业土壤,则可通过添加填料介质、调节土壤碳氮比等方式来削弱污染程度。

(2)EDCs在土壤/沉积物中的吸附可用动力学模型、吸附等温线模型及热力学模型来反映,但国内大多数研究还停留在对EDCs吸附的定性理论分析阶段,特别在吸附热力学方面的研究更加不足。对此,我们建议加强对EDCs在土壤/沉积物中吸附机理的研究。

(3)土壤/沉积物理化性质中,有机质的成熟度及其分子结构和化学性质是影响EDCs吸附的重要因素。而针对土壤/沉积物中有机质分子层面对吸附的影响和有机质化学性质转变过程对吸附影响还有待深入研究。建议结合同位素示踪法,更清晰地了解EDCs的迁移转化过程并剖析其作用机制。

(4)迄今,对EDCs自身性质(疏水性、化学键作用力、分子结构等)对单溶质吸附影响显著的研究非

常丰富,但对于双溶质及多溶质竞争吸附的影响研究非常有限。

(5)环境条件(温度、溶液pH、离子强度、重金属等)对EDCs吸附均能产生不同程度的影响,但大多研究都集中在室内的模拟研究。我们建议开展基于吸附机理,在实际环境条件下对EDCs吸附进行研究必要。此外,许多研究都关注于单一环境因子的影响效果,多种环境因子同时对吸附产生的综合效应鲜有报道。

(6)EDCs在土壤/沉积物中的吸附受多种因素的影响,与众多影响因素形成一个复杂的体系。建议将复杂污染环境条件下EDCs在土壤/沉积物的吸附机理研究列为现在和未来研究的主要方向。

通讯作者简介:孙姣霞(1984-),女,博士,副教授,主要从事有机污染物的迁移转化及去除研究。

参考文献(References):

- [1] Combarous Y. Endocrine disruptor compounds (EDCs) and agriculture: The case of pesticides [J]. *Comptes Rendus Biologies*, 2017, 340(9-10): 406-409
- [2] Ahmed M B, Zhou J L, Ngo H H, et al. Sorptive removal of phenolic endocrine disruptors by functionalized biochar: Competitive interaction mechanism, removal efficacy and application in wastewater [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 335: 801-811
- [3] Liu Z, Kanjo Y, Mizutani S. Removal mechanisms for endocrine disrupting compounds (EDCs) in wastewater treatment-physical means, biodegradation, and chemical advanced oxidation: A review [J]. *Science of The Total Environment*, 2009, 407(2): 731-748
- [4] Wee S Y, Aris A Z. Endocrine disrupting compounds in drinking water supply system and human health risk implication [J]. *Environment International*, 2017, 106: 207-223
- [5] Omar T F T, Ahmad A, Aris A Z, et al. Endocrine disrupting compounds (EDCs) in environmental and biotamtrices: Review of analytical strategies for pharmaceuticals, estrogenic hormones and alkylphenol compounds [J]. *Trac Trends in Analytical Chemistry*, 2016, 85: 241-259
- [6] Sharma R P, Schuhmacher M, Kumar V. Review on crosstalk and common mechanisms of endocrine disruptors: Scaffolding to improve PBPK/PD model of EDC mixture [J]. *Environment International*, 2017, 99: 1-14
- [7] Tapia-Orozco N, Santiago-Toledo G, Barrón V, et al. En-

- vironmental epigenomics: Current approaches to assess epigenetic effects of endocrine disrupting compounds (EDC's) on human health [J]. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 2017, 51: 94-99
- [8] 聂明华. 黄浦江上游水源地水体中雌激素的分布特征及其分配机制[D]. 广州: 东南师范大学, 2012: 2-7
- Nie M H. Occurrence and phase distribution of selected estrogens in the water of the water source protection area of upper reach of Huangpu River [D]. Guangzhou: East China Normal University, 2012: 2-7 (in Chinese)
- [9] 韩伟, 李艳霞, 杨明, 等. 环境雄激素的危害、来源与环境行为[J]. *生态学报*, 2010, 30(6): 1594-1603
- Han W, Li Y X, Yang M, et al. Effects, sources and behaviors of environmental androgens [J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2010, 30(6): 1594-1603 (in Chinese)
- [10] Chen M, Zhang J, Pang S, et al. Evaluating estrogenic and anti-estrogenic effect of endocrine disrupting chemicals (EDCs) by zebrafish (*Danio rerio*) embryo-based vitellogenin 1 (*vtg1*) mRNA expression [J]. *Comparative Biochemistry and Physiology, Part C*, 2018, 204: 45-50
- [11] Grover D P, Balaam J, Pacitto S, et al. Endocrine disrupting activities in sewage effluent and river water determined by chemical analysis and *in vitro* assay in the context of granular activated carbon upgrade [J]. *Chemosphere*, 2011, 84(10): 1512-1520
- [12] Chen T S, Chen T C, Yeh K J C, et al. High estrogen concentrations in receiving river discharge from a concentrated livestock feedlot [J]. *Science of the Total Environment*, 2010, 408(16): 3223-3230
- [13] Aydin E, Talinli I. Analysis, occurrence and fate of commonly used pharmaceutical and hormones in the Buyukcekmece Watershed, Turkey [J]. *Chemosphere*, 2013, 90(6): 2004-2012
- [14] Li J, Jiang L, Liu X, et al. Adsorption and aerobic biodegradation of four selected endocrine disrupting chemicals in soil-water system [J]. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 2013, 76(1): 3-7
- [15] Gadd J B, Tremblay L A, Northcott G L. Steroid estrogens, conjugated estrogens and estrogenic activity in farm dairy shed effluents [J]. *Environmental Pollution*, 2010, 158(8): 730-736
- [16] Dutta S K, Inamdar S P, Tso J, et al. Concentrations of free and conjugated estrogens at different landscape positions in an agricultural watershed receiving poultry litter [J]. *Water Air Soil Pollution*, 2012, 223(5): 2821-2836
- [17] Baronti C, Curini R, G D'Ascenzo, et al. Monitoring natural and synthetic estrogens at activated sludge sewage treatment plants and in a receiving river water [J]. *Environmental Science and Technology*, 2000, 34(24): 5059-5066
- [18] Ying G G, Kookana R S, Ru Y J. Occurrence and fate of hormone steroids in the environment [J]. *Environment International*, 2002, 28(6): 545-551
- [19] Raman D R, Williams E L, Layton A C, et al. Estrogen content of dairy and swine wastes [J]. *Environmental Science and Technology*, 2004, 38(63): 3567-3573
- [20] Hutchins S R, White M V, Hudson F M, et al. Analysis of lagoon samples from different concentrated animal feeding operations for estrogens and estrogens conjugates [J]. *Environmental Science and Technology*, 2007, 41 (3): 738-744
- [21] Tan B L, Harker D W, Muller J F, et al. Modelling of the fate of selected endocrine disruptors in a municipal wastewater treatment plant in South east Queensland, Australia [J]. *Chemosphere*, 2007, 69(4): 644-654
- [22] Barreiros L, Queiroz J F, Magalhaes L M, et al. Analysis of 17- β estradiol and 17 α -ethinylestradiol in biological and environmental matrices—A review [J]. *Microchemical Journal*, 2016, 126: 243-262
- [23] Mazotto V, Gagné F, Marin M G, et al. Vitellogenin as a biomarker of exposure to estrogenic compounds in aquatic invertebrates: A review [J]. *Environment International*, 2008, 34(4): 531-545
- [24] Azzouz A, Ballesteros E. Combined microwave-assisted extraction and continuous solid phase extraction prior to gas chromatography-mass spectrometry determination of pharmaceuticals, personal care products and hormones in soils, sediments and sludge [J]. *Science of The Total Environment*, 2012, 419(3): 208-215
- [25] Braga O, Smythe G A, Fer A S, et al. Steroid estrogens in ocean sediments [J]. *Chemosphere*, 2005, 61(6): 827-833
- [26] Wurl O, Obbard J P. Distribution of organochlorine compounds in the sea-surface microlayer, water column and sediment of Singapore's coastal environment [J]. *Chemosphere*, 2006, 62(7): 1105-1115
- [27] Mortazavi S, Bakhtiari A R, Sari A E, et al. Phenolic endocrine disrupting chemicals (EDCs) in Anzali Wetland, Iran: Elevated concentrations of 4-nonylphenol, octylphenol and bisphenol A [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2012, 64(5): 1067-1073
- [28] Brix R, Postigo C, González S, et al. Analysis and occurrence of alkyl phenolic compounds and estrogens in a

- European River Basin and an evaluation of their importance as priority pollutants [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2010, 396(3): 1301-1309
- [29] Saeed T, Al-Jandal N, Abusam A, et al. Sources and levels of endocrine disrupting compounds (EDCs) in Kuwait's coastal areas [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2017, 118(1): 407-412
- [30] Gorga M, Insa S, Petrovic M. Occurrence and spatial distribution of EDCs and related compounds in waters and sediments of Iberian Rivers [J]. *Science of the Total Environment*, 2015, 503: 69-86
- [31] Salgueiro-González N, Alda M J L, Muniategui-Lorenzo S, et al. Analysis and occurrence of endocrine-disrupting chemicals in airborne particles [J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2015, 66: 45-52
- [32] Arditoglou A, Voutsas D. Occurrence and partitioning of endocrine-disrupting compounds in the marine environment of Thermaikos Gulf, Northern Aegean Sea, Greece [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2012, 64(11): 2443-2452
- [33] Loyo-Rosales J E, Rice C P, Torrents A. Octyl and nonylphenol ethoxylates and carboxylates in wastewater and sediments by liquid chromatography/tandem mass spectrometry [J]. *Chemosphere*, 2007, 68(11): 2118-2127
- [34] Labadie P, Hill E M. Analysis of estrogens in river sediments by liquid chromatography-electrospray ionisation mass spectrometry [J]. *Journal of Chromatography A*, 2007, 1141(2): 174-181
- [35] Brix R, Noguerol T N, Balaam J, et al. Evaluation of the suitability of recombinant yeast-based estrogenicity assays as a prescreening tool in environmental samples [J]. *Environment International*, 2010, 36(4): 361-367
- [36] Liu H, Cui K, Zeng F, et al. Occurrence and distribution of phthalate esters in riverine sediments from the Pearl River Delta Region, South China [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2014, 83(1): 358-365
- [37] Sun J, Pan L, Zhan Y, et al. Contamination of phthalate esters, organochlorine pesticides and polybrominated diphenyl ethers in agricultural soils from the Yangtze River Delta of China [J]. *Science of The Total Environment*, 2016, 544: 670-676
- [38] Lei B, Huang S, Zhou Y, et al. Levels of six estrogens in water and sediment from three rivers in Tianjin Area, China [J]. *Chemosphere*, 2009, 76(1): 36-42
- [39] Luo J, Lei B, Ma M, et al. Identification of estrogen receptor agonists in sediments from Wenyu River, Beijing, China [J]. *Water Research*, 2011, 45(13): 3908-3914
- [40] Huang B, Wang B, Ren D, et al. Occurrence, removal and bioaccumulation of steroid estrogens in Dianchi Lake catchment, China [J]. *Environment International*, 2013, 59(3): 262-273
- [41] Zhu L, Chen Y, Zhou R. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in water, sediment and soil in drinking water resource of Zhejiang Province, China [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 150(2): 308-316
- [42] Li R, Liang J, Duan H, et al. Spatial distribution and seasonal variation of phthalate esters in the Jiulong River estuary, Southeast China [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2017, 122(1-2): 38-46
- [43] Hu T P, Zhang J Q, Ye C, et al. Status, source and health risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soil from the water-level-fluctuation zone of the Three Gorges Reservoir, China [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2016, 172: 20-28
- [44] Shi J, Liu X, Chen Q, et al. Spatial and seasonal distributions of estrogens and bisphenol A in the Yangtze River Estuary and the adjacent East China Sea [J]. *Chemosphere*, 2014, 111: 336-343
- [45] Fu M, Li Z, Gao H. Distribution characteristics of nonylphenol in Jiaozhou Bay of Qingdao and its adjacent rivers [J]. *Chemosphere*, 2007, 69(7): 1009-1016
- [46] Gong J, Ran Y, Chen D, et al. Occurrence of endocrine-disrupting chemicals in riverine sediments from the Pearl River Delta, China [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2011, 63(5-12): 556-563
- [47] Zhang X, Li Q, Li G, et al. Levels of estrogenic compounds in Xiamen Bay sediment, China [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2009, 58(8): 1210-1216
- [48] 王子莹, 金洁, 张哲贇, 等. 土壤和沉积物中有机质对双酚 A 和 17 α -乙炔基雌二醇的吸附行为 [J]. *环境化学*, 2012, 31(5): 625-630
Wang Z Y, Jin J, Zhang Z Y, et al. Sorption of 17 α -ethynyl estradiol and bisphenol A by different soil/sediment organic matter fractions [J]. *Environmental Chemistry*, 2012, 31(5): 625-630 (in Chinese)
- [49] Ou Y, Chang Y, Lin F, et al. Competitive sorption of bisphenol A and phenol in soils and the contribution of black carbon [J]. *Ecological Engineering*, 2016, 92(2): 270-276
- [50] Jin J, Sun K, Wang Z, et al. Characterization and phthalate esters sorption of organic matter fractions isolated from soils and sediments [J]. *Environmental Pollution*, 2015, 206: 24-31

- [51] Emmerik T V, Angove M J, Johnson B B, et al. Sorption of 17 β -estradiol onto selected soil minerals [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2003, 266(1): 33-39
- [52] Kim I, Yu Z, Xiao B, et al. Sorption of male hormones by soils and sediments [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2007, 26(2): 264-270
- [53] Qi Y, Zhang T C, Ren Y. Testosterone sorption and desorption: Effects of soil particle size [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 279: 493-501
- [54] Sun K, Jin J, Gao B, et al. Sorption of 17 α -ethinyl estradiol, bisphenol A and phenanthrene to different size fractions of soil and sediment [J]. *Chemosphere*, 2012, 88(5): 577-583
- [55] Li J, Fu J, Xiang X, et al. Kinetics, equilibrium, and mechanisms of sorption and desorption of 17 α -ethinyl estradiol in two natural soils and their organic fractions [J]. *Science of The Total Environment*, 2013, 452-453: 404-410
- [56] Berhane T M, Levy J, Krekeler M P S, et al. Kinetic sorption of contaminants of emerging concern by a palygorskite-montmorillonite filter medium [J]. *Chemosphere*, 2017, 176: 231-242
- [57] Liu Y, Xu Z, Wu X, et al. Adsorption and desorption behavior of herbicide diuron on various Chinese cultivated soils [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 178(1-3): 462-468
- [58] Yue L, Ge C, Feng D, et al. Adsorption-desorption behavior of atrazine on agricultural soils in China [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2017, 57(7): 180-189
- [59] Jin J, Sun K, Wang Z, et al. Characterization of spectral responses of dissolved organic matter (DOM) for atrazine binding during the sorption process onto black soil [J]. *Chemosphere*, 2017, 180: 531-539
- [60] 王凯, 李佩竹, 周亦圆, 等. 河流沉积物对典型 PPCPs 的吸附特性及其影响因素 [J]. *环境科学*, 2015, 36(3): 847-854
- Wang K, Li K Z, Zhou Y Y, et al. Adsorption characteristics of typical PPCPs onto river sediments and its influencing factors [J]. *Environmental Science*, 2015, 36(3): 847-854 (in Chinese)
- [61] 鲁佳铭, 王欣泽, 沈剑, 等. 两种土壤对内分泌干扰物双酚 A 和类固醇的吸附性能 [J]. *净水技术*, 2011, 30(1): 67-71
- Lu J M, Wang X Z, Shen J, et al. Adsorption performance of endocrine disrupting chemicals bisphenol-A and steroids through two kinds of soils [J]. *Water Purification Technology*, 2011, 30(1): 67-71 (in Chinese)
- [62] Yang G, Ding H, Cao X, et al. Sorption behavior of nonylphenol on marine sediments: Effect of temperature, medium, sediment organic carbon and surfactant [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2011, 62(11): 2362-2369
- [63] Fei Y, Xing B, Li X. Changes in the adsorption of bisphenol A, 17 α -ethinylestradiol, and phenanthrene on marine sediment in Hong Kong in relation to the simulated sediment organic matter decomposition [J]. *Environmental Pollution*, 2014, 192: 139-146
- [64] Ghosh U, Talley J W, Luthy R G. Particle-scale investigation of PAH desorption kinetics and thermodynamics from sediment [J]. *Environmental Science and Technology*, 2001, 35(17): 3468-3475
- [65] Cornelissen G, Gustafsson O, Bucheli T D, et al. Extensive sorption of organic compounds to black carbon, coal, and kerogen in sediments and soils: Mechanisms and consequences for distribution, bioaccumulation, and biodegradation [J]. *Environmental Science and Technology*, 2005, 39(18): 6881-6895
- [66] Xu X, Li X. Sorption behaviour of benzyl butyl phthalate on marine sediments: Equilibrium assessments, effects of organic carbon content, temperature and salinity [J]. *Marine Chemistry*, 2009, 115(1-2): 66-71
- [67] Fei Y H, Leung K M Y, Li X Y. Adsorption of 17 α -ethyl estradiol with the competition of bisphenol A on the marine sediment of Hong Kong [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2017, 124(2): 1-7
- [68] Sun K, Gao B, Zhang Z Y, et al. Sorption of atrazine and phenanthrene by organic matter fractions in soil and sediment [J]. *Environmental Pollution*, 2010, 158(12): 3520-3526
- [69] Sun K, Gao B, Zhang Z Y, et al. Sorption of endocrine disrupting chemicals by condensed organic matter in soils and sediments [J]. *Chemosphere*, 2010, 80(7): 709-715
- [70] Yeh Y, Yeh K, Hsu L, et al. Use of fluorescence quenching method to measure sorption constants of phenolic xenoestrogens onto humic fractions from sediment [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 277(4): 27-33
- [71] Wu Y H, Si Y B, Zhou D M, et al. Adsorption of diethyl phthalate ester to clay minerals [J]. *Chemosphere*, 2015, 119: 690-696
- [72] Shareef A, Angove M J, Wells J D, et al. Sorption of bisphenol A, 17 α -ethinylestradiol and estrone to mineral surfaces [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2006, 297(1): 62-69

- [73] Cadkova E, Komarek M, Kaliszova R, et al. Sorption of tebuconazole onto selected soil minerals and humic acids [J]. *Journal of Environmental Science and Health*, 2012, 47(4): 336-342
- [74] Tsai W T, Lai C W, Su T Y. Adsorption of bisphenol-A from aqueous solution onto minerals and carbon adsorbents [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 134(1-3): 169-175
- [75] Park Y, Sun Z, Ayoko G A, et al. Bisphenol A sorption by organo-montmorillonite: Implications for the removal of organic contaminants from water [J]. *Chemosphere*, 2014, 107: 249-256
- [76] 李鱼, 张琛, 刘建林, 等. 掺杂 MnO_2 土壤对多种雌激素化合物的吸附热力学特征及机理[J]. *高等学校化学学报*, 2013, 34(3): 634-640
- Li Y, Zhang C, Liu J L, et al. Thermodynamic characteristics and mechanisms of estrogen hormones adsorption on soil doped with MnO_2 [J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2013, 34(3): 634-640 (in Chinese)
- [77] Ahangar A G, Smernik R J, Kookana R S, et al. The effect of lipids on the sorption of diuron and phenanthrene in soils [J]. *Chemosphere*, 2009, 74(8): 1062-1068
- [78] Zhang J, Yang G P, Li Q, et al. Study on the sorption behaviour of estrone on marine sediments [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2013, 76(1-2): 220-226
- [79] Ren Y X, Nakano K, Nomura M, et al. A thermodynamic analysis on adsorption of estrogens in activated sludge process [J]. *Water Research*, 2007, 41(11): 2341-2348
- [80] Feng Y J, Zhang Z H, Gao P, et al. Adsorption behavior of EE2 (17-ethinylestradiol) onto the inactivated sewage sludge: Kinetics, thermodynamics and influence factors [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 175(1): 970-976
- [81] 李宗宸, 魏群山, 罗专溪, 等. 水土比、pH 和有机质对沉积物吸附四环素的复合影响[J]. *农业环境科学学报*, 2017, 36(4): 761-767
- Li Z C, Wei Q S, Luo Z X, et al. Combination effects of pH, solution/soil ratio and inherent organic matter on the adsorption of tetracycline by sediments [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2017, 36(4):761-767 (in Chinese)
- [82] Li J, Zhou B, Liu Y, et al. Influence of the coexisting contaminants on bisphenol A sorption and desorption in soil [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 151(2-3): 389-393
- [83] Li J, Jiang L, Xiang X, et al. Competitive sorption between 17α -ethinyl estradiol and bisphenol A/4-n-nonylphenol by soils [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2013, 25(6): 1154-1163
- [84] Alizadeh S, Prasher S O, Erasher E, et al. Effect of biochar on the fate and transport of manure-borne progesterone in soil [J]. *Ecological Engineering*, 2016, 97: 231-241
- [85] Chen T C, Yeh K, Kuo W C, et al. Estrogen degradation and sorption onto colloids in a constructed wetland with different hydraulic retention times [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 277: 62-68

