

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2023102505

CSTR:32061.14.hjhx.2023102505

朱思橙, 张晓兰, 申秉煜, 等. 双酚 S 和双酚 AF 的环境分布及微生物转化的研究进展[J]. 环境化学, 2025, 44(3): 790-804.

ZHU Sicheng, ZHANG Xiaolan, SHEN Bingyu, et al. Research progress on environmental distribution and microbial transformation of bisphenol S and bisphenol AF[J]. Environmental Chemistry, 2025, 44 (3): 790-804.

## 双酚 S 和双酚 AF 的环境分布及微生物转化的研究进展\*

朱思橙<sup>1,2</sup> 张晓兰<sup>1,2</sup> 申秉煜<sup>1</sup> 张 颜<sup>1,2</sup> 张文辉<sup>1\*\*</sup> 季 荣<sup>1,2</sup>

(1. 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 南京大学环境学院, 南京, 210023;

2. 泉州南京大学环保产业研究院, 泉州, 362000)

**摘 要** 双酚 S (bisphenol S, BPS) 和双酚 AF (bisphenol AF, BPAF) 是两种使用量最大的双酚 A (bisphenol A, BPA) 替代品, 应用于高分子材料和日常消费品领域, 近年来在环境中被广泛检出. 相较于其他双酚类物质, BPS 和 BPAF 因其化学结构特性而难以被生物利用, 对生态环境和人体健康构成威胁. 然而, 目前已有少量研究表明在土壤、沉积物和活性污泥中 BPS 和 BPAF 可被有效转化. 本文在阐述环境中 BPS 和 BPAF 的来源和分布的基础上, 回顾了已报道的具有转化 BPS 和 BPAF 功能的微生物, 总结其转化产物和途径, 并提出 BPS 和 BPAF 转化机制研究中存在的不足以及对未来研究方向的展望, 以为双酚类化合物污染环境的修复提供科学依据.

**关键词** 双酚 S, 双酚 AF, 环境分布, 生物降解机制, 降解菌, 转化途径.

**中图分类号** X-1; O6 **文献标识码** A

## Research progress on environmental distribution and microbial transformation of bisphenol S and bisphenol AF

ZHU Sicheng<sup>1,2</sup> ZHANG Xiaolan<sup>1,2</sup> SHEN Bingyu<sup>1</sup> ZHANG Yan<sup>1,2</sup>  
ZHANG Wenhui<sup>1\*\*</sup> JI Rong<sup>1,2</sup>

(1. State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of the Environment, Nanjing University, Nanjing, 210023, China; 2. Quanzhou Institute for Environmental Protection Industry, Nanjing University, Quanzhou, 362000, China)

**Abstract** Bisphenol S (BPS) and bisphenol AF (BPAF) have emerged as the primary alternatives to bisphenol A (BPA), finding extensive applications in polymer materials and the manufacturing of daily consumer products. Their widespread presence in the environment has raised concerns in recent years. Notably, the unique chemical structures of BPS and BPAF make them resistant to biotransformation compared to other bisphenol compounds, thereby posing a significant threat to both ecological systems and human health. This paper highlights recent research indicating the potential for effective transformation of BPS and BPAF in soil, sediment, and activated sludge. Based on demonstration of the sources and distribution of BPS and BPAF in the environment, we reviewed microorganisms reported to possess the ability to transform these compounds, and summarized products and pathways associated with this transformation. Additionally, challenges and

2023 年 10 月 25 日收稿(Received: October 25, 2023).

\* 十三五国家重点研发计划项目(2021YFA0910300), 广东省重点领域研发计划资助(2020B1111380003)和泉州市科技计划项目(2020CT002)资助.

**Supported by** the National Key Research and Development Program (2021YFA0910300), Key-Area Research and Development Program of Guangdong Province (2020B1111380003) and the Science and Technology Bureau of Quanzhou City (2020CT002).

\*\* 通信联系人 **Corresponding author**, Tel: 025-89680581, E-mail: wenhuizhang@nju.edu.cn

opportunities were proposed for further exploration into the biotransformation mechanisms of BPS and BPAF. In summary, this review serves as a scientific foundation for developing strategies to remediate environments contaminated with bisphenol compounds.

**Keywords** bisphenol S, bisphenol AF, environmental distribution, biodegradation mechanism, degrading bacteria, transformation pathway.

双酚类物质(bisphenol compounds, BPs)是一类通过桥碳或其他化学结构将两个酚环连接在一起的化合物. 1891 年被首次合成的双酚 A(bisphenol A, BPA), 由于其合成的聚合物材料具有良好的强度、硬度、热稳定性和耐酸耐油性能, 已被广泛用于食品包装和饮料容器制造等<sup>[1-2]</sup>. BPA 在环境中普遍存在<sup>[3-6]</sup>, 由于其具有内分泌干扰效应, 近年来在消费品领域已被限制使用<sup>[2]</sup>.

对 BPA 的限制使用促进了其替代品的研发和应用, 如双酚 S(bisphenol S, BPS)和双酚 AF(bisphenol AF, BPAF)等. BPS 是 BPA 分子结构中的丙烷基被砹基( $O = S = O$ )取代而得到的衍生物, 而 BPAF 是 BPA 分子中桥碳上的甲基被氟化而得到的一类含氟化合物, 由于二者特有的化学结构, BPS 和 BPAF 的化学性质比 BPA 稳定<sup>[7-8]</sup>, 具有更高的机械性能、光热稳定性和抗氧化性能, 因此在聚合物的生产中得到了广泛应用<sup>[7,9]</sup>.

随着日用消费品使用量的增加, BPS 和 BPAF 在多种环境介质中均有检出, 如天然水体、农田土壤、沉积物、室内灰尘等<sup>[7,10-12]</sup>. BPS 和 BPAF 也具有和 BPA 类似的内分泌干扰物毒性<sup>[8,13]</sup>, 且由于 BPS 结构中含有基团  $O = S = O$ <sup>[14]</sup>, 以及 BPAF 结构中含有  $CF_3$  基团, 二者的结构更复杂<sup>[7-8]</sup>, 在环境中难以被生物转化<sup>[15]</sup>, 特别是在水体中的生物利用率较低<sup>[16-17]</sup>.

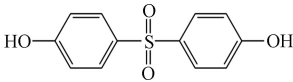
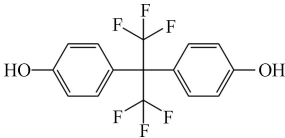
有机污染物进入环境后的转化方式主要有非生物转化(光解、水解及氧化还原等)和生物转化<sup>[18]</sup>. 其中, 生物转化被认为是控制有机污染物持续释放到环境中的重要途径<sup>[19]</sup>, 目前国内外学者针对转化 BPS 功能菌的筛选, 以及 BPS 和 BPAF 在微生物中的转化途径已展开研究, 这对于难降解双酚类物质生物转化机理的阐明和污染环境的修复具有重要意义. 本文基于对国内外文献的调研, 综述了环境中 BPS 和 BPAF 的来源和分布, 总结了已报道的 BPS 和 BPAF 微生物转化途径, 并针对现有研究中的不足提出展望, 为 BPS 和 BPAF 微生物转化的机制阐明和污染环境修复提供科学依据.

1 环境中 BPS 和 BPAF 的来源和分布(Environmental sources and distribution of BPS and BPAF)

1.1 理化性质

BPS(4,4'-二羟基二苯砹), 化学式为  $(HOC_6H_4)_2SO_2$ , 分子量为  $250.27\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (表 1), 性状为白色针状结晶, 易溶于脂肪烃, 溶于醇和醚, 微溶于芳香烃, 其  $\lg K_{ow}$  值为 1.65, 20 ℃ 时在水中的溶解度为  $1774\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ <sup>[10]</sup>, 比 BPA 具有较高的水溶性. BPAF(4,4'-[2,2,2-三氟-1-(三氟甲基)乙酰]双酚), 化学式为  $C_{15}H_{10}F_6O_2$ , 分子量为  $336.23\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 性状为白色粉末或晶体, 溶于醇和醚, 微溶于水. 由于 BPS 和 BPAF 化学结构和理化性质的特殊性, 二者的环境行为也区别于 BPA.

表 1 BPS 和 BPAF 的理化性质<sup>[15,20-22]</sup>  
Table 1 Chemical structure and physicochemical properties of BPS and BPAF<sup>[15,20-22]</sup>

| 性质<br>Properties | 双酚S<br>BPS                                                                          | 双酚AF<br>BPAF                                                                         |
|------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| 化学名              | 4,4'-二羟基二苯砹                                                                         | 2,2-二(4-羟基苯基)六氟丙烷                                                                    |
| CAS              | 080-09-1                                                                            | 1478-61-1                                                                            |
| 分子式              | $C_{12}H_{10}SO_4$                                                                  | $C_{15}H_{10}F_6O_2$                                                                 |
| 化学结构式            |  |  |
| 分子量(M)           | $250.27\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$                                               | $336.23\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$                                                |
| 熔点(m.p.)         | 245—250 ℃                                                                           | 159—164 ℃                                                                            |

续表 1

| 性质<br>Properties                                           | 双酚S<br>BPS                      | 双酚AF<br>BPAF                    |
|------------------------------------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| 沸点(b.p.)                                                   | 505.3 °C (0.1 MPa)              | 316.7 °C (0.1 MPa)              |
| 密度( $\rho$ )                                               | 1.37 g·cm <sup>-3</sup>         | 1.37 g·cm <sup>-3</sup>         |
| 水溶性( $S_w$ )                                               | 1774 mg·L <sup>-1</sup> (20 °C) | 0.84 mg·L <sup>-1</sup> (20 °C) |
| 解离常数(p <i>K</i> <sub>a1</sub> , p <i>K</i> <sub>a2</sub> ) | 7.42, 8.03                      | 9.13, 9.74                      |
| 辛醇/水系数(lg <i>K</i> <sub>ow</sub> )                         | 1.65                            | 4.64                            |

1.2 主要来源

BPS 和 BPAF 已作为 BPA“安全的替代品”被广泛应用到生产生活中. BPS 是生产环氧树脂和聚碳酸酯塑料的重要中间体<sup>[23]</sup>, 根据欧洲化学品管理局的报告, BPS 在欧洲经济区的年制造和进口量可高达 1000—10000 吨<sup>[21]</sup>. BPAF 主要用作氟橡胶、电子和光学纤维中的交联剂<sup>[24]</sup>, 并被作为高性能单体用于生产复合材料和聚合物. 虽然目前中国国内 BPAF 的总年产量尚不明确, 但有报道表明仅浙江嘉兴的一家 BPAF 制造厂在 2009 年的产量就超过 100 吨<sup>[25]</sup>, 而美国早在 1986—2002 年期间 BPAF 的年产量就已经从 1 万磅迅速升至 50 万磅<sup>[26]</sup>. 同时, BPS 和 BPAF 作为一种新型增塑剂, 很容易随着塑料颗粒在环境中迁移, Xue 等发现从微塑料颗粒中的释放可能是污水处理厂中 BPS 的来源之一<sup>[27]</sup>.

BPS 还是热敏纸中的显色剂, 据欧盟委员会报告 30% 的热敏纸使用后进入废纸回收流, 被循环使用作为厨房用纸、食品包装纸等食品接触纸制品<sup>[21]</sup>. Russo 等从意大利收集的 50 个不同来源热敏纸中, 其中的 31 个样本有 BPS 的检出, 平均浓度为 419.7 μg·g<sup>-1</sup><sup>[28]</sup>; 从中国、韩国、日本和美国收集的 103 份热敏纸样品中 BPS 的平均浓度为 7440 μg·g<sup>-1</sup><sup>[29]</sup>, 因此热敏纸也是环境中 BPS 的一个重要来源. 此外, BPS 和 BPAF 还可以通过油漆涂料、光盘、医疗电子设备等挥发释放到室内粉尘中<sup>[30]</sup>, 继而随空气流动、污水排放和固体废弃物的浸出等途径迁移至土壤、水体和沉积物中形成环境污染<sup>[31]</sup>, 或随食物链在生物体中积累<sup>[21]</sup>.

1.3 环境分布与浓度

随着含有 BPS 和 BPAF 的产品在人类日常生活中的普遍使用, 目前在天然水体、沉积物、污水污泥、室内灰尘等多种环境介质中均能检测到 BPS 和 BPAF(表 2). 对 BPS 和 BPAF 在不同环境介质中浓度和分布的调查, 有助于污染溯源及风险预测, 且对于降解微生物的筛选具有参考价值.

表 2 BPS 和 BPAF 在不同环境介质(海水、地表水和地下水、土壤、沉积物、废水、污泥、生活用水和饮用水、室内粉尘和日用消费品)中的浓度

Table 2 Concentration of BPS and BPAF in various environmental media (including seawater, surface water& groundwater, soil, sediments, wastewater, sewage sludge, domestic water & drinking water, indoor dust and consumer goods)

| 介质类型<br>Medium                    | 检出位点<br>Detection site | 物质检出浓度<br>Concentrations |                 | 参考文献<br>Reference |
|-----------------------------------|------------------------|--------------------------|-----------------|-------------------|
|                                   |                        | BPS                      | BPAF            |                   |
| 海水/(ng·L <sup>-1</sup> )          | 美国旧金山湾                 | 1—120                    | ND <sup>a</sup> | [32]              |
|                                   | 罗马尼亚                   | ND—11.3                  | NA <sup>b</sup> | [33]              |
| 地表水和地下水/<br>(ng·L <sup>-1</sup> ) | 中国珠江 (2014.03)         | ND—135                   | ND              | [34]              |
|                                   | 中国珠江(2017.12)          | 1.6—59.8                 | 0.40—3.59       | [35]              |
|                                   | 中国扬子江                  | 0.18—14.9                | NA              | [36]              |
|                                   | 中国西江                   | ND                       | ND              | [34]              |
|                                   | 中国骆马湖                  | ND—94                    | 12—84           | [37]              |
|                                   | 中国辽河                   | 0.22—52                  | 0.50—9.6        | [10,38]           |
|                                   | 中国浑河                   | 0.61—46                  | 0.61—11         | [10]              |
|                                   | 中国太湖(2013.09)          | 0.28—67                  | 0.13—1.1        | [10]              |
|                                   | 中国太湖(2015.05)          | 0.32—27.3                | 0.06—2          | [11]              |
|                                   | 中国太湖(2016.04)          | 4.5—1600                 | 0.7—23          | [37]              |

续表 2

| 介质类型<br>Medium                    | 检出位点<br>Detection site | 物质检出浓度<br>Concentrations |            | 参考文献<br>Reference |
|-----------------------------------|------------------------|--------------------------|------------|-------------------|
|                                   |                        | BPS                      | BPAF       |                   |
| 地表水和地下水/<br>(ng·L <sup>-1</sup> ) | 中国太湖(2016.11)          | 4.1—160                  | 110—140    | [12]              |
|                                   | 中国太湖(2018.08)          | 8—319                    | 0.3—17.7   | [39]              |
|                                   | 中国江西、浙江                | NA                       | ND—15300   | [25]              |
|                                   | 中国张家港                  | ND—74.04                 | ND—0.63    | [40]              |
|                                   | 日本江户川                  | 2.7—4.7                  | NA         | [34]              |
|                                   | 日本荒川                   | 1.6—7.6                  | NA         | [34]              |
|                                   | 日本多摩川                  | 1.5—8.7                  | NA         | [34]              |
|                                   | 日本东京湾                  | ND—15                    | NA         | [34]              |
|                                   | 韩国汉江                   | ND—42                    | NA         | [34]              |
|                                   | 印度库姆河                  | 15—3640                  | NA         | [34]              |
|                                   | 印度白金汉运河                | 58—2100                  | NA         | [34]              |
|                                   | 捷克                     | 0—27                     | 0—205      | [41]              |
|                                   | 中国江西、浙江(井水)            | NA                       | ND—300     | [25]              |
| 土壤/(ng·g <sup>-1</sup> 干重)        | 中国江西、浙江                | NA                       | ND—331     | [25]              |
|                                   | 中国浙江                   | 0.03—8.35                | NA         | [42]              |
|                                   | 中国张家港                  | ND—151.53                | ND—21.63   | [40]              |
| 沉积物/(ng·g <sup>-1</sup> 干重)       | 中国骆马湖                  | ND—0.25                  | 0.68       | [37]              |
|                                   | 中国辽河                   | ND—1.1                   | ND         | [10,38]           |
|                                   | 中国浑河                   | ND—0.42                  | ND—0.012   | [10]              |
|                                   | 中国太湖(2013.09)          | ND—0.76                  | 0.01—0.36  | [10]              |
|                                   | 中国太湖(2016.04)          | 0.3—31                   | ND—0.27    | [37]              |
|                                   | 中国太湖(2016.11)          | 0.22—47                  | 11—19      | [12]              |
|                                   | 中国江西、浙江                | NA                       | 0.520—200  | [25]              |
|                                   | 中国张家港                  | ND—43.9                  | ND—40.68   | [40]              |
|                                   | 美国                     | ND—4.65                  | ND         | [29]              |
|                                   | 日本                     | ND—4.46                  | ND         | [29]              |
|                                   | 韩国                     | ND—1970                  | ND—423     | [29]              |
|                                   | 罗马尼亚                   | ND—2.7                   | NA         | [33]              |
| 废水/(ng·L <sup>-1</sup> )          | 中国厦门(入水)               | 55.7                     | 0.901      | [43]              |
|                                   | 中国厦门(出水)               | 3.02                     | 1.16       | [43]              |
|                                   | 中国深圳(入水)               | 53.3—177.3               | 55.2—140.5 | [44]              |
|                                   | 中国深圳(出水)               | 48.4—90.5                | 53.7—128.8 | [44]              |
|                                   | 美国纽约(入水)               | 27.6—31.2                | NA         | [27]              |
|                                   | 美国纽约(出水)               | 23.6—27.3                | NA         | [27]              |
|                                   | 印度多个城市(入水)             | 14.7                     | 1.1        | [45]              |
|                                   | 印度多个城市(出水)             | 2.4                      | ND         | [45]              |
|                                   | 斯洛文尼亚                  | 40.6                     | 8.2        | [46]              |
| 污泥/(ng·g <sup>-1</sup> 干重)        | 中国深圳                   | 75.6—160.6               | 92.1—158.0 | [44]              |
|                                   | 中国30个城市                | 0.17—110                 | 0.42—45.1  | [47]              |
|                                   | 美国纽约                   | ND—1480                  | ND—72.2    | [27]              |
|                                   | 韩国40个污水处理厂             | ND—523                   | ND—3.59    | [48]              |

续表 2

| 介质类型<br>Medium                 | 检出位点<br>Detection site        | 物质检出浓度<br>Concentrations |              | 参考文献<br>Reference |
|--------------------------------|-------------------------------|--------------------------|--------------|-------------------|
|                                |                               | BPS                      | BPAF         |                   |
| 污泥/(ng·g <sup>-1</sup> 干重)     | 印度多个城市                        | 22.5                     | ND           | [45]              |
|                                | 挪威                            | 7.1—2100                 | NA           | [41]              |
| 生活用水和饮用水/(ng·L <sup>-1</sup> ) | 法国                            | 3.9—55.0                 | ND—3.0       | [49]              |
|                                | 意大利                           | 0.24—51.45               | 1.02—1544.68 | [50]              |
| 室内灰尘/(ng·g <sup>-1</sup> 干重)   | 中国江西、浙江                       | NA                       | 7.82—739     | [25]              |
|                                | 中国北京、济南、广州、上海、齐齐哈尔和乌鲁木齐(2010) | 0.00083—12.6             | ND           | [30]              |
|                                | 日本熊本、长崎、福岡、埼玉和佐贺(2012)        | 0.25—2.55                | ND—0.011     | [30]              |
|                                | 韩国安山和安阳(2012)                 | 0.09—26.6                | ND—0.091     | [30]              |
|                                | 美国奥尔巴尼(2006)、美国纽约(2010)       | 0.0056—25.5              | ND           | [30]              |
|                                | 中国多个城市(2012—2014)             | ND—2                     | 0.8—54       | [51]              |
|                                | 日本多个城市(2012—2014)             | 8.8—1800                 | 0.88—14      | [51]              |
|                                | 韩国多个城市                        | ND—32                    | ND—5.6       | [51]              |
|                                | 美国多个城市                        | ND—2                     | 0.23—25      | [51]              |
|                                | 哥伦比亚多个城市                      | ND—35                    | 0.07—34      | [51]              |
|                                | 希腊多个城市                        | ND—21000                 | ND—47        | [51]              |
|                                | 印度多个城市                        | ND—150                   | ND—6.5       | [51]              |
|                                | 科威特多个城市                       | ND—200                   | 0.38—13      | [51]              |
|                                | 巴基斯坦多个城市                      | ND—66                    | ND—2.9       | [51]              |
|                                | 罗马尼亚多个城市                      | 6.2—4900                 | ND—5.2       | [51]              |
|                                | 沙特阿拉伯多个城市                     | ND—1100                  | ND—6.7       | [51]              |
|                                | 越南多个城市                        | ND—260                   | ND—2.9       | [51]              |
| 日用消费品/(μg·cm <sup>-2</sup> )   | 美国热敏纸                         | ND—193                   | NA           | [52]              |
|                                | 美国贴画(带背胶)                     | ND—17.3                  | NA           | [52]              |
|                                | 美国保鲜膜                         | ND—0.96                  | NA           | [52]              |
|                                | 美国百洁布                         | ND—0.23                  | NA           | [52]              |
|                                | 美国塑料托盘                        | ND—0.15                  | NA           | [52]              |

<sup>a</sup>ND, 未检出. ND, not detected. <sup>b</sup>NA, 没有数据. NA, no data available.

地表水和沉积物中常能检测到 BPS 和 BPAF, 目前已有研究关注了 BPS 和 BPAF 以及其他 BPA 替代品的环境浓度, 如 Song 等 2012 年调查了中国浙江嘉兴一个制造工厂周围环境中 BPAF 的分布和浓度, 结果表明在河水(ND—15300 ng·Lg<sup>-1</sup>)、沉积物(0.520—200 ng·g<sup>-1</sup>干重)、土壤(ND—31 ng·g<sup>-1</sup>干重)、室内粉尘(7.82—739 ng·g<sup>-1</sup>干重)和井水(ND—300 ng·L<sup>-1</sup>)中均检测到 BPAF<sup>[26]</sup>. Yamazaki 等检测了中国、日本、韩国和印度的多条河流表层水中包括 BPA 和 BPS 在内的多种双酚类物质的含量, 发现印度河流中 BPS 的检出浓度相对较高<sup>[34]</sup>. 2016 年 Jin 等调查了中国太湖、浑河和辽河沉积物中多种双酚类物质的含量, 发现其中 BPA(检出率 100%)、BPAF(检出率 100%)和 BPS(检出率 57%)的检出频次最高<sup>[10]</sup>. 太湖沉积物中 BPS 和 BPAF 的检出浓度为 ND—0.76 ng·g<sup>-1</sup>和 0.01—0.36 ng·g<sup>-1</sup>, 高于浑河流域(ND—0.42 ng·g<sup>-1</sup>干重和 ND—0.012 ng·g<sup>-1</sup>干重)<sup>[10]</sup>. 2017 年 Liu 等研究发现 BPA(3.6—2.7×10<sup>2</sup> ng·g<sup>-1</sup>干重)是太湖沉积物中最主要的双酚类物质, BPAF 和 BPS 的检出量分别在 11—19 ng·L<sup>-1</sup>和 0.22—47 ng·L<sup>-1</sup><sup>[12]</sup>. 对比 2013—2018 年的太湖表层水体和沉积物中双酚化合物的检出浓度, 可以发现在短短的几年中, BPS 和 BPAF 在太湖水体和沉积物中的浓度虽然有所波动, 但整体呈现逐年上升趋势(图 1)<sup>[10-12,53]</sup>.



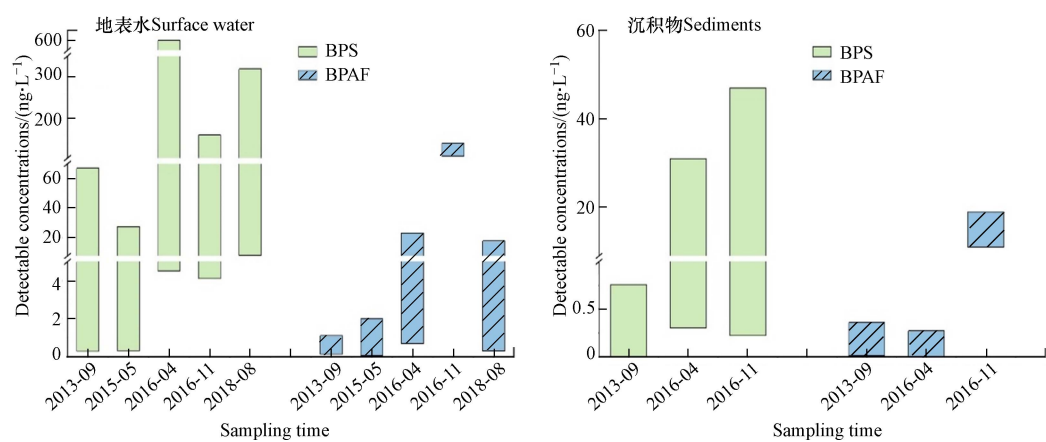


图 1 2013—2018 年太湖水体和沉积物中 BPS 和 BPAF 的检出浓度<sup>[10-12,53]</sup>

Fig.1 Detectable concentrations of BPS and BPAF in surface water and sediments of the Taihu Lake from 2013 to 2018<sup>[10-12,53]</sup>

除地表水和沉积物之外, 2014 年 Song 等调查了中国 30 个城市共 52 个污水处理厂污泥样本中 13 种双酚类物质的分布情况, 结果发现其中 BPS(平均值  $3.02\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ , 中值  $4.34\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ )对检出双酚类物质总量的平均贡献率为 15.7%, 同时在污泥样品中检测到 BPAF(平均值  $0.85\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ , 中值  $0.42\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ )<sup>[47]</sup>. 2015 年 Lee 等调查了韩国 40 个代表性污水处理厂污泥中的多种双酚类物质浓度, 结果显示来源于造纸和纺织工业污水处理厂的污泥中双酚类物质的浓度最高, 检出率最高的是 BPA(检出率 97.5%), 其次是双酚 F(bisphenol F, BPF)(检出率 75%)和 BPS(检出率 70%)<sup>[48]</sup>. Xue 等测定了美国 74 个废水处理厂收集的 76 种污泥样品中 8 种双酚类物质的分布情况, 发现 BPS 的检出率(84%)仅次于最高的 BPA(100%), BPF 和 BPAF 的检出率紧随其后(68% 和 46%)<sup>[27]</sup>. 2017 年 Sun 等在中国厦门污水处理厂的进出水中均检测到 BPS 和 BPAF, BPS 进出水平均浓度分别为  $55.7\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$  和  $0.901\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ; BPAF 的进出水平均浓度分别为  $3.02\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$  和  $1.16\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ <sup>[43]</sup>. 因此, 城市污水处理厂中污水和污泥的排放也是双酚类物质释放到环境中的重要途径之一.

此外, 研究显示室内粉尘中也多有 BPS 和 BPAF 的检出. 2012 年 Liao 等检测了美国、中国、日本和韩国的 156 个家庭、办公室、实验室和宿舍的室内粉尘样本中双酚类物质的含量, 发现韩国的粉尘样品中双酚类物质的总浓度最高( $1.29\text{--}111\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ), 其次是日本( $1.08\text{--}24.7\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )、美国( $0.30\text{--}33.4\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )和中国( $0.026\text{--}13.5\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ); 在所有被检出的双酚类物质中, BPA 和 BPS 占总浓度的 98% 以上<sup>[30]</sup>, 被认为是室内粉尘中的主要污染物; 同时 BPAF 在韩国灰尘样本中的检出率较高(76%)<sup>[30]</sup>. 2015 年 Wang 等测定了包括中国在内的 12 个国家的 388 个室内粉尘样品中 8 种双酚类物质的含量, 结果发现粉尘样品中广泛存在 BPA、BPS 和 BPAF<sup>[51]</sup>, 这与 Liao 等的研究结果一致.

大量研究表明, 双酚类物质广泛存在于各种环境介质中, 其中 BPS 的检出频率和检出浓度仅次于 BPA, BPAF 也在多种环境介质中被广泛检出, 且 BPS 和 BPAF 在自然环境中很难被转化<sup>[7-8]</sup>, 因此 BPS 和 BPAF 的释放对环境安全和人类健康所带来的威胁相较于其它双酚类物质更大.

2 BPS 和 BPAF 的微生物转化(Microbial transformation of BPS and BPAF)

BPS 和 BPAF 通过多种途径进入环境之后, 可以在环境中积累并进入人体, 引发一系列内分泌干扰效应<sup>[7,9]</sup>, 潜在的人体健康风险使得该类物质在环境中的去除已经引起了广泛的关注. 研究证实, 物理、化学和生物法都可以有效去除环境中的 BPS 或 BPAF, 其中物理和化学技术主要包括吸附、高级氧化和光催化等, 例如石墨烯基复合材料已被证实是双酚类似物的优良吸附剂<sup>[54-55]</sup>, Li 等发现还原氧化石墨烯(rGO)具有较好的 BPS 吸附能力, 吸附容量可以达到  $261.74\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ <sup>[56]</sup>. 除此之外, 目前包括石墨烯、碳纳米管、石墨和生物炭在内的碳基吸附剂都已被应用于去除水中的 BPS<sup>[7]</sup>. Wang 等采用热活化的过硫酸盐降解 BPS, 可使初始浓度为  $6.25\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  的 BPS 在 150 min 内被完全氧化<sup>[57]</sup>. 有研究者证实添加紫外光照射的光-Fenton 催化反应, 可以在 20 min 内使  $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  的 BPS 完全转化生成苯酚和硫酸盐<sup>[58]</sup>, Liu 等研究表明光催化产生的羟基自由基可以氧化 BPAF<sup>[59]</sup>. Yang 等发现 BPS 和 BPAF 在高铁

酸盐存在的条件下可被转化且产物无毒<sup>[60]</sup>. Jia 等研究表明, 在模拟阳光照射的条件下, TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列可以显著促进过氧单硫酸盐(PMS)对 BPAF 和 BPS 的降解<sup>[61]</sup>. 然而, 现有的物理化学方法存在易引发二次污染、操作工艺复杂、治理成本高、运行费用高等缺点, 因此人们开始更多地关注生物技术在去除 BPS 和 BPAF 方面的应用潜力.

2.1 BPS 和 BPAF 的微生物转化效率

现有研究表明, BPS 和 BPAF 在水体中不易被转化, 会不断积累并随水流持续向其他环境中排放. Danzl 等研究不同双酚类物质在海水中的生物转化, 结果发现经过 30 d 的培养, BPA 和 BPF 的转化效率分别为 83% 和 92%, 但未观察到 BPS 的转化<sup>[16]</sup>. Ike 等采集河流水样进行了双酚类物质在有氧和无氧条件下的生物降解实验, 结果表明有氧条件下 BPS 不能被生物转化, 但是在无氧条件下 77 d 内 BPS 的去除率可以达到 60% 左右<sup>[62]</sup>. Zhou 等发现 BPA 等 8 种双酚类物质在太湖水中的半衰期为 12 d 至 7 d, 但并未观察到 BPS 和 BPAF 的生物转化<sup>[53]</sup>. Frankowski 等利用河水 and 取自城市和农村污水处理厂活性污泥中的微生物菌群去除 BPA 及其 5 种替代品, 结果发现 28 d 内只有 BPA 和 BPF 去除率达到 100%, 其余双酚类物质的去除率均低于 50%<sup>[63]</sup>.

然而, 一些研究证实土壤和沉积物中存在具有高效转化 BPS 能力的微生物. 如在太湖底泥中 BPS 可被转化, 且 53 d 后矿化量达到 26%<sup>[53]</sup>. Wang 等从河流沉积物中分离出高效转化 BPS 的联合菌群, 使用 BPS 作为唯一碳源, 该菌群 10 d 内对初始浓度为 50 mg·L<sup>-1</sup> 的 BPS 去除率高达 99%<sup>[64]</sup>. Cao 等发现在水稻土中培养 28 d 后, 初始浓度为 2 mg·kg<sup>-1</sup> 的 BPS 的矿化量可达 53.6%<sup>[65]</sup>. Choi 等研究了 BPS 和 BPAF 在森林土壤和有机农田土壤中好氧生物降解转化效率, 两种土壤中 BPS 的半衰期分别为 0.59 d 和 0.69 d, BPAF 半衰期分别为 24.5 d 和 32.6 d<sup>[15]</sup>.

城市污水处理厂同样具备去除 BPS 和 BPAF 的能力. 现有研究中城市污水处理厂中 BPS 的平均去除率为 81.2%, 且微生物降解可能在其中发挥了重要作用<sup>[66]</sup>. Sun 等探究了中国厦门 7 个污水处理厂的废水和活性污泥中 5 种双酚类化合物的去除情况, 发现 7 d 内厌氧过程对 BPS 的平均去除率高达 98.9%, 但 BPAF 和双酚 E(bisphenol E)BPE 去除效率较低<sup>[43]</sup>. 然而, Choi 等研究发现在产甲烷条件的厌氧污泥中, 14 d 内未观察到 BPS 和 BPAF 的降解<sup>[67]</sup>. Xue 等研究了美国纽约两个污水处理厂中 BPS 的去除情况, 结果发现其中 BPS 的去除率仅为 6.4% 和 24%<sup>[27]</sup>. Qian 等探究了中国深圳 4 个污水处理厂中 10 种双酚类化合物的去除情况, 其中膜生物反应器(MBR)对 BPS 的去除率最高, 达到 99%; 生物充气过滤器中 BPS 的去除率为 62.9%; 而 4 个污水处理厂中 BPAF 的去除率仅为 4.4%—38.9%, 这种差异主要可以归因于不同污泥中的功能菌群结构的不同<sup>[44]</sup>.

2.2 BPS 和 BPAF 的微生物转化

2.2.1 BPS 的微生物转化途径

BPS 虽是 BPA 的替代品, 但由于其化学结构中含有砜基(O = S = O), 其生物转化途径和 BPA 有较大差异<sup>[14]</sup>, 生物转化难度也比 BPA 更大. 目前关于 BPS 的微生物转化途径及代谢产物的研究十分有限, 表 3 中列出了目前已分离的具有转化 BPS 功能的纯培养菌株及其转化效率和转化途径. 其中大部分菌株属于鞘氨醇单胞菌科(Sphingomonadaceae), 包括鞘氨醇单胞菌属(*Sphingomonas*)和鞘酯菌属(*Sphingobium*), 其他菌属如土生单胞菌属(*Terrimonas*)、假单胞菌属(*Pseudomonas*)中也有转化 BPS 的功能菌存在.

表 3 双酚 S 降解菌株及其降解效率和转化途径

| Table 3 BPS degrading strains and their degradation efficiency and transformation pathways |                                           |                                  |                                                       |                        |                                |                    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------|----------------------------------|-------------------------------------------------------|------------------------|--------------------------------|--------------------|
| BPS降解菌株<br>BPS degrading strain                                                            | 菌株来源<br>Source of the strain              | 环境条件<br>Environmental conditions | 初始浓度<br>Initial concentration                         | 去除效率/%<br>Removal rate | 转化途径<br>Transformation pathway | 参考文献<br>References |
| <i>Sphingobium fuliginis</i><br>OMI                                                        | 巨型浮萍( <i>Spirodela polyrrhiza</i> )<br>根际 | pH 6.5<br>28 °C<br>24 h          | 1.0 mmol·L <sup>-1</sup><br>(250 mg·L <sup>-1</sup> ) | 100.0                  | 酚环羟基化<br>间位裂解                  | [68]               |
| <i>Sphingobium fuliginis</i><br>TIK1                                                       | 芦苇( <i>Phragmites australis</i> )根系沉积物    | pH 7.2<br>28 °C<br>24 h          | 0.5 mmol·L <sup>-1</sup><br>(125 mg·L <sup>-1</sup> ) | 100.0                  | 酚环羟基化<br>间位裂解                  | [17,69 – 70]       |

续表 3

| BPS降解菌株<br>BPS degrading strain       | 菌株来源<br>Source of the strain           | 环境条件<br>Environmental conditions | 初始浓度<br>Initial concentration                         | 去除效率/%<br>Removal rate | 转化途径<br>Transformation pathway | 参考文献<br>References |
|---------------------------------------|----------------------------------------|----------------------------------|-------------------------------------------------------|------------------------|--------------------------------|--------------------|
| <i>Sphingobium</i> sp. IT4            | 芦苇( <i>Phragmites australis</i> )根沉积物系 | pH 7.2<br>28 ℃<br>24 h           | 0.5 mmol·L <sup>-1</sup><br>(125 mg·L <sup>-1</sup> ) | 100.0                  | 本位羟基取代                         | [69,71]            |
| <i>Sphingomonas</i> sp. strain TTNP3  | 活性污泥                                   | pH 7.0<br>30 ℃<br>36 h           | 40 mg·L <sup>-1</sup>                                 | 100.0                  | — <sup>a</sup>                 | [72 – 73]          |
| <i>Sphingomonas</i> sp. strain BP-7   | 海水                                     | pH 7.3<br>27 ℃<br>28 d           | 100 mg·L <sup>-1</sup>                                | 2.8                    | —                              | [17]               |
| <i>Terrimonas pekingensis</i> sp. WDS | 河流沉积物                                  | pH 7.0<br>30 ℃<br>10 d           | 10 mg·L <sup>-1</sup>                                 | 8.0                    | —                              | [64]               |
| <i>Pseudomonas</i> sp. HDS            | 河流沉积物                                  | pH 7.0<br>30 ℃<br>10 d           | 10 mg·L <sup>-1</sup>                                 | 15.6                   | —                              | [64]               |

<sup>a</sup>—, 没有数据。—, no data available.

Sakai 等从海水中分离出的菌株 *Sphingomonas* sp. BP-7, 可以通过 BPA 中甲基碳原子或  $\alpha$ -季碳的羟基化, 引发 BPA 的氧化碳骨架重排途径, 并脱水断键生成对羟基苯乙酮与对羟基苯甲酸, 40 d 内对 100 mg·L<sup>-1</sup> BPA 的降解率超过 95%<sup>[68]</sup>, 但由于 BPS 的两个酚环是通过硫原子桥连, 因此 BPS 不会通过氧化骨架重排途径被生物转化, 菌株 BP-7 对 BPS 几乎不转化, 其转化效率只有 2.8%<sup>[69]</sup>.

从巨型浮萍(*Spirodela polyrrhiza*)根际筛选出的菌株 *Sphingobium fuliginis* OMI 可完全降解 BPS, 并生成代谢产物——羟基-BPS 和 2,2'-二羟基-BPS<sup>[68]</sup>; 从芦苇(*Phragmites australis*)根际沉积物中分离的菌株 *Sphingobium fuliginis* TIK1 和 *Sphingobium* sp. IT4 在培养 24 h 后可将 0.5 mmol·L<sup>-1</sup> 的 BPS 完全降解<sup>[69,71]</sup>. 其中菌株 OMI<sup>[68]</sup> 和菌株 TIK1<sup>[69]</sup> 是通过酚环羟基化和间位裂解途径降解 BPS, 菌株 IT4<sup>[71]</sup> 是通过原位羟基取代的途径降解 BPS, 其主要降解产物为对苯醌(图 2). Choi 等探究了 BPA、BPS 和 BPAF 在森林土壤和有机农田土壤中的生物降解机制, 并阐明 BPS 主要是通过酚环羟基化和邻位裂解途径发生降解(图 2)<sup>[15]</sup>.

Wang 等从黄浦江沉积物中分离出两株具有 BPS 转化能力的菌株 *Terrimonas pekingensis* WDS 和 *Pseudomonas* sp. HDS, 在培养 10 d 后两株菌(OD600 ≤ 0.1)对 10 mg·L<sup>-1</sup> 的 BPS 的转化效率分别为 8.0% 和 15.6%; 同时还驯化出具有转化 BPS 能力的富集菌液 DS, 该富集液在 10 d 内对 50 mg·L<sup>-1</sup> 的 BPS 的转化效率高达 99%<sup>[57]</sup>. 由此可见与纯培养菌株相比, 菌群对 BPS 的转化具有更大潜力. 大量的研究结果都表明菌群在有机污染物转化方面所表现出的效率显著优于单菌, 这主要是由于与单一物种相比, 菌群包含更多的代谢途径, 具备更高广泛的碳氢化合物代谢范围<sup>[74]</sup>.

近期的研究指出, 活性污泥中的微生物也具有降解 BPS 的能力. Zhao 的研究发现, 分离自活性污泥的菌株 *Sphingomonas* sp. TTNP3<sup>[72]</sup> 在 pH 为 7 培养温度 30 ℃ 条件下, 可在 36 h 内去除 40 mg·L<sup>-1</sup> 的 BPS<sup>[73]</sup>. Kovačič 等通过研究 BPS 在活性污泥生物废水处理过程中的生物降解动力学发现 BPS 易降解且不会在生物固体或废水中积累, 初始浓度为 0.1 mg·L<sup>-1</sup> 的 BPS 降解半衰期小于 4.3 d, 降解效率随着 BPS 初始浓度的增加而降低<sup>[75]</sup>. 通过鉴定 BPS 转化过程中的代谢产物提出了 BPS 新的生物转化途径, 包括羟基化、甲基化、硫化、BPS 部分偶联和 C—S 键断裂(图 2)<sup>[75]</sup>. 但是对于此活性污泥生物废水处理体系中 BPS 降解菌的物种及其作用机制还需进一步探究.

2.2.2 BPAF 的微生物转化途径

由于 BPAF 具有含氟化合物的特殊性质, 其生物转化难度比 BPA 要大得多. 目前关于 BPAF 生物转化途径和产物的研究极其有限. Choi 等探究了 BPAF 在森林土壤和有机农田土壤中的生物转化途径, 推测出 BPAF 通过酚环羟基化和间位裂解或邻位裂解途径生成 8 种转化产物(图 3)<sup>[15]</sup>.

以上研究表明, 在 BPA、BPS 和 BPAF 的转化过程中均检测到酚环羟基化-间位裂解反应产物, 表明酚环羟基化-间位裂解途径对双酚类物质的降解具有普适性, 不受连接两个酚环的化学结构和基团影响.



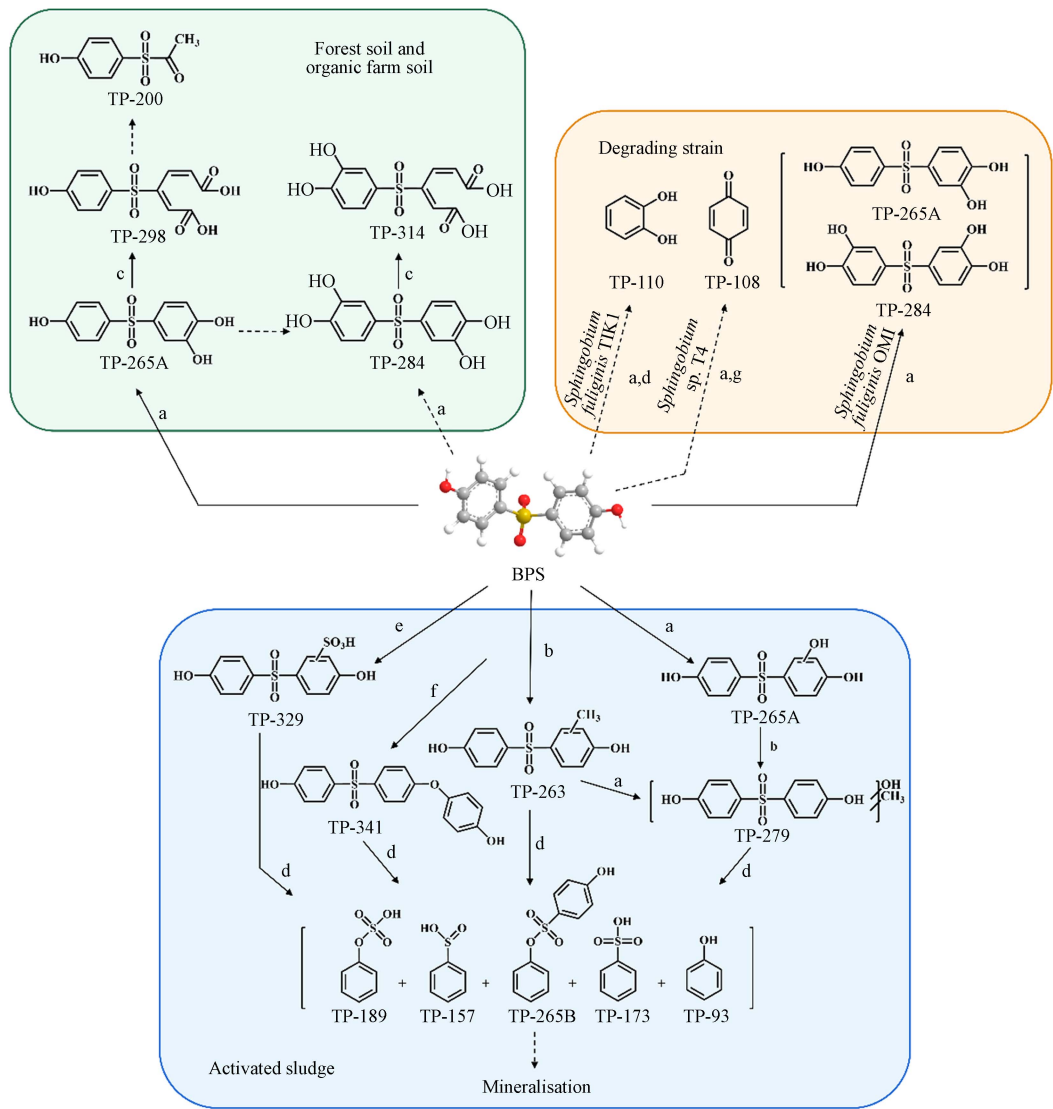


图 2 BPS 在不同体系中的生物降解途径  
(a. 羟基化, b. 甲基化, c. 邻位裂解, d. 间位裂解, e. 硫化, f. BPS 部分偶联, g. 本位取代, 虚线箭头: 未识别途径)<sup>[15,64,68,70-71,75]</sup>  
**Fig.2** The proposed biodegradation pathway of BPS in different systems  
(a. hydroxylation, b. methylation, c. ortho-cleavage, d. meta-cleavage, e. sulphation, f. the coupling of smaller BPS moieties, g. ipso-substitution, dashed arrows: not identified)<sup>[15,64,68,70-71,75]</sup>

2.2.3 其他手段协同微生物转化 BPS 和 BPAF

由于 BPS 的生物利用度较低,一些研究尝试改良方法以提高 BPS 的生物降解效率. Huang 等研究发现在活性污泥生物反应器中 50 mg·L<sup>-1</sup>BPS 的完全去除需要 8 d,但在向反应体系中加入 50 mg·L<sup>-1</sup> 的腐殖酸之后,该反应器的去除效率有所提高,完全转化的时间缩短至 6 d<sup>[76]</sup>; Zhou 等也发现 BPAF 在太湖水体中不降解,但在添加腐殖酸的条件下其半衰期为 71 d<sup>[53]</sup>,这是由于腐殖酸具有类似表面活性剂的胶束微观结构,可能会提高微生物对 BPS 和 BPAF 的生物可利用度<sup>[77]</sup>;同时,腐殖酸作为有机质含量复杂的碳源,可以通过共代谢加速这类物质的去除.此外, Wirasnita 等发现添加活性炭的人工湿地可以在 8 周内去除 98% 的 BPS<sup>[78]</sup>,去除效率显著高于普通人工湿地,这主要是因为活性炭可以吸附 BPS,使其被附着在活性炭内部的菌群高效利用<sup>[78]</sup>.

Beck 等发现白腐真菌(*Trametes versicolor*)分泌的漆酶对于 BPA 有良好的生物降解特性,但是无法降解 BPS<sup>[79]</sup>. Zdarta 等将该漆酶固定在海绵蛋白支架上,25 h 内可对初始浓度 2 mg·L<sup>-1</sup> 的 BPS 实现 47% 的生物转化<sup>[14]</sup>.同时固定化漆酶表现出良好的可重复利用性和存储稳定性,在存储 50 d 后仍可保持其 80% 以上的初始活性,漆酶的固定化提高了其对 BPS 的催化降解作用.类似的, Solé 等发现将微藻固定在海藻酸盐上可在 10 d 内去除高达 80% 初始浓度为 10 mg·L<sup>-1</sup> 的 BPAF<sup>[80]</sup>.由此可见,固定化微

生物技术可以有效提高难降解双酚类化合物的生物降解效率,很可能成为双酚类化合物污染环境修复的重要手段,其具体应用与实践还有待进一步探究。

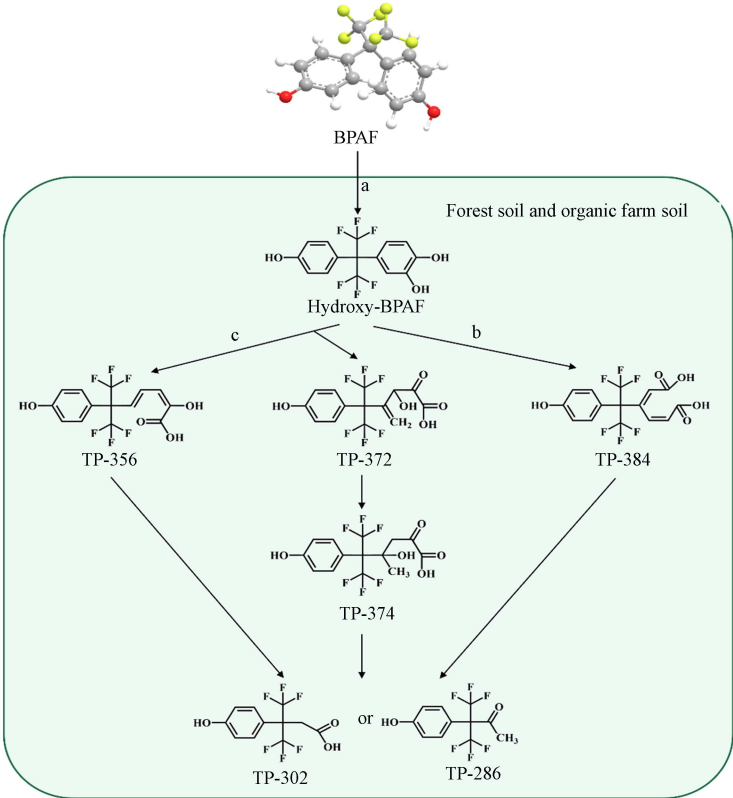


图 3 BPAF 在森林和农田土壤中的转化途径  
(a. 羟基化, b. 邻位裂解, c. 间位裂解)<sup>[15]</sup>

Fig.3 The typical transformation pathway of BPAF in forest and organic farm soil  
(a. hydroxylation, b. ortho-cleavage, c. meta-cleavage)<sup>[15]</sup>

此外,一些通过外加条件驱动的 BPS 转化机制近年来也被报道. Hou 等结合稳定同位素辅助代谢组学(SIAM)和稳定同位素探针(<sup>13</sup>C-DNA -SIP)技术探究了电化学活性生物膜(EABs)对 BPS 的转化机制<sup>[81]</sup>. 该研究检测到 6 个通过水解、氧化、烷基化或酚环裂解反应生成的<sup>13</sup>C 完全标记的转化产物<sup>[81]</sup>. 与生物转化途径不同,水解和氧化分别是 BPS 的生物电化学转化过程的初始和关键途径,这是由电活性微生物和 BPS 同化物协同完成的<sup>[81]</sup>.

3 总结与展望(Conclusions and outlooks)

双酚类物质对环境安全和人体健康构成的威胁已经引发了广泛的关注,微生物的转化被认为是控制双酚类物质释放到环境中的有效途径之一. 然而,目前的相关研究主要集中在 BPA 降解菌的筛选及其降解机制的探究,而对于生物难利用的 BPA 替代物 BPS 和 BPAF 的研究,不论是具有转化能力的微生物资源的开发,或是相关的微生物转化途径及代谢产物的分析都十分有限,因此后续关于 BPS 和 BPAF 生物转化研究的方向和重点可以从以下角度出发(图 4).

3.1 BPS 和 BPAF 降解过程中微生物互作机制的研究

目前,对于土壤、沉积物以及污水处理厂活性污泥等对 BPS 和 BPAF 有良好转化效果体系的研究,仅停留在转化能力和效率的评估,未深入探究其生物转化机制以及菌群中不同微生物在转化过程中的贡献. 现有的研究局限于极少数的纯培养菌株对 BPS 转化机制,而 BPS 降解过程中微生物群落之间协同作用机制尚不明确, BPAF 降解过程中生物转化机制的研究亦尚未开展. 今后的研究可以利用稳定性同位素核酸探针(DNA-SIP)等技术甄别菌群中直接参与污染物转化的关键物种,并结合分子生态网络构建等生物信息学技术,进一步揭示 BPS 和 BPAF 转化过程中微生物的互作机制。

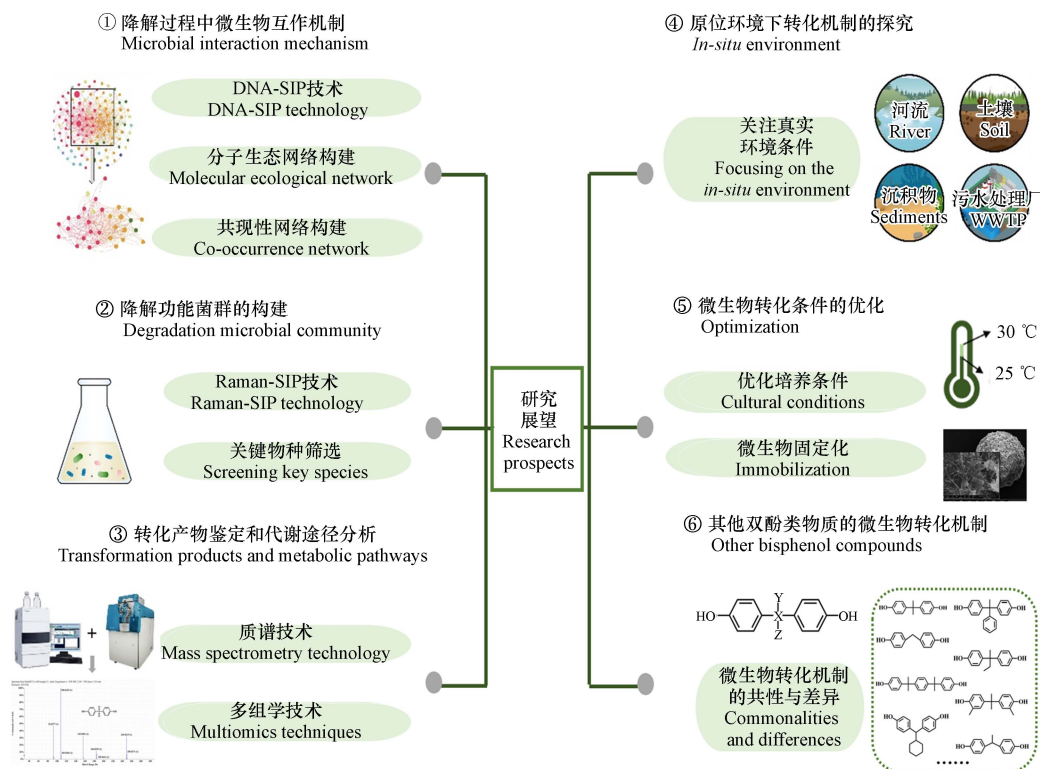


图 4 关于 BPS 和 BPAF 生物转化研究的展望

Fig.4 Perspectives on BPS and BPAF biotransformation research

### 3.2 BPS 和 BPAF 降解功能菌群的构建

目前尚缺乏 BPS, 特别是 BPAF 降解菌的种质资源, 仅有极少数具有 BPS 降解能力的纯培养菌株, 如鞘脂菌属菌株 *Sphingobium fuliginis* OMI、*Sphingobium fuliginis* TIK1、*Sphingobium* sp. IT4 和鞘氨醇单胞菌属菌株 *Sphingomonas* sp. TTNP3 等<sup>[68-69]</sup>, 未见 BPS 降解菌群和 BPAF 降解菌株或菌群的报道, 这些种质资源对于 BPS 和 BPAF 生物去除的研究至关重要. 菌群构建在原油<sup>[74]</sup>、抗生素<sup>[82]</sup>、有机染料<sup>[83]</sup>、废水<sup>[84]</sup>、纤维素<sup>[85]</sup>和海洋有机污染物<sup>[86]</sup>的微生物降解中已有应用, 而在双酚类物质生物转化中的应用尚未开展. 由于参与污染物转化的功能菌采用传统培养技术很难被分离筛选, 未来研究中可以应用新型微生物筛分技术, 如基于拉曼光谱的单细胞分选技术(Raman-SIP)等解决传统纯培养的局限性, 该技术是一种强大的功能生物细胞探查方法, 可以在单细胞水平上实现对降解微生物的原位识别和分离, 进而可以用于构建具有 BPS 和 BPAF 高效降解能力的菌群, 为双酚类物质污染环境的修复提供种质资源.

### 3.3 BPS 和 BPAF 转化产物的鉴定和转化途径的分析

目前关于 BPS 和 BPAF 的代谢途径的研究十分有限. 虽然已经对少数纯菌或环境介质中的 BPS 和 BPAF 转化途径进行了探究, 但是已鉴定出的转化产物的种类极其有限, 且各途径是由哪些微生物介导, 以及在整个菌群的作用下 BPS 和 BPAF 的完整转化路径尚不清楚. 尚未深入探究不同环境体系中可能存在的不同降解途径, 及不同微生物在 BPS 和 BPAF 降解过程中的贡献, 同时, 对 BPS 和 BPAF 降解产生的下游产物引发的环境效应及其进一步转化机制的研究也存在空白. 因此今后的研究可以考虑将化学定量方法(如 HPLC-QTOF-MS 法)、标记技术(如 DNA-SIP 技术)和组学技术(如高通量测序技术)相结合, 通过同位素示踪溯源结合组学数据分析以获得准确的降解产物和降解途径, 这将为 BPS 和 BPAF 生物转化机理的全面阐明提供科学依据.

### 3.4 原位环境下 BPS 和 BPAF 转化机制的探究

目前的研究主要是通过高浓度 BPS 长期驯化获得 BPS 降解菌群, 并通过传统分离纯化技术获得纯培养菌株. 然而, 微生物群落结构在长期驯化的过程中向着 BPS 降解菌优势化的方向演化, 与真实环境中的原位微生物群落存在差异; 同时 BPS 的环境浓度普遍低于驯化过程中 BPS 的投加量, 因此使

用高浓度污染物长期驯化的方法仅局限于纯菌转化 BPS 机制的研究, 无法反映真实环境中的降解过程. 对于 BPAF 降解菌株的纯化分离以及原位环境下 BPAF 降解机制的研究更是尚未开展. 因此今后的研究更应关注真实环境条件下 BPS 和 BPAF 的降解机制, 以期为污染源追踪和污染物在降解菌的种内、种间转化机制分析提供依据. 这有助于人们深入理解真实环境中 BPS 和 BPAF 的迁移转化过程, 并对污水和土壤等实际环境中 BPS 和 BPAF 的去除具有指导意义.

### 3.5 微生物转化 BPS 和 BPAF 条件的优化

降解菌在有机废水处理的应用中对复杂环境介质耐受差、难以定殖, 且无法重复利用, 污水处理厂等体系无法完全满足降解菌的最适生长条件. 而关于 BPS 降解菌最适生长条件的研究十分有限, 且环境因素对降解效率的影响尚不明确, 因此无法最大化发挥体系中降解菌的降解潜能. 今后的研究可以考虑优化 pH、温度、底物投加量和外加碳、氮源等培养条件以提高微生物对 BPS 和 BPAF 的转化效率. 研究表明固定化微生物具有耐冲击负荷高、菌体不易流失、可以重复使用和产物易分离等优点, 今后的研究也可以考虑利用微生物固定化手段, 通过将功能菌群固定于载体上以克服悬浮系功能菌的缺陷, 同时提高降解菌的降解效率.

### 3.6 BPA 其他代替物微生物转化机制的关注

双酚类物质是一类通过桥碳或其他化学结构将两个酚环连接在一起的化合物, 具有相同的结构通式, 由于其化学结构存在差异, 在环境中具有转化潜力的微生物物种不甚相同, 微生物转化途径也可能有所不同. 除 BPS 和 BPAF 之外, 还有 10 余种 BPA 的替代物, 它们的生物转化机制是否存在差异同样值得关注, 这有助于系统性阐明双酚类物质的生物转化途径, 以及修复双酚类化合物引起的环境污染.

## 参考文献 (References)

- [1] VANDENBERG L N, HAUSER R, MARCUS M, et al. Human exposure to bisphenol A (BPA)[J]. *Reproductive Toxicology*, 2007, 24(2): 139-177.
- [2] MA Y, LIU H H, WU J X, et al. The adverse health effects of bisphenol A and related toxicity mechanisms[J]. *Environmental Research*, 2019, 176: 108575.
- [3] GEENS T, AERTS D, BERTHOT C, et al. A review of dietary and non-dietary exposure to bisphenol-A[J]. *Food and Chemical Toxicology*, 2012, 50(10): 3725-3740.
- [4] PINNEY S E, MESAROS C A, SNYDER N W, et al. Second trimester amniotic fluid bisphenol A concentration is associated with decreased birth weight in term infants[J]. *Reproductive Toxicology*, 2017, 67: 1-9.
- [5] MARTÍN J, SANTOS J L, APARICIO I, et al. Analytical method for biomonitoring of endocrine-disrupting compounds (bisphenol A, parabens, perfluoroalkyl compounds and a brominated flame retardant) in human hair by liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2016, 945: 95-101.
- [6] MENDONCA K, HAUSER R, CALAFAT A M, et al. Bisphenol A concentrations in maternal breast milk and infant urine[J]. *International Archives of Occupational and Environmental Health*, 2014, 87(1): 13-20.
- [7] FANG Z, GAO Y R, WU X L, et al. A critical review on remediation of bisphenol S (BPS) contaminated water: Efficacy and mechanisms[J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2020, 50(5): 476-522.
- [8] NIU L J, ZHANG S Q, WANG S Q, et al. Overlooked environmental risks deriving from aqueous transformation of bisphenol alternatives: Integration of chemical and toxicological insights[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 427: 128208.
- [9] MATSUSHIMA A, LIU X H, OKADA H, et al. Bisphenol AF is a full agonist for the estrogen receptor ERalpha but a highly specific antagonist for ERbeta[J]. *Environmental Health Perspectives*, 2010, 118(9): 1267-1272.
- [10] 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.
- [11] ZHOU L J, ZHANG B B, ZHAO Y G, et al. Occurrence, spatiotemporal distribution, and ecological risks of steroids in a large shallow Chinese Lake, Lake Taihu[J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 557/558: 68-79.
- [12] 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.
- [13] ROCHESTER J R, BOLDEN A L. Bisphenol S and F: A systematic review and comparison of the hormonal activity of bisphenol A substitutes[J]. *Environmental Health Perspectives*, 2015, 123(7): 643-650.
- [14] ZDARTA J, ANTECKA K, FRANKOWSKI R, et al. The effect of operational parameters on the biodegradation of bisphenols by *Trametes versicolor* laccase immobilized on *Hippospongia communis* spongin scaffolds[J]. *Science of the Total Environment*, 2018,



615: 784-795.

- [15] CHOI Y J, LEE L S. Aerobic soil biodegradation of bisphenol (BPA) alternatives bisphenol S and bisphenol AF compared to BPA[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(23): 13698-13704.
- [16] DANZL E, SEI K, SODA S, et al. Biodegradation of bisphenol A, bisphenol F and bisphenol S in seawater[J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2009, 6(4): 1472-1484.
- [17] SAKAI K, YAMANAKA H, MORIYOSHI K, et al. Biodegradation of bisphenol A and related compounds by *Sphingomonas* sp. strain BP-7 isolated from seawater[J]. *Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry*, 2007, 71(1): 51-57.
- [18] 蔡蕊, 王文姬, 许航, 等. 四溴双酚 A 在土壤中的降解转化及残留研究进展 [J]. *环境化学*, 2021, 40(1): 102-110.  
CAI R, WANG W J, XU H, et al. Degradation, transformation, and residue formation of tetrabromobisphenol A (TBBPA) in soil: A review[J]. *Environmental Chemistry*, 2021, 40(1): 102-110 (in Chinese).
- [19] de MORAIS FARIAS J, KREPSKY N. Bacterial degradation of bisphenol analogues: An overview[J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2022, 29(51): 76543-76564.
- [20] 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.
- [21] WU L H, ZHANG X M, WANG F, et al. Occurrence of bisphenol S in the environment and implications for human exposure: A short review[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 615: 87-98.
- [22] CHOI Y J, LEE L S. Partitioning behavior of bisphenol alternatives BPS and BPAF compared to BPA[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(7): 3725-3732.
- [23] LIAO C Y, KANNAN K. A survey of alkylphenols, bisphenols, and triclosan in personal care products from China and the United States[J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2014, 67(1): 50-59.
- [24] 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.
- [25] 张超. 青春期双酚 AF 暴露对初中生抑郁症状和小鼠神经行为的影响及机制研究 [D]. 合肥: 安徽医科大学, 2022.  
ZHANG C. Effects and mechanisms of adolescent bisphenol AF exposure on depressive symptoms in junior high school students and neurobehavior in mice[D]. Hefei: Anhui Medical University, 2022 (in Chinese).
- [26] SONG S J, RUAN T, WANG T, et al. Distribution and preliminary exposure assessment of bisphenol AF (BPAF) in various environmental matrices around a manufacturing plant in China[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(24): 13136-13143.
- [27] XUE J C, KANNAN K. Mass flows and removal of eight bisphenol analogs, bisphenol A diglycidyl ether and its derivatives in two wastewater treatment plants in New York State, USA[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 648: 442-449.
- [28] RUSSO G, BARBATO F, GRUMETTO L. Monitoring of bisphenol A and bisphenol S in thermal paper receipts from the Italian market and estimated transdermal human intake: A pilot study[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 599/600: 68-75.
- [29] LIAO C Y, LIU F, MOON H B, et al. Bisphenol analogues in sediments from industrialized areas in the United States, Japan, and Korea: Spatial and temporal distributions[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(21): 11558-11565.
- [30] LIAO C Y, LIU F, GUO Y, et al. Occurrence of eight bisphenol analogues in indoor dust from the United States and several Asian countries: Implications for human exposure[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(16): 9138-9145.
- [31] YU X H, XUE J C, YAO H, et al. Occurrence and estrogenic potency of eight bisphenol analogs in sewage sludge from the U. S. EPA targeted national sewage sludge survey[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 299: 733-739.
- [32] SHIMABUKU I, CHEN D, WU Y, et al. Occurrence and risk assessment of organophosphate esters and bisphenols in San Francisco Bay, California, USA[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 813: 152287.
- [33] CHIRIAC F L, PIRVU F, PAUN I. Investigation of endocrine disruptor pollutants and their metabolites along the Romanian Black Sea Coast: Occurrence, distribution and risk assessment[J]. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 2021, 86: 103673.
- [34] 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 and Environmental Safety*, 2015, 122: 565-572.
- [35] ZHAO X, QIU W H, ZHENG Y, et al. Occurrence, distribution, bioaccumulation, and ecological risk of bisphenol analogues, parabens and their metabolites in the Pearl River Estuary, South China[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2019, 180: 43-52.
- [36] WAN Y J, XIA W, YANG S Y, et al. Spatial distribution of bisphenol S in surface water and human serum from Yangtze River watershed, China: Implications for exposure through drinking water[J]. *Chemosphere*, 2018, 199: 595-602.
- [37] 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.
- [38] WANG L, YING G G, ZHAO J L, et al. Assessing estrogenic activity in surface water and sediment of the Liao River system in northeast China using combined chemical and biological tools[J]. *Environmental Pollution*, 2011, 159(1): 148-156.
- [39] 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.

- [40] YANG X D, ZHOU Q H, WANG Q W, et al. Congener-specific uptake and accumulation of bisphenols in edible plants: Binding to prediction of bioaccumulation by attention mechanism multi-layer perceptron machine learning model[J]. *Environmental Pollution*, 2023, 337: 122552.
- [41] ŠAUER P, ŠVECOVÁ H, GRABICOVÁ K, et al. Bisphenols emerging in Norwegian and Czech aquatic environments show transthyretin binding potency and other less-studied endocrine-disrupting activities[J]. *The Science of the Total Environment*, 2021, 751: 141801.
- [42] WEI D L, YUAN K J, AI F X, et al. Occurrence, spatial distributions, and temporal trends of bisphenol analogues in an E-waste dismantling area: Implications for risk assessment[J]. *Science of the Total Environment*, 2023, 867: 161498.
- [43] 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.
- [44] QIAN Y G, JIA X F, DING T D, et al. Occurrence and removal of bisphenol analogues in wastewater treatment plants and activated sludge bioreactor[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 758: 143606.
- [45] 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.
- [46] ČESEN M, LENARČIČ K, MISLEJ V, et al. The occurrence and source identification of bisphenol compounds in wastewaters[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 616/617: 744-752.
- [47] SONG S J, SONG M Y, ZENG L Z, et al. Occurrence and profiles of bisphenol analogues in municipal sewage sludge in China[J]. *Environmental Pollution*, 2014, 186: 14-19.
- [48] LEE S, LIAO C Y, SONG G J, et al. Emission of bisphenol analogues including bisphenol A and bisphenol F from wastewater treatment plants in Korea[J]. *Chemosphere*, 2015, 119: 1000-1006.
- [49] ALBOUY M, DECEUNINCK Y, MIGEOT V, et al. Characterization of pregnant women exposure to halogenated parabens and bisphenols through water consumption[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, 448: 130945.
- [50] RUSSO G, LANERI S, Di LORENZO R, et al. Monitoring of pollutants content in bottled and tap drinking water in Italy[J]. *Molecules*, 2022, 27(13): 3990.
- [51] WANG W, ABUALNAJA K O, ASIMAKOPOULOS A G, et al. A comparative assessment of human exposure to tetrabromobisphenol A and eight bisphenols including bisphenol A via indoor dust ingestion in twelve countries[J]. *Environment International*, 2015, 83: 183-191.
- [52] XU Z Y, TIAN L, LIU L, et al. Food thermal labels are a source of dietary exposure to bisphenol S and other color developers[J]. *Environmental Science & Technology*, 2023, 57(12): 4984-4991.
- [53] ZHOU N, LIU Y H, CAO S Q, et al. Biodegradation of bisphenol compounds in the surface water of Taihu Lake and the effect of humic acids[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 723: 138164.
- [54] FANG Z, HU Y Y, WU X S, et al. A novel magnesium ascorbyl phosphate graphene-based monolith and its superior adsorption capability for bisphenol A[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 334: 948-956.
- [55] FANG Z, HU Y Y, ZHANG W W, et al. Shell-free three-dimensional graphene-based monoliths for the aqueous adsorption of organic pollutants[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 316: 24-32.
- [56] LI L Y, XU D H, PEI Z G. Kinetics and thermodynamics studies for bisphenol S adsorption on reduced graphene oxide[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(65): 60145-60151.
- [57] WANG Q, LU X H, CAO Y, et al. Degradation of Bisphenol S by heat activated persulfate: Kinetics study, transformation pathways and influences of co-existing chemicals[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 328: 236-245.
- [58] FRANKOWSKI R, PŁATKIEWICZ J, STANISZ E, et al. Biodegradation and photo-Fenton degradation of bisphenol A, bisphenol S and fluconazole in water[J]. *Environmental Pollution*, 2021, 289: 117947.
- [59] LIU Y X, ZHANG X, WU F. Photodegradation of bisphenol AF in montmorillonite dispersions: Kinetics and mechanism study[J]. *Applied Clay Science*, 2010, 49(3): 182-186.
- [60] YANG T, WANG L, LIU Y L, et al. Comparative study on ferrate oxidation of BPS and BPAF: Kinetics, reaction mechanism, and the improvement on their biodegradability[J]. *Water Research*, 2019, 148: 115-125.
- [61] JIA J L, LIU D M, WANG Q, et al. Comparative study on bisphenols oxidation via TiO<sub>2</sub> photocatalytic activation of peroxymonosulfate: Effectiveness, mechanism and pathways[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 424: 127434.
- [62] IKE M, CHEN M Y, DANZL E, et al. Biodegradation of a variety of bisphenols under aerobic and anaerobic conditions[J]. *Water Science and Technology: a Journal of the International Association on Water Pollution Research*, 2006, 53(6): 153-159.
- [63] FRANKOWSKI R, ZGOŁA-GRZEŚKOWIAK A, SMULEK W, et al. Removal of bisphenol A and its potential substitutes by biodegradation[J]. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 2020, 191(3): 1100-1110.
- [64] WANG X W, CHEN J Q, JI R, et al. Degradation of bisphenol S by a bacterial consortium enriched from river sediments[J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2019, 103(4): 630-635.

- [65] CAO S Q, WANG S F, ZHAO Y Y, et al. Fate of bisphenol S (BPS) and characterization of non-extractable residues in soil: Insights into persistence of BPS[J]. *Environment International*, 2020, 143: 105908.
- [66] WANG H, LIU Z H, ZHANG J, et al. Insights into removal mechanisms of bisphenol A and its analogues in municipal wastewater treatment plants[J]. *The Science of the Total Environment*, 2019, 692: 107-116.
- [67] CHOI Y J, NIES L F, LEE L S. Persistence of three bisphenols and other trace organics of concern in anaerobic sludge under methanogenic conditions[J]. *Environmental Technology*, 2021, 42(9): 1373-1382.
- [68] OGATA Y, GODA S, TOYAMA T, et al. The 4-tert-butylphenol-utilizing bacterium *Sphingobium fuliginis* OMI can degrade bisphenols via phenolic ring hydroxylation and meta-cleavage pathway[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(2): 1017-1023.
- [69] TOYAMA T, OJIMA T, TANAKA Y, et al. Sustainable biodegradation of phenolic endocrine-disrupting chemicals by *Phragmites australis*-rhizosphere bacteria association[J]. *Water Science and Technology: a Journal of the International Association on Water Pollution Research*, 2013, 68(3): 522-529.
- [70] TOYAMA T, MOMOTANI N, OGATA Y, et al. Isolation and characterization of 4-tert-butylphenol-utilizing *Sphingobium fuliginis* strains from *Phragmites australis* rhizosphere sediment[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2010, 76(20): 6733-6740.
- [71] TOYAMA T, MURASHITA M, KOBAYASHI K, et al. Acceleration of nonylphenol and 4-tert-octylphenol degradation in sediment by *Phragmites australis* and associated rhizosphere bacteria[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(15): 6524-6530.
- [72] TANGHE T, DHOOGHE W, VERSTRAETE W. Isolation of a bacterial strain able to degrade branched nonylphenol[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1999, 65(2): 746-751.
- [73] 赵晓晴. 椰壳生物炭固定化 TTNP3 对水环境中双酚类化合物的去除 [D]. 南京: 南京大学, 2018.
- ZHAO X Q. The removal of bisphenol compounds in water environment by coconut shell biochar immobilized TTNP3[D]. Nanjing: Nanjing University, 2018 (in Chinese).
- [74] SANTISI S, CAPPELLO S, CATALFAMO M, et al. Biodegradation of crude oil by individual bacterial strains and a mixed bacterial consortium[J]. *Brazilian Journal of Microbiology*, 2015, 46(2): 377-387.
- [75] KOVAČIČ A, GYS C, GULIN M R, et al. Kinetics and biotransformation products of bisphenol F and S during aerobic degradation with activated sludge[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 404: 124079.
- [76] HUANG W C, JIA X F, LI J Y, et al. Dynamics of microbial community in the bioreactor for bisphenol S removal[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 662: 15-21.
- [77] LIM B R, DO S H, HONG S H. The impact of humic acid on the removal of bisphenol A by adsorption and ozonation[J]. *Desalination and Water Treatment*, 2015, 54(4/5): 1226-1232.
- [78] WIRASNITA R, MORI K, TOYAMA T. Effect of activated carbon on removal of four phenolic endocrine-disrupting compounds, bisphenol A, bisphenol F, bisphenol S, and 4-tert-butylphenol in constructed wetlands[J]. *Chemosphere*, 2018, 210: 717-725.
- [79] BECK S, BERRY E, DUKE S, et al. Characterization of *Trametes versicolor* laccase-catalyzed degradation of estrogenic pollutants: Substrate limitation and product identification[J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2018, 127: 146-159.
- [80] SOLÉ A, MATAMOROS V. Removal of endocrine disrupting compounds from wastewater by microalgae co-immobilized in alginate beads[J]. *Chemosphere*, 2016, 164: 516-523.
- [81] HOU R, GAN L, GUAN F Y, et al. Bioelectrochemically enhanced degradation of bisphenol S: Mechanistic insights from stable isotope-assisted investigations[J]. *iScience*, 2021, 24(1): 102014.
- [82] WU X L, GU Y C, WU X Y, et al. Construction of a tetracycline degrading bacterial consortium and its application evaluation in laboratory-scale soil remediation[J]. *Microorganisms*, 2020, 8(2): 292.
- [83] OOI J, LEE L Y, HIEW B Y Z, et al. Assessment of fish scales waste as a low cost and eco-friendly adsorbent for removal of an azo dye: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies[J]. *Bioresource Technology*, 2017, 245: 656-664.
- [84] DVOŘÁK P, NIKEL P I, DAMBORSKÝ J, et al. Bioremediation 3.0: Engineering pollutant-removing bacteria in the times of systemic biology[J]. *Biotechnology Advances*, 2017, 35(7): 845-866.
- [85] MNIF I, SAHNOUN R, ELLOUZ-CHAABOUNI S, et al. Application of bacterial biosurfactants for enhanced removal and biodegradation of diesel oil in soil using a newly isolated consortium[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2017, 109: 72-81.
- [86] SUBASHCHANDRABOSE S R, RAMAKRISHNAN B, MEGHARAJ M, et al. Consortia of cyanobacteria/microalgae and bacteria: Biotechnological potential[J]. *Biotechnology Advances*, 2011, 29(6): 896-907.