

# Research progress on removal of endocrine disruptors in aquatic environment

Jichao Wang Qingfei Huang Xiufu Qiang Jiangling Zhang

Anhui Shunyu Water Co., Ltd., Hefei, Anhui, 231131, China

## Abstract

Endocrine disruptors (EDCs), as a class of emerging pollutants with persistence, bioaccumulation, and high toxicity, pose serious threats to aquatic ecosystems and human health. This paper first discusses the types and hazards of endocrine disruptors in water environments. It then reviews recent domestic and international techniques for treating endocrine disruptors in water environments, analyzes the advantages and disadvantages of various treatment methods, and finally looks forward to future technologies for addressing endocrine disruptors, aiming to provide a reference for the management of endocrine disruptors in water environments.

## Keywords

water environment; new pollutants; removal technology; endocrine disruptors

# 水环境中内分泌干扰物去除技术研究进展

王计超 黄青飞 强修福 张江灵

安徽舜禹水务股份有限公司, 中国·安徽 合肥 231131

## 摘要

内分泌干扰物 (EDCs) 作为一类具有持久性、生物累积性和高毒性的新兴污染物, 对水生态系统和人类健康构成严重威胁。本文首先以内分泌干扰物在水环境中的种类和危害, 综述了近期国内外处理水环境中内分泌干扰物的技术方法, 并分析了各种类型处理技术的优缺点, 最后对未来内分泌干扰物处理技术进行了展望, 以期水环境内分泌干扰物治理提供参考。

## 关键词

水环境; 新污染物; 去除技术; 内分泌干扰物

## 1 引言

社会经济快速发展的同时往往也伴随着环境污染问题。近年来, 由于众多化学产品、新材料的研发和使用, 导致环境中内分泌干扰物 (EDCs) 的种类和含量日益增多, 对生态环境和人体健康构成了显著影响。内分泌干扰物作为新污染物的一种, 通常是指能够改变生物内分泌系统功能, 继而对生物体或其后代健康产生不利影响的外源性物质或混合物<sup>[1]</sup>。许多研究表明环境中的 EDCs 进入人体后会对人类的内分泌系统和生殖系统产生严重影响<sup>[2-3]</sup>。同时, 内分泌干扰物还会影响生态环境, 威胁生物的繁殖和健康, 如一些雌性激素类物质在  $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$  水平即可引起鱼类内分泌干扰效应诱发鱼类死亡<sup>[4]</sup>。

目前针对水环境中 EDCs 的去除技术主要包括物理技术、化学技术及生物技术。其中物理技术对较高浓度或复杂水质中的内分泌干扰物去除效果较好, 但对小分子溶解性

EDCs 去除效果有限。化学技术能够有效去除水环境中内分泌干扰物, 但存在运行成本高, 且会产生中间副产物的问题, 甚至部分中间产物的毒性更高<sup>[5]</sup>。由此可见现有技术在处理 EDCs 方面虽有一定效果, 但仍存在一些挑战和限制。

本文综述了水环境中内分泌干扰物现阶段的去除技术, 总结分析了各种治理技术的特点和发展前景, 以期水环境中内分泌干扰物去除技术的进一步发展提供参考。

## 2 水环境中内分泌干扰物的种类及危害

内分泌干扰物 (EDCs) 是一种浓度小、难降解且污染范围大的新型污染物, 这类物质与生物体内的激素结构类似, 其可以通过多种分子机制发挥作用, 如去除或结合内源性激素受体, 改变内源性激素的合成、储存、释放和代谢等, 所有这些过程都可能导致体内激素过量或不足从而影响身体健康<sup>[6]</sup>。此外, 内分泌干扰物还会对生物的生殖、神经和免疫系统产生不利影响<sup>[7]</sup>。EDCs 的种类很多, 目前常见的内分泌干扰物有工业化合物 (双酚和邻苯二甲酸酯)、激素类 (雌二醇、雌酮、异黄酮、木酚素)、金属类 (铅、汞、镉)、农药等。

【作者简介】王计超 (1997-), 男, 中国安徽宿州人, 硕士, 助理工程师, 从事水处理技术研究。

### 3 水环境中内分泌干扰物去除技术研究进展

EDCs 作为环境新型污染物的一种,其分布广、含量低、半衰期很长且大多具有脂溶性和疏水性,所以处理难度较大,目前针对水环境中 EDCs 的去除技术主要可以分为物理法、化学法、生物法以及组合技术。

#### 3.1 物理法

吸附技术因其操作成本低、易于使用且有毒副产物少而备受关注。常用的吸附材料有活性炭、高分子材料(树脂)、硅质材料(黏土、沸石)、生物材料(农业固废)等<sup>[8]</sup>,不同吸附剂对不同内分泌干扰物的吸附效果会存在差异性。Tsai 等<sup>[9]</sup>研究了矿物安山岩、硅藻土、二氧化钛、活性白土,以及两种活性炭对 BPA 的吸附特征,结果表明,由于活性炭具有更高的表面积和相对较低的表面极性,对 BPA 的吸附容量远远高于其他矿物吸附剂。刘辉等<sup>[10]</sup>研究了果壳活性炭、煤质、椰壳活性炭等多种颗粒活性炭对 DBP 的去除情况,发现果壳活性炭对 DBP 的去除效果最好,且吸附量也比其他 3 种要高,并且颗粒活性炭比粉末活性炭性能要好。但使用常规活性炭材料在对水中新污染物的去除能力有限,通常需要对活性炭进行改性处理来提升活性炭的吸附效果,常用的处理方法有蒸汽活化、化学改性、浸渍或热处理等,改性后的生物质炭表面吸附活性基团如羟基、羧基、羰基等含量增加,可以提高其对水中 EDCs 的吸附效率。刘帆<sup>[11]</sup>等分别采用混合酸溶液、氨水、KMnO<sub>4</sub> 溶液和表面活性剂溶液对活性炭进行改性,结果表明,使用 KMnO<sub>4</sub> 改性后的活性炭表现出最佳的污染物吸附性能,其对邻苯二甲酸二丁酯(DBP)、阿特拉津(Atrazine)和磺胺甲恶唑(SMZ)的去除率分别可达到 94.5%、93.8% 和 95.5%,饱和吸附量也较改性前分别提升了 42.2%、629% 和 122%。吕迪<sup>[12]</sup>等对商业活性炭 F6(煤质活性炭)和 OLC(木质活性炭)分别进行高温 N<sub>2</sub> 还原改性、盐酸(HCl)改性和氢氧化钠(NaOH)改性,结果表明,改性后的活性炭都表现出较好的吸附能力,其中 HCl 改性后活性炭吸附能力最强,F6-A 和 OLC-A 的饱和吸附量分别可达到 347.22 mg/g 和 234.19 mg/g,其次是高温 N<sub>2</sub> 改性,最后是 NaOH 改性。

研究发现,目标污染物的性质、膜的性质以及运行方式等因素均会影响膜对 EDCs 的去除效果<sup>[14]</sup>。超滤和微滤相较于纳滤和反渗透而言孔径更大,对 EDCs 的截留效果相对较弱。王琳等<sup>[15]</sup>研究了超滤工艺对饮用水中 BPA 的去除效果,结果表明不同 BPA 初始浓度对 BPA 的去除率和超滤的流量没有明显影响,且不同孔径的超滤膜对 BPA 均有较高的去除效果,其中初始浓度在 100 μg/L、操作压力为 100Kpa 条件下超滤膜对 BPA 的去除率可达 97.7%。纳滤和反渗透膜孔径较小,理论上对 EDCs 的截留效果优于微滤和超滤膜,国内外对纳滤和反渗透的研究也相对较深入。曹方圆等<sup>[16]</sup>考察了在原液浓度、操作压力、pH 值、Ca<sup>2+</sup> 浓度及腐殖酸共存等不同条件下纳滤膜对 17α-乙炔雌二醇

(EE2) 的截留效果,结果显示纳滤膜对 EE2 具有很好的去除效果,截留率可达 97.6%,而且实验发现原液浓度对 EE2 的截留效果影响较小。Kimure 等<sup>[17]</sup>研究了两种不同材料组成的反渗透膜(聚酰胺和醋酸纤维素)对 11 种内分泌干扰物和药物活性化合物的截留能力,结果显示聚酰胺材质的反渗透膜整体的去除效果要优于醋酸纤维素渗透膜,去除率 57%~91%,其中对 BPA 的去除率为 83%。尽管现有的膜技术对内分泌干扰物的去除有一定效果,但仍面临各种因素的制约,如水通量、膜污染和压力等问题<sup>[18]</sup>。近年来多种新型膜技术的出现克服了传统水处理膜的缺点,如石墨烯膜能够改善水通量,增强膜的抗污性能和延长膜寿命等<sup>[19-21]</sup>;嵌入 3,4-二羟基苯丙氨酸(DOPA-V)络合物阻挡层的新型纳滤膜对壬基酚、双酚 AF、丙环唑、邻苯二甲酸二辛酯和七氯联苯的去除效果均高于对照纳滤膜<sup>[22]</sup>,可见高性能新型膜技术的开发仍是未来去除水环境中内分泌干扰物的重点研究方向。

#### 3.2 化学法

化学方法主要包括氧化还原、氧化法(氯气、臭氧氧化)、高级氧化技术<sup>[23]</sup>等,这类方法在去除水环境中内分泌干扰物时普遍具有很高的去除效率且适用性广、技术成熟,但会存在化学副产物的产生,同时处理成本也会有所增加。

高级氧化技术(AOPs)因具有氧化彻底、速度快且无二次污染等优点被广泛应用于内分泌干扰物的去除,该技术主要通过产生具有强氧化性的自由基(多为羟基自由基·OH)将大分子有机化合物氧化成低毒或无毒的小分子物质。常见的高级氧化技术有 O<sub>3</sub> 及其联合氧化法、光化学氧化法、Fenton 法以及电化学氧化法等。王凌云<sup>[24]</sup>等探究了臭氧氧化法对叔辛基酚(4-t-OP)、双酚 A(BPA)、雌激素酮(E1)、雌二醇(E2)和雌炔醇(EE2)等几种典型的内分泌干扰物的去除效果,结果显示臭氧在短时间内对 BPA、OP 和 EE2 均有较高的去除效果,去除率在 90% 左右,而对 E1 和 E2 的去除效果略低,分别为 41%~70% 和 62%~85%,且随臭氧接触时间的延长并不能增强 EDCs 的去除效果。Neamtu 等<sup>[25]</sup>研究了紫外(UV)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 法对纯水、地表水和废水三种不同水体介质中双酚 A(BPA)的降解效果,结果显示当 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/BPA 为 1 时,BPA 降解速率是不加 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 时的 7 倍以上。电化学氧化技术是通过电化学反应在电极表面产生强氧化性的物质来直接或间接地降解污染物,该技术无需额外添加氧化剂、对污染物去除效率高且无二次污染。但当前也面临一些挑战如电极成本能耗高的问题,因此高效率、低能耗的阳极材料开发会使该技术在污染物处理领域具有更广阔的应用前景。符远航<sup>[26]</sup>等采用“电沉积-热分解”法制备负载多壁碳纳米管(MWCNTs)的多孔 Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb-Ni 电极,并研究了电极对双酚 A(BPA)的去除能力,结果显示制备的电极在 60min 时对浓度为 50 mg·L<sup>-1</sup> 的 BPA 降解率达到 99.76%。Mohammad 等<sup>[27]</sup>研究了石墨/β-PbO<sub>2</sub> 阳极

和颗粒活性炭(GAC)颗粒电极在三维电化学反应器(3DER)中对双酚A的降解效果,结果显示该研究的氧化体系可以高效、低能耗地降解和矿化BPA,对BPA的去除率最高可达98.8%。Fenton氧化法是通过铁催化过氧化氢( $H_2O_2$ )产生强氧化性羟基自由基( $\cdot OH$ )来高效降解水中新污染物,其具有氧化能力强、设备简单操作便捷的特点,但需要控制酸性反应条件,同时还会有铁泥产生,运行成本较高。近些年很多科研工作者尝试将Fenton法和其他技术联合使用或者直接改进Fenton法。羧基甲基- $\beta$ -环糊精(CMCD)和 $\beta$ -CD对BPA的去除率分别为98.2%和89.2%。李硕<sup>[29]</sup>等通过研究发现微波-Fenton氧化工艺相较于传统Fenton氧化工艺不仅能够减少 $H_2O_2$ 和 $Fe^{2+}$ 的投加量,还提高了反应试剂的利用率,更在降解目标物的效果上优于其他氧化工艺,并且大大缩短了反应时间,是一种快速、高效的氧化工艺。

### 3.3 生物法

Sarma等<sup>[30]</sup>探究了3种细菌菌株(HAWD1, HAWD2和HAWD3)和直接从河流沉积物中分离的细菌联合体(BCC1)对双酚A(BPA)的生物降解作用。研究表明,BCC1对BPA的去除率最快,72h内可将BPA完全转化为代谢物。Kresinova等<sup>[31]</sup>研究了白腐菌对几种典型的内分泌干扰物(双酚A、雌酮、17 $\beta$ -雌二醇、雌三醇、17 $\alpha$ -乙炔雌二醇、三氯生和4-正壬基酚)的降解能力,结果表明,该菌株在12天内对上述几种内分泌干扰物的降解效率均超过了90%,此外该研究还表明废真菌基质是一种高效的生物降解剂,不仅能去除约95%的EDCs,还能有效抑制样本的雌激素活性。Li等<sup>[32]</sup>从紫萍根部成功分离出一种BPA降解菌(*Novosphingobium* sp. FID3),该菌株能够通过氧化骨架重排机制降解BPA,可在12h可完全降解114 mg/L的BPA。研究表明使用较为单一的降解菌很难实现对EDCs的完全矿化,多种微生物协同作用往往可以取得更理想的效果。Bai等<sup>[33]</sup>分离出了由鞘氨醇单孢菌(*Sphingomonas*)、假单胞菌(*Pseudomonas*)、嗜脂环物菌属(*Alicyclophilus*)和食酸菌属(*Acidovorax*)组成的兼性微生物聚生体(NP-M2),并探究了其对壬基酚(NP)的降解效率,研究结果表明NP-M2在48h和8天内分别降解1000 mg/L壬基酚(NP)的75.61%和89.75%,比以往研究的任何一种纯微生物单独去除效果都要好。Khunjar<sup>[34]</sup>等对比了AOB纯菌和与经过虚化的异养菌群合并处理炔雌醇(EE2),结果显示纯菌对EE2的去除率为30%,合并处理组的去除率高达80%。

利用藻类等水生植物的生长去除水环境中内分泌干扰物也是较有潜力的生物去除技术。Gattuiio等<sup>[35]</sup>研究了淡水绿藻对不同浓度内分泌干扰物的耐受和去除能力。结果表

明,在培养四天后,淡水绿藻对浓度为2、4和10 mg/L的内分泌干扰物的去除率分别为39%、48%和35%。Bai等<sup>[36]</sup>测试了淡水微绿球藻(*Nannochloris* sp)对超滤和臭氧氧化两种处理工艺后水体中17 $\beta$ -雌二醇(E2)、17 $\alpha$ -乙炔雌二醇(EE2)和水杨酸(SAL)的去除效果,结果显示,7d后三种淡水微绿球藻对三种内分泌干扰物的去除率均达到60%。Zhang等<sup>[37]</sup>研究了绿潮期间水体中绿色茶藻(*U. Pullifera*)水中BPA的去除效果。结果显示在绿色茶藻存在的情况下,BPA的去除率可以达到94.3%,而没有发生绿潮的区域水中BPA浓度明显更高,表明绿色茶藻(*U. Pullifera*)是一种有效去除BPA的菌种。

## 4 结论与展望

水环境中EDCs对人类健康和生态系统的危害日益凸显引起了人们广泛关注,本文主要介绍了水环境中EDCs的去除技术,包括物理、化学和生物方法。目前EDCs去除技术仍然存在很多挑战和局限。

吸附技术和膜处理技术是物理去除技术的主流方向,目前对特定新污染物的去除具有一定的去除率,但这些技术在去除水环境中内分泌干扰物的同时不会改变其形态,而是通过吸附、过滤等作用分离出内分泌干扰物,需要考虑后续的二次处理问题,同时去除效率也有进一步提升的空间。目前,吸附技术和膜处理技术的研究重点在新型吸附材料以及膜材料的研究和开发。不同于物理技术,高级氧化技术和生物处理技术会通过氧化、生物矿化等途径改变内分泌干扰物的结构,从而达到去除的目的。高级氧化法具有高效、氧化彻底、适应性强的特点,但仍需考虑副产物产生以及运行成本较高的问题。建议多尝试将高级氧化技术和其他处理方法联合使用的方式来去除水中内分泌干扰物,如将高级氧化法和物理技术联用,通过物理技术的富集提高污染物浓度,强化高级氧化技术的催化效率。生物处理技术相比于物理和化学技术具有经济和环境友好的特点,但目前的很多研究表明单一菌种的降解效率要低于菌群,可能存在代谢互补机制或功能酶互补,因此针对EDCs高效降解菌群的构建会是一个研究的方向。

### 参考文献

- [1] 马纯宁,刘宝震,李佳宁,等.反渗透技术去除内分泌干扰物的研究进展[J].应用化工,2024,53(06):1453-1457.
- [2] 陈力.环境内分泌干扰物对生殖健康影响的研究进展[J].家庭医药·就医选药,2020(5):120-121.
- [3] 赵翔,许兆义,张振宇,等.环境激素类物质在饮用水中去除方法研究[J].北方交通大学学报,2004,28(1):69-73.