

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2019081413

宋作栋, 仇雁翎, 张华, 等. 水体中双酚类物质的赋存现状及研究进展[J]. 环境化学, 2020, 39(6): 1496-1503.

SONG Zuodong, QIU Yanling, ZHANG Hua, et al. The occurrence and research progress of bisphenol analogues in aquatic environment[J]. Environmental Chemistry, 2020, 39(6): 1496-1503.

水体中双酚类物质的赋存现状及研究进展*

宋作栋^{1,2} 仇雁翎^{1,2**} 张华³ 朱志良^{1,2} 尹大强^{1,2} 赵建夫^{2,3}

(1. 同济大学环境科学与工程学院, 长江水环境教育部重点实验室, 上海, 200092; 2. 上海污染控制与生态安全研究院, 上海, 200092; 3. 同济大学环境科学与工程学院, 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海, 200092)

摘要 双酚 A (bisphenol A, BPA) 是一种类雌激素物质, 会对动物和人类造成不良的健康影响, 由于近年来其使用在世界范围内受到限制, 一些与 BPA 结构相似的双酚类物质 (bisphenol analogues, BPs) 作为替代品被越来越多地用作各种工商业产品中的添加剂和反应原料. 相关研究表明, 包括 BPA 在内的大多数 BPs 都是内分泌干扰物并具有细胞毒性、神经毒性、遗传毒性和生殖毒性. 由于 BPs 的广泛生产和应用, 其在各类环境水体中被普遍检出, 其中 BPA 依然是环境中最主要的双酚类物质, 同时双酚 F 和双酚 S 等双酚 A 的类似物的含量有着增加的趋势. 本文介绍了 BPs 的结构与性质, 分析了它们的应用情况 and 在水环境中可能的来源途径, 综述了 BPs 在国内外地表水、污水和饮用水中的污染现状, 同时提出了未来进一步研究 BPs 的重要性的方向.

关键词 双酚类物质, 地表水, 污水, 饮用水.

The occurrence and research progress of bisphenol analogues in aquatic environment

SONG Zuodong^{1,2} QIU Yanling^{1,2**} ZHANG Hua³ ZHU Zhiliang^{1,2}
YIN Daqiang^{1,2} ZHAO Jianfu^{2,3}

(1. Key Laboratory of Yangtze River Water Environment (Ministry of Education), College of Environment Science and Engineering, Tongji University, Shanghai, 200092, China; 2. Shanghai Institute of Pollution Control and Ecological Security, Shanghai, 200092, China; 3. State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai, 200092, China)

Abstract: Bisphenol A (BPA) is a type of estrogen substance that can cause adverse health effects to animals and humans. Due to the limit of its usage in recent years worldwide, some bisphenol analogues (BPs) that are structurally similar to BPA have been increasingly used as additives and raw materials in industrial and commercial products. Relevant studies indicated that most BPs are endocrine disruptors and exhibit cytotoxicity, neurotoxicity, genotoxicity and reproductive toxicity. The extensive production and application of BPs result in their ubiquitous occurrence in aquatic environment, among which BPA is the most frequently detected kind of BPs, and some other BPA analogues such as Bisphenol F (BPF) and Bisphenol S (BPS) have a tendency to increase. This review introduced the structures and properties of BPs, analyzed their applications and possible sources in water environment, summarized their pollution status in surface water, sewage and

2019年8月14日收稿 (Received: August 14, 2019).

* 国家水体污染控制与治理科技重大专项 (2017ZX07201005) 和国际科技创新合作重点专项 (2016YFE0123700) 资助.

Supported by the Major Science and Technology Program for Water Pollution Control and Treatment (2017ZX07201005) and International Science and Technology Innovation Cooperation Program (2016YFE0123700).

** 通讯联系人, Tel.: 13916924371, E-mail: ylqiu@tongji.edu.cn

Corresponding author, Tel.: 13916924371, E-mail: ylqiu@tongji.edu.cn

drinking water at home and abroad, and puts forward the importance and direction of further research on BPs in the future.

Keywords: bisphenol analogues, surface water, wastewater, drinking water.

随着全球经济和社会的发展,内分泌干扰物对环境的污染日趋严重,被列为继臭氧层空洞和地球变暖之后的迫切需要治理的第三代环境污染问题,人们越来越关注这类物质可能对人类和动物健康产生的不利影响。其中,类雌激素物质双酚 A (bisphenol A, BPA), 是内分泌干扰物中最重要的合成化学品之一。在过去的几十年中, BPA 因生产和使用逐步扩大而受到广泛关注^[1]。在 BPA 相关消费品的制造、使用、老化和处置的过程中, BPA 不可避免地会释放到环境当中。据报道,世界各地的各种环境介质和人体中都检测出 BPA 的存在^[2]。同时有充分证据表明, BPA 对动物和人类会造成不良的健康影响^[3]。因此, 欧盟、美国、中国等国家和地区相继颁布法律法规, 限制或禁止 BPA 的使用^[4-6]。

为了满足市场需求, 在禁用 BPA 的同时, 又相继引入了几种与 BPA 结构相似的双酚 A 类似物作为工业应用的替代品^[7]。近年来, 许多实验室研究揭示了这些双酚 A 类似物的内分泌干扰作用、遗传毒性、神经毒性和细胞毒性。目前, 这些双酚类物质的广泛应用导致它们不断地排放到各种环境介质中, 包括室内灰尘、地表水、沉积物和废水^[8]。水作为一种流动性强的载体, 污染物在其中的赋存形式多样且迁移转化速度快, 各类水体已经成为 BPs 的重要源或汇。目前, 在世界范围内的天然水体以及污水中都检测到了 BPs 的存在。

本文介绍了常见 BPs 的结构性质, 阐述了各类水体中 BPs 的主要来源, 总结了 BPs 在国内外各类水体中的含量、组成特征及其变化趋势, 在此基础上提出了未来围绕水体中 BPs 研究的发展方向。

1 BPs 的结构与性质 (Chemical structures and properties of BPs)

BPs 由刚性平面芳环和可塑的非线性脂肪侧链组成, 同时具有两个羟苯基结构, 根据羟苯基和碳桥上取代基不同又可分为不同的类似物。双酚类物质通常为白色或淡黄色粉末, 熔点在 150 °C 以上, 沸点在 200 °C 以上。易溶于乙醚、丙酮及甲醇, 除 BPA 在水中的溶解度为 120 mg·L⁻¹ 以外, 其余物质均难溶或微溶于水。由于羟基的 4 个邻位氢很活跃, 易进行卤化、硝化、磺化、烃化等反应。一些 BPA 类似物的化学性质似乎比 BPA 更加稳定, 如 BPS 在高温下比较不易分解, 并且对光照有一定的耐受性^[9]。一些常见的 BPs 的分子结构、辛醇-水分配系数 (lg K_{ow}) 等相关信息如表 1 所示。

2 BPs 的应用与来源 (Applications and sources of BPs)

BPA 作为工业中最常用的双酚类物质, 常用于生产耐热食品容器、运动安全设备、眼镜镜片、医疗设备、管材、热敏纸和塑料制品^[10]。由 BPA 制成的聚合物可在高温、酸性和碱性条件下分解, 从而可能导致食品容器以及婴儿奶瓶中的 BPA 进入食物和水体中^[11]。还有相关研究在聚碳酸酯作衬漆的罐装食物中检测出了 BPA^[12]。Haishima 等^[13]研究了以聚碳酸酯制成的医用软管, 证明 BPA 在软管中的水溶出率为 11.7—13.7 mg·kg⁻¹。BPAF 作为某些含氟橡胶的交联剂, 广泛用于微电子、光学空间技术等^[14]。BPAP 可用作聚酯、聚醚和聚碳酸酯的原材料^[15]。BPB 用于制造酚醛树脂和聚碳酸酯树脂^[16]。BPC 可用于阻燃剂的制备, BPF 可应用于制造环氧树脂和涂料, 如漆、粘合剂、塑料、水管、牙科密封剂和食品包装等。BPS 越来越多地作为 BPA 的替代品来生产聚合物 (如婴儿奶瓶、微波炉、涂料等), 以及作为制备多种产品 (如阻燃剂、热敏纸的显色剂、着色剂的中间体、杀虫剂) 的原料^[9]。BPA 在 2016 年的全球年产量约为 800 万吨, 并且预计将在 2022 年达到 1060 万吨^[18]。据报道, 1986 年到 2002 年间, BPAF 在美国的年产量为 10000 磅到 500000 磅^[19]。除此之外, 有关其他 BPs 的生产或使用数据普遍缺乏^[17], 但有研究表明, 在全球范围内, 一些 BPs 的生产和应用量正在增加^[20-21]。

BPs 可通过多种途径进入水环境并造成污染。以 BPA 为例, 生产和制造过程中的直接排放是水环境中 BPA 的主要来源^[22], 受污染的土壤经过雨水冲刷或地表径流形式会间接将 BPA 汇入水环境, 另外, 含有 BPA 的制品在使用过程中, 其溶出也是环境中 BPA 的来源之一^[23]。其他 BPs 可通过与 BPA 相似的方式释放到水环境中。

表 1 几种常见 BPs 的理化参数

Table 1 Physicochemical parameters of some common BPs

简称 Abbreviation	英文名称 English name	中文名称 Chinese name	CAS 号 CAS number	分子式 Molecular formula	分子量 Molecular weight	辛醇-水 分配系数 $\lg K_{ow}$	结构式 Structural formula
BPA	bisphenol A	2,2-二羟基二苯基丙烷	80-05-7	$C_{15}H_{16}O_2$	228.29	3.641	
BPS	bisphenol S	4,4'-二羟基二苯砜	80-09-1	$C_{12}H_{10}O_4S$	250.27	2.139	
BPF	bisphenol F	4,4'-二羟基二苯基甲烷	620-92-8	$C_{13}H_{12}O_2$	200.23	2.764	
BPB	bisphenol B	2,2-二(4-羟基苯基)丁烷	77-40-7	$C_{16}H_{18}O_2$	242.31	4.150	
BPE	bisphenol E	4,4'-亚乙烯基联苯酚	2081-08-5	$C_{14}H_{14}O_2$	214.26	3.230	
BPP	bisphenol P	A, A'-双(4-羟基苯基)-1,4-二异丙基苯	2167-51-3	$C_{24}H_{26}O_2$	346.46	6.564	
BPZ	bisphenol Z	4,4'-环亚己基双苯酚	843-55-0	$C_{18}H_{20}O_2$	268.35	4.870	
BPAF	bisphenol AF	2,2-双(4-羟基苯基)全氟丙烷	1478-61-1	$C_{15}H_{10}F_6O_2$	336.23	3.975	
BPAP	bisphenol AP	4,4'-(1-苯乙基)双酚	1571-75-1	$C_{20}H_{18}O_2$	290.36	4.331	

3 水体中 BPs 的含量与组成特征 (Occurrence of BPs in aquatic environment)

3.1 地表水中的 BPs

BPF 是研究者们较早关注到的水体中的一种双酚 A 类似物,2000 年左右,Fromme 等^[24]对德国多个河流和湖泊水样中的 BPA 和 BPF 进行了检测,由于当时 BPF 的应用并不广泛,结果表明 BPF 的含量 ($0.10\text{--}180\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$) 显著低于 BPA ($0.5\text{--}410\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$).此后,直到 2010 年以后才出现了地表水中多种双酚类物质的较大范围的研究,其中大部分研究针对了中国的河流及湖泊.在涉及国外的研究中,Yamazaki 等^[25]检测了从日本、韩国、印度和中国的部分河流、湖泊中采集的地表水中 BPA、BPAF、BPAP、BPB、BPP、BPS、BPF 和 BPZ 等 8 种 BPs 的含量,在所有水样中只检测出 BPA、BPS 和 BPF. BPS 在印度河流中的含量明显高于其他国家,而 BPF 则是日本、韩国和中国某些地方地表水中含量最丰富的双酚类物质,平均贡献率超过 BPs 总含量的 70%.这反映出了不同国家地区的 BPs 的使用情况存在差异,同时可能表明在东亚地区,BPF 作为 BPA 替代品有较高的使用率.

表 2 国内外地表水中几种 BPs 的含量水平 ($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)
 Table 2 Concentrations of several BPs in surface water at home and abroad ($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)

地点 Location	采样时间 Sampling time	水样来源 Sample sources	BPA	BPAF	BPAP	BPB	BPE	BPF	BPS	BPZ	参考文献 Reference
德国	1997	河流、湖泊	$0.50-4.1\times 10^2$	NA	NA	NA	NA	$0.10-1.8\times 10^2$	NA	NA	[24]
日本	2013—2014	河流	$\text{ND}-4.3\times 10^2$	ND	ND	ND	NA	$\text{ND}-2.8\times 10^3$	$\text{ND}-15$	ND	[25]
韩国	2013—2014	河流	$1.0-2.7\times 10^2$	ND	ND	ND	NA	$\text{ND}-1.3\times 10^3$	$\text{ND}-42$	ND	[25]
印度	2013—2014	河流、湖泊	$\text{ND}-2.0\times 10^3$	ND	ND	ND	NA	$\text{ND}-2.9\times 10^2$	$\text{ND}-7.2\times 10^3$	ND	[25]
中国	2013—2014	珠江	$\text{ND}-98$	ND	ND	ND	NA	$4.5\times 10^2-1.1\times 10^3$	$\text{ND}-1.4\times 10^2$	ND	[25]
中国	2013—2014	西河	$\text{ND}-43$	ND	ND	ND	NA	$\text{ND}-105$	ND	ND	[25]
中国	2012	杭州湾	$6.6-74$	$0.90-2.4\times 10^2$	NA	ND	NA	$\text{ND}-3.5$	$0.29-19$	NA	[29]
中国	2013	太湖	$4.2-14$	$0.13-1.1$	$\text{ND}-0.39$	ND	NA	$\text{ND}-5.6$	$0.28-67$	ND	[26]
中国	2013	辽河	$5.9-1.4\times 10^2$	$0.50-9.6$	$\text{ND}-0.045$	ND	NA	ND	$0.22-52$	$\text{ND}-0.70$	[26]
中国	2013	浑河	$4.4-1.1\times 10^2$	$0.61-11$	ND	ND	NA	ND	$0.61-46$	ND	[26]
中国	2015—2016	骆马湖	$49-1.1\times 10^2$	$12-84$	$4.3-56$	$6.4-23$	NA	$3.5-14$	$\text{ND}-94$	$2.7-45$	[27]
中国	2015—2016	太湖	$28-5.6\times 10^2$	$0.70-23$	$1.0-15$	$\text{ND}-28$	NA	$\text{ND}-1.6\times 10^3$	$4.5-1.6\times 10^3$	$\text{ND}-17$	[27]
中国	2016	太湖	$19-68$	$1.1\times 10^2-1.4\times 10^2$	$1.6-2.9$	$18-46$	NA	$26-7.2\times 10^2$	$4.1-1.6\times 10^2$	$\text{ND}-17$	[28]
中国	2016	流溪河	$75.6-7.5\times 10^3$	NA	NA	NA	NA	$\text{ND}-4.7\times 10^2$	$19.9-6.6\times 10^4$	NA	[31]
中国	2016	秦淮河	$80-1.8\times 10^2$	$10-40$	$\text{ND}-40$	ND	$\text{ND}-50$	$5.4\times 10^2-1.29\times 10^3$	$4\times 10^2-7\times 10^2$	NA	[32]
中国	2016	河流、水库	$\text{ND}-15.7$	$\text{ND}-0.24$	NA	NA	NA	ND	$0.32-2.96$	NA	[30]
中国	2018	湖泊、河流	$73.5-6.8\times 10^2$	$0.30-17.7$	NA	NA	ND	$1.14-40.1$	$7.80-3.2\times 10^2$	ND	[33]

注: NA, 未检测; ND, not analyzed; ND, 未检出; ND, not detected.

中国对地表水中 BPs 的相关研究主要集中在近几年,各个地区有一定的差异性,但 BPS、BPF 和 BPAF 是中国地表水中除 BPA 外最主要的几种 BPs。其中,在 Jin 等^[26]的研究中,以太湖和辽河流域为代表对比了地表水中 9 种 BPs (BPA、BPAF、BPAP、BPB、BPC、BPF、BPFL、BPS、BPZ) 在我国南北之间的差异。结果发现,来自辽河 ($8.7\text{--}173\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$) 和浑河 ($7.6\text{--}160\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$) 的水样中总 BPs 浓度高于太湖 ($5.4\text{--}87\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$)。来自浑河和辽河的水样中 BPs 的组成特征基本相似,其中 BPA 占主导地位,其次是 BPS 和 BPAF,而在太湖水样中除 BPA 和 BPS 外,BPF 也有显著的贡献。Yan 等^[27]则是对比研究了典型工业区太湖和非工业区的骆马湖水体中 7 种 BPs (BPA、BPB、BPF、BPS、BPZ、BPAF、BPAP) 含量,发现太湖总 BPs 的浓度(平均值: $1.1\times 10^3\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$)显著高于骆马湖(平均值: $5.0\times 10^2\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$)。BPA 在两个湖泊水样的含量相近,太湖中的 BPF 和 BPS 水平则较高。与上述两个对太湖的研究结果不同,Liu^[28]等在 2016 年对太湖中的 7 种 BPs 的检测结果显示,BPAF 是主要的双酚类污染物,其次是 BPF 和 BPA。与 2013 年太湖水中 BPA、BPS 和 BPF 水平相比,可以看出 2016 年太湖水体中总 BPs 以及 BPS、BPF 和 BPAF 浓度显著提升,另外 2013 年在太湖水体中未检测出的 BPB 和 BPZ 在 2016 年均检出。这些研究反映出近年来太湖流域部分 BPA 替代物的使用量有所增加。

对中国其它地区地表水的研究主要集中在南方。BPAF ($0.90\text{--}2.4\times 10^2\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$) 在杭州湾湿地的水样中含量较 BPS ($0.29\text{--}19\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$) 和 BPF ($\text{ND}\text{--}3.5\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$) 高^[29],而在杭州地区其它河流和水库等水体中 BPS 的检出率最高,占主要地位^[30]。Cong 等^[31]检测到广州流溪河中总 BPs 的浓度范围为 $128\text{--}6.62\times 10^4\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$,显著高于中国的其他湖泊与河流,其中 BPA (平均值: $572\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$) 占主导地位,其次是 BPS (平均值: $173\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$) 和 BPF (平均值: $33.5\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$)。值得一提的是 BPF 作为常见的 BPA 类似物在江苏省秦淮河水体中的含量很高 ($540\text{--}1290\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$),这意味着采样区域受到了较为严重的 BPF 污染^[32]。另外,在 2018 年 Si 等^[33]的研究将江苏省武进区的地表水样分为两个部分,引入了真正溶解相 ($<5\text{ kDa}$) 和胶体相 ($5\text{ kDa}\text{--}1\text{ }\mu\text{m}$) 的概念。分别检测了两相中的 7 种 BPs,其中 BPA 和 BPS 是两相中的主要双酚类物质。该研究发现胶体对 BPs 的吸附贡献比例与其疏水性(以 $\lg K_{ow}$ 表征)之间存在明显的正相关关系,表明胶体对调节 BPs 在水环境中的运输和转化起着重要作用。

3.2 污水、废水中的 BPs

早年间的研究主要针对污水中的 BPA,并未关注到其它的 BPs。2012 年,Karthikraj 等^[34]首次研究了印度 5 个污水处理厂中 BPs 的含量和去除效率。BPA 在进水中浓度最高(平均浓度为 $60.5\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$),其次是 BPS 和 BPF,分别为 $14.6\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $10.4\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 。在出水中,BPA 和 BPS 的平均浓度分别为 $5.2\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $2.4\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$,而包括 BPF 在内的其他 BPs 浓度较低,未检测到 BPZ、BPAP 和 BPAF。进出水中总 BPs 的平均浓度分别为 $98.0\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $9.6\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$,对 BPs 的去除效率为 $76.0\%\text{--}97.0\%$ 。

2015 年,Česen 等^[35]开展了第一项针对 BPs 的“点源”污染以及欧洲污水处理厂进出水中 BPs 的研究。检测了 Slovene 污水处理厂废水中的 8 种 BPs: BPAF、BPAP、BPB、BPC [$\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_2$, 2,2-双(4-羟基-3-甲基苯基)]、BPE、BPF、BPS 和 BPZ 中,其中只有 BPF ($36.7\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$) 和 BPS ($40.6\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$) 在进水中超出检出限,而其他 BPs 则在进水和出水中均未被检测到,同时首次发现污水样品中的 BPC 超出了检出限 ($1.01\text{--}11.8\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$)。Česen 等^[36]在接下来的两年中又陆续对 Slovene 其它污水处理厂的多种 BPs 进行了检测,2016 年所采集的进出水中只有 BPA (进水 $95.7\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$; 出水 $58.7\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$)、BPAF (进水 $4.68\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$; 出水 $2.24\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$)、BPF (进水 $10.9\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$; 出水 $3.39\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$) 和 BPS (进水 $143\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$; 出水 $28\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$) 检出。2017 年^[37]采集的 Slovene 和 Croatia 污水处理厂的出水中 BPB ($27.1\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$) 和 BPE ($476\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$) 也被检出,同时 BPA ($971\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$)、BPF ($44.3\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$) 和 BPS ($316\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$) 的平均含量显著高于之前的研究。综合上述的研究结果可以发现,BPS、BPF 等 BPs 的使用量在逐年增加,同时也出现了 BPB 等新的 BPs,另外在工艺方面,污水处理厂对 BPF 和 BPS 有更好的去除效果。

近年来我国也进行了一些针对污水和废水中 BPs 的研究。Sun 等^[38]从厦门的 7 个污水处理厂采集了污水样品,进水中 BPA、BPAF、BPE、BPF 和 BPS 的平均浓度分别为 1318、0.282、3.70、50.0、48.0 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$,出水中为 177、0.714、3.64、 $<\text{LOD}$ 、 $<\text{LOD}$ 。上述结果表明,污水处理厂对 BPA、BPF 和 BPS 的去除效率高于 78%,而对 BPAF 和 BPE 基本没有去除效果。Sun 等^[39]检测了大连污水处理厂进出水中的 BPA、BPS、BPF、BPE、BPB、BPAF、BPAP 和 BPZ。除 BPB 和 BPZ 外,其他所有目标 BPs 都能在进水中检

出.在进水中浓度分别为 412、109、66.4 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 BPA、BPS 和 BPF 是主要的 BPs.根据出水中检测到的 BPs 的浓度,得到 BPS、BPA 和 BPAF 的总去除效率分别达到 89.2%、92.7%、53.4%,而 BPF 几乎完全被去除.综合国内外的研究可以看出,目前污水处理厂的加工工艺对 BPA、BPS 和 BPF 都有较好的去除效果,但对其它新兴双酚类物质的去除效果不够理想.

表 3 国内外污水中几种 BPs 的含量水平($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)

Table 3 Concentrations of several BPs in waste water at home and abroad ($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)

地点 Location	采样时间 Sampling time	水样类型 Sample type	BPA	BPAF	BPAP	BPB	BPZ	BPS	BPF	BPC	BPE	BPP	参考文献 Reference
印度	2012	进水	60.5	1.1	0.3	2.5	0.6	14.7	10.4	NA	NA	7.8	[34]
		出水	5.2	ND	ND	0.6	ND	2.4	0.6	NA	NA	0.8	
斯洛文尼亚	2015	进水	NA	16.5	74.9	8.46	151	21.3	16.4	5.66	84.4	NA	[35]
		出水	NA	7.74	4.91	0.755	44.2	ND	ND	1.45	1.94	NA	
斯洛文尼亚	2016—2017	进水	95.7	4.68	<LOQ	<LOQ	<LOQ	143	10.9	<LOQ	<LOQ	<LOQ	[36]
		出水	58.7	2.24	<LOQ	<LOQ	<LOQ	28	3.39	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
斯洛文尼亚、 克罗地亚	2017	出水	971	1.47	<LOQ	27.1	<LOQ	316	44.3	<LOQ	476	<LOQ	[37]
厦门	2016	进水	1318	0.28	NA	NA	NA	48	50	NA	3.70	NA	[38]
		出水	177	0.714	NA	NA	NA	<LOQ	<LOQ	NA	3.64	NA	
大连	2017	进水	412	1.03	1.16	<LOQ	ND	109	66.4	NA	9.39	NA	[39]
		出水 1	360	0.78	0.83	ND	ND	79	45.2	NA	5.66	NA	
		出水 2	212	1.45	<LOQ	ND	ND	55.9	23.7	NA	<LOQ	NA	
		出水 3	30	0.48	ND	ND	ND	11.9	<LOQ	NA	ND	NA	

注: NA, 未检测. NA, not analyzed. ND, 未检出. ND, not detected. <LOQ, 低于定量限. <LOQ, below limit of quantitation.

3.3 饮用水中的 BPs

目前国内外针对饮用水中 BPs 的研究很少,部分相关研究表明饮用水中的各种 BPs 的含量普遍低于地表水,其中 BPS 和 BPAF 仍是除 BPA 外主要检出的 BPs.Zhang 等^[40]检测了在 2017 年采集自中国 20 个饮用水处理厂的原水和已制成饮用水中的 16 种 BPs.原水中可检测到的各 BPs 含量分别为: BPA (ND —34.9 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$), BPAF (ND —10.8 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$), BPB (ND —14.3 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$), BPE (ND —6.2 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$), BPF (ND —12.6 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$) 和 BPS (ND —5.2 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$).在原水中检出率最高的 BPs 是 BPA、BPS 和 BPAF.在饮用水中,各 BPs 含量如下: BPA (ND —6.5 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$), BPAF (ND —4.7 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$), BPB (ND —3.2 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$), BPE (ND —0.6 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$), BPF (ND —0.9 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$) 和 BPS (ND —1.6 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$).BPA 在饮用水样品中检出率 (40%) 最高,其次是 BPAF (30%) 和 BPS 和 (25%).部分原水和饮用水中检测到了 BPB、BPE 和 BPF,其中 BPE 为首次在天然水体中检出.进一步研究饮用水生产过程对 BPs 的去除情况,发现对 BPs 总体的去除率为 51.0%—100%.另有部分文献报道了瓶装饮用水中 BPs 的含量情况.Mandrah 等^[41]对瓶装碳酸饮料中的 9 种 BPs 的进行了检测, BPA、BPF、BPZ、BPC 和 BPS 几乎在所有饮料样品中被检出, BPE 和 BPAF 在部分样品中被检出,其中 BPS 是主要的污染物.Gou 等^[42]通过其建立的方法检测了塑料包装矿泉水中的 BPs,结果为 11 种 BPs 在所有样品中均未被检出.

4 研究展望 (Research prospects)

尽管 BPA 的使用已经受到很大限制,但包括其在内的多种 BPs 仍在各类水体中越来越普遍地被检出,无论是地表水还是污水, BPs 的检出浓度呈现明显的逐年增高的趋势,尤其是 BPAF、BPF、BPS 等作为 BPA 的替代物在部分地区水环境中的含量已经超过 BPA.已有研究表明,污水处理厂对 BPA、BPS 和 BPF 等几种传统 BPs 有一定的去除效果,但对一些新兴 BPs 的去除则非常有限.相比地表水和污水,目前对于饮用水中 BPs 的研究很是缺乏,关于饮用水处理工艺对各类 BPs 的去除情况更不甚明了.同时,各类水体中的 BPs 在全球范围的研究不足,面对 BPs 越来越多的使用及其对人类健康和环境存在潜在不利影响这一现实,需要拓宽研究区域,开展更加深入的研究,了解它们在各类水体中的含量和分布情况及水处理工艺对这类物质的去除效果,以期为环境管理和污染控制提供支撑.

参考文献 (Reference)

- [1] YE X B, PIERIK F H, ANGERER J, et al. Levels of metabolites of organophosphate pesticides, phthalates, and bisphenol A in pooled urine specimens from pregnant women participating in the Norwegian Mother and Child Cohort Study (MoBa)[J]. *International Journal of Hygiene & Environmental Health*, 2009, 212(5):481-491.
- [2] YANG Y J, GUAN J, YIN J, et al. Urinary levels of bisphenol analogues in residents living near a manufacturing plant in south China[J]. *Chemosphere*, 2014, 112:481-486.
- [3] CHEN M Y, IKE M, FUJITA M. Acute toxicity, mutagenicity, and estrogenicity of bisphenol-A and other bisphenols[J]. *Environmental Toxicology*, 2002, 17(1):80-86.
- [4] 中华人民共和国卫生部第 15 次公告. [Http://www.Moh.Gov.Cn/publicfiles/business/htmlfiles/mohwsjdj/s7891/201105/51866.Html](http://www.Moh.Gov.Cn/publicfiles/business/htmlfiles/mohwsjdj/s7891/201105/51866.Html) [EB/OL].[2019-8-6].中华人民共和国卫生部, 2011.
- [5] MIGEOT V, DUPUIS A, CARIOT A, et al. Bisphenol A and its chlorinated derivatives in human colostrum[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(23):13791-13797.
- [6] KÄRRMAN A, ERICSON I, VAN B B, et al. Exposure of perfluorinated chemicals through lactation: Levels of matched human milk and serum and a temporal trend, 1996-2004, in Sweden[J]. *Environmental Health Perspectives*, 2007, 115(2):226-230.
- [7] YANG Y J, YU J L, YIN J, et al. Molecularly imprinted solid-phase extraction for selective extraction of bisphenol analogues in beverages and canned food[J]. *Journal of Agricultural & Food Chemistry*, 2014, 62(46):11130-11137.
- [9] NOSZCZYŃSKA M, PIOTROWSKA-SEGET Z. Bisphenols: Application, occurrence, safety, and biodegradation mediated by bacterial communities in wastewater treatment plants and rivers[J]. *Chemosphere*, 2018, 201:214-223.
- [10] LIAO C Y, LIU F, KANNAN K. Bisphenol S. A new bisphenol analogue, in paper products and currency bills and its association with bisphenol A residues[J]. *Environmental Science Technology*, 2012, 46(12):6515-6522.
- [11] BJ € ORNSDOTTER M K, DE BOER J, BALLESTEROS-GÓMEZ, A. Bisphenol A and replacements in thermal paper: A review[J]. *Chemosphere*, 2017, 182:691-706.
- [12] CHOUHAN S, YADAV S K, PRAKASH J, et al. Effect of Bisphenol A on human health and its degradation by microorganisms: A review [J]. *Annals of Microbiology*, 2014, 64(1):13-21.
- [13] BROTONS J A, OLEA-SERRANO M F, VILLALOBOS M, et al. Xenoestrogens released from lacquer coatings in food cans [J]. *Environmental Health Perspectives*, 1995, 103(6):608-612.
- [14] HAISHIMA Y, HAYASHI Y, YAGAMI T, et al. Elution of bisphenol-A from hemodialyzers consisting of polycarbonate and polysulfone resins[J]. *Journal of Biomedical Materials Research*, 2001, 58(2):209-215.
- [15] YANG Y J, YIN J, YANG Y, et al. Determination of bisphenol AF (BPAF) in tissues, serum, urine and feces of orally dosed rats by ultra-high-pressure liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry[J]. *Journal of Chromatography B*, 2012, 901:93-97.
- [16] WANG J, FANG X, WU M Q, et al. Synthesis, curing kinetics and thermal properties of bisphenol-AP-based benzoxazine[J]. *European Polymer Journal*, 2011, 47(11):2158-2168.
- [17] YOSHIHARA S, MIZUTARE T, MAKISHIMA M, et al. Potent estrogenic metabolites of bisphenol A and bisphenol B formed by rat liver S9 fraction: Their structures and estrogenic potency[J]. *Toxicological Sciences*, 2004, 78(1):50-59.
- [18] CHEN D, KANNAN K, TAN H L, et al. Bisphenol analogues other than BPA: Environmental occurrence, human exposure, and toxicity: A review[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(11):5438-5453.
- [19] Bisphenol, A., 2016. A Global Market Overview, p. 194. Report code: CP021[R]. Industry Experts, 2016.
- [20] STOUT M D. NTP research concept: Bisphenol AF. 2008 [EB/OL].[2019-8-6]. http://ntp.niehs.nih.gov/files/BPAF_Concept_final-100608_508.pdf.
- [21] NADERI M, WONG M Y L, GHOLAMI F. Developmental exposure of zebrafish (Danio rerio) to bisphenol-S impairs subsequent reproduction potential and hormonal balance in adults[J]. *Aquatic Toxicology*, 2014, 148:195-203.
- [22] KONNO Y, SUZUKI H, KUDO H, et al. Synthesis and properties of fluorine-containing poly(ether)s with pendant hydroxyl groups by the polyaddition of bis(oxetane)s and bisphenol AF[J]. *Polymer Journal*, 2004, 36(2):114-122.
- [23] STAPLES C A, DORN P B, KLEKA G M, et al. A review of the environmental fate, effects, and exposures of bisphenol A[J]. *Chemosphere*, 1998, 36(10):2149-2173.
- [24] 邓红梅, 梁春营, 陈永亨. 水环境中双酚 A 的污染及其生态毒理效应[J]. *环境污染与防治*, 2009, 31(7):70-76.
DENG H M, LIANG C Y, CHEN Y H. The research for distribution, transfer and ecotoxicology effect of bisphenol A in aquatic environment[J]. *Environmental Pollution and Control*, 2009, 31(7):70-76 (in Chinese).
- [25] FROMME H, THOMAS K, OTTO T, et al. Occurrence of phthalates and bisphenol A and F in the environment[J]. *Water Research*, 2002, 36(6):1429-1438.
- [26] YAMAZAKI E, YAMASHITA N, TANIYASU S, et al. Bisphenol A and other bisphenol analogues including BPS and BPF in surface water samples from Japan, China, Korea and India[J]. *Ecotoxicology & Environmental Safety*, 2015, 122:565-572.
- [27] JIN H B, ZHU L Y. Occurrence and partitioning of bisphenol analogues in water and sediment from Liaohe River Basin and Taihu Lake,

- China[J]. *Water Research*, 2016, 103:343-351.
- [28] YAN Z Y, LIU Y H, YAN K, et al. Bisphenol analogues in surface water and sediment from the shallow Chinese freshwater lakes: Occurrence, distribution, source apportionment, and ecological and human health risk[J]. *Chemosphere*, 2017, 184:318-328.
- [29] LIU Y H, ZHANG S H, SONG N H, et al. Occurrence, distribution and sources of bisphenol analogues in a shallow Chinese freshwater lake (Taihu Lake): Implications for ecological and human health risk[J]. *Science of The Total Environment*, 2017, 599-600:1090-1098.
- [30] YANG Y J, LU L B, ZHANG J, et al. Simultaneous determination of seven bisphenols in environmental water and solid samples by liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry[J]. *Journal of Chromatography A*, 2014, 1328(3):26-34.
- [31] 张明, 唐访良, 徐建芬, 等. UPLC-MS/MS 法同时测定地表水中 6 种双酚类化合物残留[J]. *质谱学报*, 2017, 38(6): 690-698.
- ZHANG M, TANG F L, XU J F, et al. Simultaneous determination of six bisphenol residues in surface water by UPLC-MS/MS[J]. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 2017,38(6):690-698(in Chinese).
- [32] HUANG C, WU L H, LIU G Q, et al. Occurrence and ecological risk assessment of eight endocrine-disrupting chemicals in urban river water and sediments of south china[J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2018,75:224-235.
- [33] WANG Z H, YU J, YAO J X, et al. Simultaneous identification and quantification of bisphenol A and twelve bisphenol analogues in environmental samples using precolumn derivatization and UHPLC-MS/MS[J]. *Journal of Separation Science*, 2018,41(10):2269-2278.
- [34] SI W, CAI Y F, LIU J C, et al. Investigating the role of colloids on the distribution of bisphenol analogues in surface water from an ecological demonstration area, China[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 673: 699-707.
- [35] KARTHIKRAJ R, KANNAN K. Mass loading and removal of benzotriazoles, benzothiazoles, benzophenones, and bisphenols in Indian sewage treatment plants[J]. *Chemosphere*, 2017, 181:216-223.
- [36] ČESEN M, LENAR ČIČ K, MISLEJ V, et al. The occurrence and source identification of bisphenol compounds in wastewaters[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 616: 744-752.
- [37] ČESEN M, HEATH D, KRIVEC M, et al. Seasonal and spatial variations in the occurrence, mass loadings and removal of compounds of emerging concern in the Slovene aqueous environment and environmental risk assessment[J]. *Environmental Pollution*, 2018, 242: 143-154.
- [38] ČESEN M, AHEL M, TERZIĆ S, et al. The occurrence of contaminants of emerging concern in Slovenian and Croatian wastewaters and receiving Sava river[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 650: 2446-2453.
- [39] SUN Q, WANG Y W, LI Y, et al. Fate and mass balance of bisphenol analogues in wastewater treatment plants in Xiamen City, China[J]. *Environmental Pollution*, 2017, 225:542-549.
- [40] SUN X L, PENG J Y, WANG M H, et al. Determination of nine bisphenols in sewage and sludge using dummy molecularly imprinted solid-phase extraction coupled with liquid chromatography tandem mass spectrometry[J]. *Journal of Chromatography A*, 2018, 1552:10-16.
- [41] ZHANG H F, ZHANG Y P, LI J B, et al. Occurrence and exposure assessment of bisphenol analogues in source water and drinking water in China[J]. *Science of The Total Environment*, 2019, 655:607-613.
- [42] MANDRAH K, SATYANARAYANA G N V, ROY S K. A dispersive liquid-liquid microextraction based on solidification of floating organic droplet followed by injector port silylation coupled with gas chromatography-tandem mass spectrometry for the determination of nine bisphenols in bottled carbonated beverages[J]. *Journal of Chromatography A*, 2017, 1528:10-17.
- [43] 勾新磊, 高峡, 胡光辉, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法同时测定塑料包装矿泉水中 11 种双酚类化合物[J]. *色谱*, 2014, 32(9): 988-991.
- GOU X L, GAO X, HU G H, et al. Simultaneous determination of 11 bisphenols in plastic bottled drinking water by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2014, 32(9): 988-991(in Chinese).