

沉积物不同组分对雌二醇(17 β -E2)吸附性能研究

李茹枫¹, 林建德^{1,2}, 冯成洪^{1*}, 邵 坚², 李艳霞¹, 刘静玲¹

(1.北京师范大学环境学院水沙科学教育部重点实验室, 北京 100875; 2.华北水利水电大学土木与交通工程学院, 郑州 450011)

摘要:以长江口不同理化性质沉积物为研究基质,以雌二醇为研究对象,探讨沉积物中有机质、铁锰氧化物及矿物组分对沉积物理化性质及雌二醇(17 β -E2)吸附的影响,对比分析不同 pH 值、盐度下不同组分沉积物对 17 β -E2 的吸附性能。结果表明:有机质、铁锰氧化物含量影响沉积物比表面积,17 β -E2 吸附同时发生在沉积物表面孔隙及层间;不同组分沉积物对 17 β -E2 的吸附量随时间呈线性快速增加趋势,直至吸附平衡;有机质迟滞沉积物对 17 β -E2 的吸附过程,铁锰氧化物的影响相对较小。整体上,17 β -E2 在沉积物上的吸附量随 pH 值增加而下降,随盐度增加而增加。

关键词:雌二醇;沉积物;有机质;铁锰氧化物;吸附

中图分类号:X522 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2015)05-0973-06 **doi:**10.11654/jaes.2015.05.021

Adsorption of 17 β -E2 on Different Components of Sediments

LI Ru-feng¹, LIN Jian-de^{1,2}, FENG Cheng-hong^{1*}, SHAO Jian², LI Yan-xia¹, LIU Jing-ling¹

(1.Key Laboratory for Water and Sediment Science of Ministry of Education, School of Environment, Beijing Normal University, Beijing 100875, China; 2.School of Civil and Traffic Engineering, North China University of Water Resource and Electric Power, Zhengzhou 450011, China)

Abstract: 17 β -E2 has recently become research focus because of its low concentrations, strong hazard and widespread distribution in the environment. However, its environmental behaviors are still unclear. The present study investigated the adsorption behaviors of 17 β -E2 on different composition of sediments (e.g., organic matter, iron and manganese oxides, and clay minerals) from the Yangtze Estuary. The effects of pH and salinity on the adsorption capacity of 17 β -E2 were also examined. The specific surface area of sediments was closely related to organic matter and iron and manganese oxides. Adsorption of 17 β -E2 simultaneously occurred on the surface and at the interlayer of the sediments. The adsorption capacity sharply increased with adsorption time until adsorption equilibrium. The adsorption isotherms were fitted well with different adsorption equilibrium models. Organic matter delayed the adsorption process, while iron and manganese oxides exhibited little impact on the adsorption. Overall, the adsorption capacity of 17 β -E2 on the sediments decreased with pH rise, but increased with salinity elevation.

Keywords: 17 β -E2; sediment; organic matter; iron and manganese oxides; adsorption

环境中类固醇雌激素的来源主要是污水处理厂污水及畜禽养殖畜禽粪尿,尤其后者贡献了环境中90%的类固醇雌激素^[1]。现代化大规模畜禽养殖业主要通过激素类药物、饲料添加剂的大量使用,以及畜禽动物的生理分泌排泄向环境输送雌激素^[2]。作为环

境中比较常见的一种天然类固醇雌激素,雌二醇(17 β -E2)仅 ng·L⁻¹ 量级就能够使雄鱼出现雌性化,其所产生的干扰作用是人工化学品的 1 万~10 万倍,即使 17 β -E2 的分解产物 17 α -E2、雌酮(E1)、雌三醇(E3)也都具有一定的雌激素效应^[3]。17 β -E2 因其环境浓度低、污染危害性强、分布广泛而逐渐成为当今水体微污染防治研究的焦点。

近年来,针对 17 β -E2 的研究重点依然是其测定分析技术建立及其在河流水体、沉积物中的多相分布特征^[4-5]。通常,吸附、沉积等是 17 β -E2 在水体中迁移的主要过程,也是影响其生物毒性的重要方式。已有

收稿日期:2015-02-02

基金项目:北京市高等学校青年英才计划项目(YETP0235);国家水体污染控制与治理科技重大专项(水专项)(2011ZX07209-006)

作者简介:李茹枫(1991—),女,河南周口人,在读硕士研究生,主要从事水体微污染控制技术研究。E-mail: liruifenghlc@163.com

* 通信作者:冯成洪 E-mail: fengchenghong@bnu.edu.cn

研究者探讨 17 β -E2 在不同介质材料上的吸附行为及影响因素^[6],但对于天然河口区沉积物,尤其是沉积物中不同组分对其在沉积物中沉积的影响尚缺少相关研究。因此,本研究以长江口不同理化性质沉积物为主要研究对象,探讨其不同组分对 17 β -E2 的吸附性能及机理,旨在为进一步认识养殖污水中 17 β -E2 迁移转化特征提供依据。

1 材料与方法

1.1 沉积物样品采集及理化性质表征

选取长江口不同区域表层沉积物并标记为 S1(岸边)、S2(河流混合区)、S3(海域),采样时间为 2011 年 8 月。去除沉积物中碎石、草根等杂物后,放置于阴凉处自然风干,研磨过 60 目筛,密封储存待用。沉积物主要参数如表 1 所示。

1.2 吸附剂的优化处理

去除有机质:称取 100 g 三种沉积物样品,放于铝箔纸上,在马弗炉中 375 $^{\circ}\text{C}$ 有氧煅烧 24 h(敞开门升温煅烧)后,分别标记为 SD1、SD2、SD3。

去除氧化铁与氧化锰:称取 60 g SD1、SD2、SD3 分批放入 50 mL 塑料离心管中,加入 30 mL 0.1 mol $\cdot$ L $^{-1}$ 盐酸羟胺和 0.1 mol $\cdot$ L $^{-1}$ 硝酸混合溶液,放入振荡箱内振荡 30 min;去除上清液、蒸馏水清洗后分别标记为 SDK1、SDK2、SDK3。

去除铁锰氧化物:再分别加入 60 mL 0.2 mol $\cdot$ L $^{-1}$ 草酸铵 (NH_4) $_2$ C $_2$ O $_4$ 和草酸 H $_2$ C $_2$ O $_4$ 混合缓冲溶液 (pH3.0),混匀后放入振荡箱内振荡 30 min,取出后 2500 r $\cdot$ min $^{-1}$ 离心处理,去除上清液后用蒸馏水清洗离心,重复 5 次,烘干后研磨过 60 目筛,得到 SDKA1、SDKA2、SDKA3 吸附剂。

1.3 试剂和仪器

雌二醇标准品(英国 Alfa Aesar 公司,色谱纯),甲醇(美国 J.T.Baker 公司,色谱纯),丙酮、氯化钠(北京化工厂,分析纯),氯化钙、氢氧化钠、草酸铵(西陇化工厂有限公司,分析纯),碳酸氢钠、溴化钠(国药集团化学试剂有限公司,分析纯)等试剂。

液质联用仪(API3200, AB SCIEX 质谱系统公

司),液相色谱仪(UltiMate 3000, 美国 Dionex 公司),Acquity UPLC BEHC18 色谱柱(100 mm $\times$ 2.1 mm, 1.7 μm , 美国 Waters 公司),数控超声波清洗器(KQ-300DE 型, 昆山市超声仪器有限公司),恒温振荡器(SHZ-82A 型, 昆山市超声仪器有限公司),低速离心机(TDL-5-A, 上海安亭科学仪器厂),X'Pert PRO MPD 型 X 射线衍射仪(PANalytical 公司, 荷兰),总有机碳分析仪(Shimadzu 公司, 日本),pH 计(Sartorius 公司, 德国)等仪器。

1.4 仪器分析条件

DionexUltiMate 3000 液相色谱分析条件:Acquity UPLC BEHC18 色谱柱;流动相乙腈-0.1%乙酸水溶液;柱温 40 $^{\circ}\text{C}$;流速 0.2 mL $\cdot$ min $^{-1}$;进样量 10 μL 。

API3000 液相色谱质谱联用仪质谱条件:热离子喷雾离子源(TIS),离子源喷射电压 4.0 kV;DP 电压 73 V;雾化气(N_2)8 L $\cdot$ min $^{-1}$ (gas 1),6 L $\cdot$ min $^{-1}$ (gas 2)。选择正离子扫描方式,用全扫描一级质谱及选择离子二级扫描质谱等方式进行测定(母离子 271.1 $m\cdot z^{-1}$;定性离子 183 $m\cdot z^{-1}$;定量离子 145 $m\cdot z^{-1}$)。

1.5 吸附实验

吸附动力学实验:分别称取 0.05 g S1、SD1、SD-KA1、SDKA2、SDKA3 加入 500 mL 锥形瓶中,再加入 200 mL 17 β -E2 水溶液,分别在吸附开始后的 5、15、30、45、60、90、120 min 取 2 mL 上清液放入 5 mL 玻璃离心管中,2500 r $\cdot$ min $^{-1}$ 离心 10 min,用玻璃注射器抽取离心管中上清液,经 0.22 μm 有机滤膜过滤至 2 mL 棕色进样瓶中待测。

等温吸附实验:分别向装有 0.05 g S1、SD1、SD-KA1、SDKA2、SDKA3 吸附剂的试管中加入 50 mL 浓度为 0.1、0.2、0.4、0.6、0.8、1.0、1.2 mg $\cdot$ L $^{-1}$ 的 17 β -E2 溶液,放入恒温振荡箱中在 25 $^{\circ}\text{C}$ 下,35 r $\cdot$ min $^{-1}$ 振荡 24 h。

pH 影响:利用 HCl 和 NaOH 稀溶液来调节上述混合液 pH 值为 4、6、9、10,进行与上述步骤同样的吸附试验,探讨 pH 影响。

盐度影响:采用表 2 配方分别配制盐度为 0.2‰、10‰、35‰ 的 17 β -E2 溶液,进行与上述步骤同样的

表 1 长江口典型点位沉积物主要理化参数

Table 1 Major physic-chemical properties of sediments from typical sites in Yangtze Estuary

编号 Number	位置 Location	粘土 Clay/%	粉砂 Silt/%	砂 Sand/%	总有机碳 TOC/%
S1	岸边 Nearshore	5.15	82.57	12.28	1.02
S2	河流混合区 Mixing area	23.28	76.10	0.61	0.64
S3	海域 Sea	0	7.68	92.32	0.19

表 2 人工海水盐度配制表

盐 Salt	盐度 Salinity		
	0.2‰	10‰	35‰
NaCl/g	0.156 8	7.837 4	27.430 9
MgCl ₂ /g	0.014 5	0.723 2	2.531 3
MgSO ₄ /g	0.019 5	0.976 8	3.418 8
CaCl ₂ /g	0.004 3	0.214 3	0.75
NaHCO ₃ /g	0.001 2	0.597	2.09
NaBr/g	0.000 5	0.024 5	0.085 9

吸附试验。

2 结果与讨论

2.1 沉积物及其组分在吸附前后理化性质变化特征

由表 1 可知,粉砂、粘土、砂含量分别在 S1、S2、S3 中相对最高,且近岸样品 S1 中的总有机碳含量最高。同时,本研究还对三种不同组分沉积物的比表面积进行测定,结果如表 3 所示。三种沉积物比表面积大小依次为 S2>S1>S3,此顺序与沉积物粘土含量分布完全一致。

表 3 三种沉积物经不同处理后比表面积变化特征(m²·g⁻¹)
Table 3 BET values of sediments treated with different procedures

编号 Number	S	SD	SDK	SDKA
1	21.74	21.63	16.49	21.13
2	22.40	22.34	17.98	23.85
3	6.72	4.11	4.51	5.89

本研究通过分析不同处理步骤后沉积物样品比表面积变化,探讨了沉积物中有机质、铁氧化物、锰氧化物以及铁锰氧化物对雌二醇吸附的影响。如表 3 所示,SD1、SD2 和 SD3 对应的比表面均小于原始样品,可知沉积物在去除有机质后,比表面积有所降低。主要原因是有机质本身具有大量孔隙,而且吸附在沉积物表面的有机质还能够使沉积物表面变得粗糙,增大一定的比表面积。事实上,有机质在沉积物中不仅是简单吸附在沉积物表面,部分还能够进入沉积物层间^[8]。对 SD1、SD2 和 SD3 的 XRD 分析结果表明,去除有机质后沉积物样品的层间距增大。整体上,长江口沉积物中有机质含量较低,无论其比表面积还是层间距,在去除有机质后变化并不显著。

相对而言,长江口沉积物中氧化铁、氧化锰和铁锰复合氧化物对其比表面积影响更大。在去除氧化铁和氧化锰后,SDK1 和 SDK2 吸附剂比表面积显著减

小。与 SD3 相比,SDK3 的比表面积变化不太明显,可能与沉积物中氧化铁和氧化锰的含量有关。该结果与以往研究一致。已有研究表明,微粒子氧化铁、铁锰复合氧化物比表面积分别高达 830、146.22 m²·g⁻¹^[9-10]。沉积物经草酸铵(NH₄)₂C₂O₄ 和草酸 H₂C₂O₄ 混合缓冲溶液处理后,比表面积反而进一步增大(表 3),可能是由于草酸铵和草酸呈酸性(pH 为 3),在去除铁锰氧化物的同时也对吸附剂进行了酸化,使其孔隙的孔径增大,比表面积也相应增大。

分别选用 S1、SD1、SDKA1、SDKA2、SDKA3 五种吸附剂进行 17β-E2 吸附实验。选择依据为:S1、SD1、SDKA1 三者之间的吸附性能及机理差异主要归因于沉积物中的有机碳、铁锰氧化物的影响,而 SDKA1、SDKA2、SDKA3 之间差异主要归因于矿物颗粒的差异,即粉砂、粘土、砂含量的差异。

由表 4 可知,吸附后不同组分沉积物比表面积均发生不同程度的减小。其原因可能主要是 17β-E2 吸附在吸附剂表面占据了一定的表面孔隙,使得比表面积减小,该推断可由几种沉积物 d-spacing X 射线衍射仪测定结果进一步验证。如图 1 所示,SDKA2 在吸附 17β-E2 后,层间距减小,说明有少量的 17β-E2 进入不同组分沉积物层间。

表 4 吸附前后不同组分沉积物比表面积测定结果(m²·g⁻¹)
Table 4 BET values of sediments before and after 17β-E2 adsorption(m²·g⁻¹)

编号 Number	吸附前 Before adsorption	吸附后 After adsorption
S1	21.74	17.43
SD1	21.62	15.71
SDKA1	21.13	18.76
SDKA2	23.85	20.1
SDKA3	5.89	2.82

2.2 17β-E2 的吸附过程及机理

从图 2 可以看出,不同组分沉积物对 17β-E2 的吸附过程呈现快速直线上升后即保持吸附平衡,基本上在前 20 min 便迅速达到平衡,其吸附率在 90%左右,该趋势与以往文献报道完全一致^[11-12]。不同组分沉积物对 17β-E2 的最终吸附量相近,主要是由于本试验中配置的 17β-E2 溶液浓度基本接近于实际排放水体,在吸附剂过量前提下绝大多数痕量 17β-E2 可被沉积物不同组分吸附,致使不同组分特征沉积物对 17β-E2 总吸附量差别不显著。然而,沉积物组分对吸附动力学的影响依然可以从图 2 中明显区分出来。整

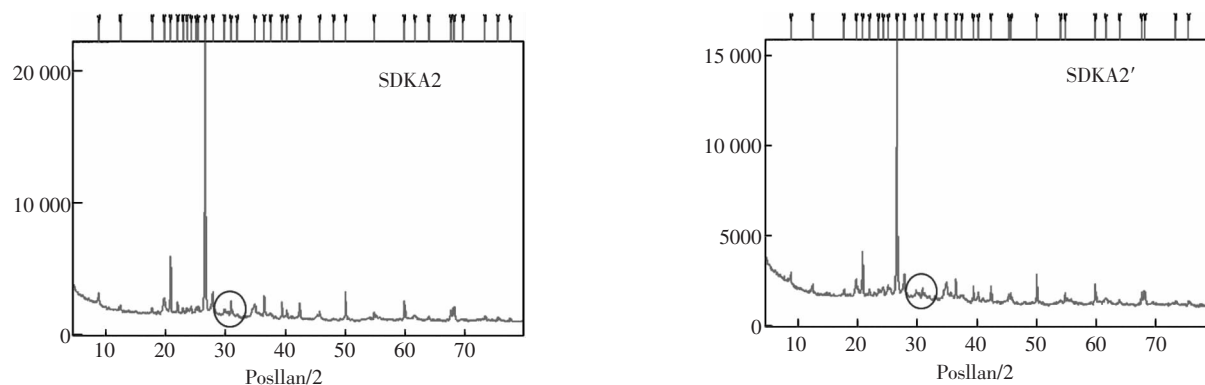


图1 SDKA2与吸附后沉积物 SDKA2'X射线衍射分析结果

Figure 1 XRD analysis of SDKA2 before and after 17β-E2 adsorption

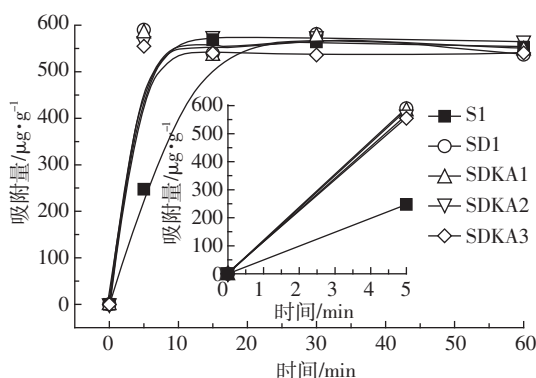


图2 17β-E2在不同沉积物上的吸附动力曲线

Figure 2 Kinetic curves of 17β-E2 adsorption by different sediment components

体而言,最原始沉积物(既含有有机碳又含有铁锰氧化物)对 17β-E2 的吸附速度反而最小,而去除有机碳后的 SD1 样品吸附速度最快,在有机质存在条件下,吸附过程出现滞后现象。Xing 等^[13]提出的双模式吸附模型认为,有机污染物在沉积物上的吸附存在快吸附和慢吸附过程。沉积物有机质分为溶解相和孔隙填充相,有机物在溶解相上的吸附是个分配过程,吸附速率较快,而在孔隙填充相中的扩散比溶解相中的扩散慢。17β-E2 属于双极性有机物,吸附过程不仅包括分配作用和孔隙填充,而且其能与有机质表面的官能团发生分子作用。有机质表面具有复杂的官能团结构,这些官能团与 17β-E2 存在多种类型的分子间作用力,这些分子间作用力对快速吸附过程具有缓冲作用,从而导致吸附速率下降。一般情况下,有机污染物通常也含有一些活性官能团,如羟基和羧基等,这些官能团会与有机质上的官能团形成酯或醚。已有研究指出,17β-E2 上的酚羟基对其在有机质上的吸附起着重要作用^[11-12]。

从图 2 也可以看出,去除铁锰氧化物后的沉积物

依然保持较高的吸附动力学。主要原因在于这些粘土矿物质,如蒙脱石、高岭石、伊利石等表面有大量孔隙,对 17β-E2 也具有有良好的吸附性能。Van Emmerik 等^[14]研究认为,粘土矿物表面的孔隙以及形成的团聚体结构能够吸附 17β-E2,同时发现蒙托石具有独特的夹层结构,也将大为增强蒙托石对 17β-E2 的吸附作用,其吸附量远大于高岭石、伊利石和针铁石的吸附。当然,除吸附作用外,17β-E2 还可能电离出部分阳离子,故能够与吸附剂进行阳离子交换,在一定条件下形成稳定且可逆的吸附关系^[15]。该现象也可在一定程度上说明,铁锰氧化物对沉积物吸附 17β-E2 的影响相对较小。

利用 Originpro 8.5 软件对等温吸附实验数据用不同的模型进行分析拟合,结果如表 5 所示。沉积物分配区域的吸附过程用线性模型方程来描述,非分配区域的吸附过程用 Langmuir 吸附方程描述。Freundlich 等温吸附方程是对大量实验数据进行分析总结出的经验公式,是多分子层不均匀吸附模式,吸附热随吸附量呈对数形式下降。吸附方程基本公式及参数意义可查阅相关文献^[11,14]。

由表 5 可知,在低浓度条件下,吸附等温线呈线性。比较 S1、SD1、SDKA1 的 K_d 值,发现 S1 和 SD1 的 K_d 值更接近于 1 (K_d 值越大,沉积物中分配浓度越大)。这是由于沉积物在去除铁锰氧化物之后,沉积物表面孔隙分布更加不均匀,从而影响吸附线性,而 S1 有机质含量较低,其含量仅为 1.02%,去除后所暴露的孔隙量不足以影响整体的孔隙分布。利用 Langmuir 拟合后所得的 K_1 值也发现 SDKA1 的吸附曲线线性较差(K_1 的大小可反映吸附曲线的弯曲情况, K_1 值越大,曲线越弯曲)。然而,去除有机质和铁锰氧化物却明显影响沉积物的吸附量,SDKA1 非线性区域的最

大吸附量 $\Gamma_{\max}$ (即均匀表面的单分子层吸附量) 远远小于 S1 和 SD1。

2.3 pH 对不同沉积物吸附 17 β -E2 的影响

从图 3 可以看出, 不同 pH 值下 17 β -E2 在不同组分沉积物上的吸附量基本稳定, 但整体上随着 pH 的增加呈现降低趋势, 与 Van Emmerik 等^[14]和 Neale 等^[16]的研究成果基本一致。目前, pH 值对 17 β -E2 在土壤/沉积物颗粒表面的吸附影响方面的报道比较少。由于 17 β -E2 呈弱酸性, pH 值的改变能够使 17 β -E2 酚羟基质子化或去质子化。在酸性条件下, 溶液中的氢离子能够抑制酚羟基电离, 使 17 β -E2 呈现非离子态, 非离子态的 17 β -E2 疏水性增强, 由分配理论可知其更容易吸附到吸附剂表面。随着 pH 值增加, 溶液的碱性条件能够促进酚羟基电离, 使 17 β -E2 呈现离子态, 亲水性增强, 吸附量降低。同时, 在强碱溶液中 17 β -E2 分解导致其浓度降低^[16]。

2.4 盐度对不同沉积物吸附 17 β -E2 的影响

由图 3 可知, 盐度在 0.2‰ 时对吸附影响并不显著, 所以吸附量由沉积物性质决定, 吸附量大小依次为 S1>SD1>SDKA1>SDKA2>SDKA3。在以 S1、SD1 和 SDKA1 为吸附剂的溶液中, 由于有机质和铁锰氧化物的存在, S1 和 SD1 的吸附量明显大于 SDKA1。在以 SDKA1、SDKA2 和 SDKA3 为吸附的溶液中, SDKA3 的粘土含量为 0, SDKA1 和 SDKA2 粘土的含量也不同, 导致吸附量差异的原因可能与粘土类型、含量及其比表面积有关。

对于原始样品 S1 而言, 盐度增加导致沉积物对 17 β -E2 吸附量呈现递减趋势, 然而在去除有机碳后, SD1 则表现出基本相反趋势。当盐度增加时, 水溶液中离子强度增加, 离子与有机污染物在沉积物表面形成的竞争吸附作用加强, 使得吸附量下降^[17]。然而, 当盐度由 10‰ 增加至 35‰ 时, S1 的吸附量继续下降, 其他以粉砂、粉砂、砂为主要成分的三种沉积物 SD-

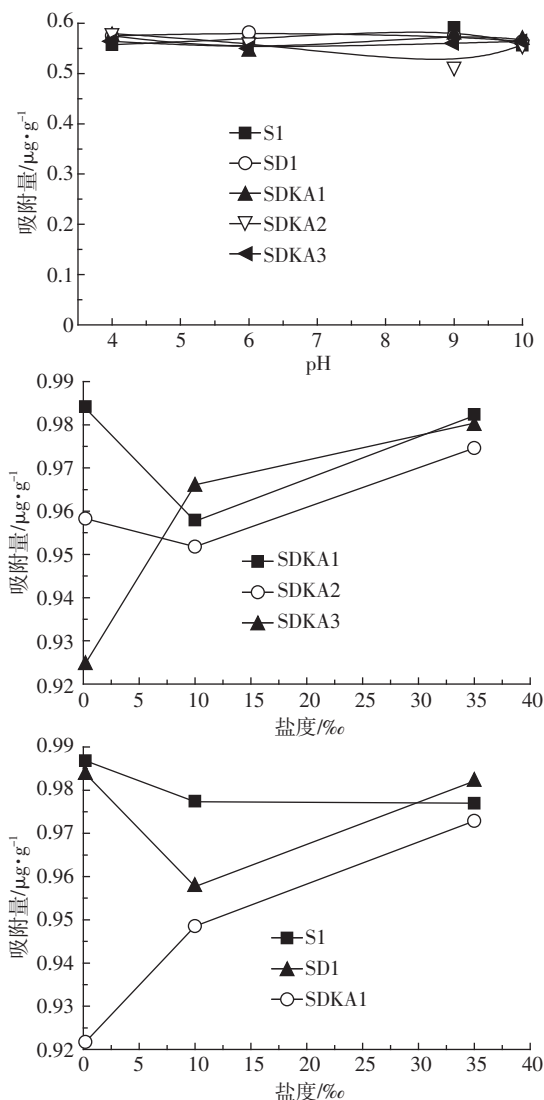


图 3 不同 pH 和盐度下不同组分沉积物对 17 β -E2 吸附量变化特征

Figure 3 Adsorption of 17 β -E2 by different sediment components at different pH and salinity

KA1、SDKA2 和 SDKA3 的吸附量则呈现上升趋势。盐度的增加意味着阳离子浓度增加, 阳离子能够中和沉积物表面部分负电荷, 从而减少 17 β -E2 与沉积物之

表 5 不同模型对 17 β -E2 吸附等温线的拟合参数

Table 5 Fitting parameters of different models about adsorption isotherm of 17 β -E2

编号 Number	线性拟合 Linear fitting			Freundlich			Langmuir		
	K_d	b	R^2	K_f	$1/n$	R^2	$\Gamma_{\max}$	K_1	R^2
S1	0.932±0.017	0.001 3±0.016	0.998 0	0.910±0.010	1.02±0.023	0.999 0	196.6±14.58	0.004±0.11	0.997 5
SD1	0.950±0.024	0.014 5±0.023	0.996 1	0.920±0.014	1.051±0.031	0.997 1	215.79±17.98	0.0043±0.14	0.995 8
SDKA1	0.883±0.025	0.023 9±0.024	0.995 2	0.913±0.017 8	0.961±0.042	0.994 4	25.93±11.00	0.037±0.17	0.994 4
SDKA2	0.887±0.036	0.002 3±0.034	0.990 2	0.869±0.022	1.042±0.052	0.991 4	321.57±13.36	0.002 8±0.24	0.987 8
SDKA3	0.950±0.023	0.006 93±0.021	0.996 6	0.948±0.016	0.999±0.037	0.995 9	15.74±12.85	0.065±0.14	0.995 9

注: K_d 、 K_f 、 K_1 是吸附常数; $\Gamma_{\max}$ 是最大吸附量。

间的静电斥力,使吸附量增加。同时,由于溶液与沉积物的阳离子交换作用,阳离子将沉积物中的氢离子置换出来,导致溶液中氢离子增加,溶液 pH 值降低,抑制了 17β -E2 电离溶解度的降低,疏水性分配占主导地位,从而致使吸附量显著增加^[17]。

3 结论

采用煅烧和酸化共处理可显著改变沉积物比表面积、层间距等理化性质,从而改变沉积物对 17β -E2 的吸附性能,有机质、铁锰氧化物、颗粒物构成都对 17β -E2 的吸附行为有不同程度的影响。pH 值及高盐度影响不同组分沉积物的吸附性能。不同于以往文献报道,本研究设计的 17β -E2 实验浓度更接近于实际水体,通过分析其在沉积物不同组分上的吸附行为,基本给出沉积物不同组分的影响特征。但是,受 LC-MSMS 仪器分析精密度、成本等限制,相关探讨仍待开展进一步的精细研究。

参考文献:

- [1] Khanal S K, Xie B, Thompson M L, et al. Fate, transport, and biodegradation of natural estrogens in the environment and engineered systems [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(21): 6537-6546.
- [2] 李艳霞, 韩伟, 林春野, 等. 畜禽养殖过程中雌激素的排放及其环境行为[J]. *生态学报*, 2010, 30(4): 1058-1065.
LI Yan-xia, HAN Wei, LIN Chun-ye, et al. Excretion of estrogens in the livestock and poultry production and their environmental behaviors[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2010, 30(4): 1058-1065.
- [3] Hanselman T A, Graetz D A, Wilkie A C. Manure-borne estrogens as potential environmental contaminants: A review[J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37(24): 5471-5478.
- [4] 姜安玺, 李文兰, 季宇彬, 等. 当前环境激素的研究状况[J]. *城市环境与城市生态*, 2002, 15(5): 29-31.
JIANG An-xi, LI Wen-lan, JI Yu-bin, et al. Current status of environmental hormones' investigation[J]. *Urban Environment and Urban Ecology*, 2002, 15(5): 29-31.
- [5] 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]. 上海: 华东师范大学, 2012.
NIE Ming-hua. Occurrence and distribution of selected setrogens in the water of the water source protection area of upper reach of Huangpu River[D]. Shanghai: East China Normal University, 2012.
- [6] 魏慧斌, 林金明. 环境雌激素检测方法研究进展[J]. *生命科学仪器*, 2005, 3(5): 3-10.
- WEI Hui-bin, LIN Jin-ming. Recent development of environment estrogen detection methods[J]. *Life Science Instruments*, 2005, 3(5): 3-10.
- [7] Hansen P D, Dizer H, Hock B, et al. Vitellogenin: A biomarker for endocrine disruptors[J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 1998, 17(7): 448-451.
- [8] 蔡进功, 包于进, 杨守业, 等. 泥质沉积物和泥岩中有机质的赋存形式与富集机制[J]. *中国科学(D 辑: 地球科学)*, 2007, 37(2): 234-243.
CAI Jin-gong, BAO Yu-jin, YANG Shou-ye, et al. The enrichment mechanism and existing forms of organic matter in muddy sediments and mudstones[J]. *Science in China (Series D: Earth Sciences)*, 2007, 37(2): 234-243.
- [9] 杨隽, 杜语群, 张启超. 氧化铁微粒子表面积和孔径分布的测定[J]. *重庆大学学报*, 1991, 14(1): 80-83.
YANG Juan, DU Yu-qun, ZHANG Qi-chao. The determination of the surface area and pore distribution of fine iron oxide particles[J]. *Journal of Chongqing University*, 1991, 14(1): 80-83.
- [10] 杨艳玲, 李星, 杨威, 等. 铁锰复合氧化物混凝除微污染效能与机理[J]. *北京工业大学学报*, 2009, 35(12): 1648-1651.
YANG Yan-ling, LI Xing, YAN Wei, et al. Efficiency and mechanism of micro-pollution removal by coagulation of iron-manganese composited oxide[J]. *Journal of Beijing University of Technology*, 2009, 35(12): 1648-1651.
- [11] Mashtare M L, Khan B, Lee L S. Evaluating stereoselective adsorption by soils of 17 alpha-estradiol and 17 beta-estradiol[J]. *Chemosphere*, 2011, 82(6): 847-852.
- [12] Qiao X L, Carmosini N, Li F, et al. Probing the primary mechanisms affecting the environmental distribution of estrogen and androgen isomers[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(9): 3989-3995.
- [13] Xing B, Pignatello J J. Dual-mode adsorption of low-polarity compounds in glassy poly(vinyl chloride) and soil organic matter[J]. *Environmental Science & Technology*, 1997, 31(3): 792-799.
- [14] Van Emmerik T, Angove M J, Johnson B B, et al. Adsorption of 17β -Estradiol onto selected soil minerals[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2003, 266(1): 33-39.
- [15] Casey F X M, Larsen G L, Hakk H, et al. Fate and transport of 17β -Estradiol in soil water systems[J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37(11): 2400-2409.
- [16] Neale P A, Escher B I, Schaefer A I. pH dependence of steroid hormone-organic matter interactions at environmental concentrations[J]. *Science of the Total Environment*, 2009, 407(3): 1164-1173.
- [17] 朱达. 盐度对有机物在海底沉积物上吸附行为的影响[J]. *环境保护*, 1995(4): 34-37.
ZHU Da. Effects of salinity on the adsorption behavior of organic matter in marine sediment[J]. *Environmental Protection*, 1995(4): 34-37.