

松花江流域某自来水厂中内分泌干扰物的调查

邵晓玲, 马军*, 文刚

(哈尔滨工业大学市政环境工程学院, 哈尔滨 150090)

摘要: 利用固相萃取-高效液相色谱法调查了松花江流域某自来水厂原水、传统净水工艺各处理单元出水及管网水中的 13 种内分泌干扰物(EDCs)。结果表明, 固醇类雌激素物质除管网水中未检出外, 其他各水样均有检出, 浓度为 $4 \sim 44 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$; 4 种邻苯二甲酸酯(PAEs)、双酚 A(BPA)及 3 种烷基酚(APs)在各水样中几乎 100% 检出, 浓度为 $2 \sim 163\,760 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$, 其中以邻苯二甲酸二丁酯(DBP)与邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(DEHP)为主。研究还发现, 尽管有个别 EDCs 出水浓度高于进水浓度, 但混凝沉淀工艺对 EDCs 的去除在该水厂中占主导作用, 平均去除率为 63%; 砂滤与氯消毒工艺出水不稳定, 只能对部分 EDCs 起到一定程度去除作用。此外, 出厂水经管网输送后其中的绝大多数 EDCs 含量升高, 说明进入管网水中的 EDCs 除水源水污染外, 还有一个重要途径就是输水管材中相应污染物的渗析。

关键词: 内分泌干扰物; 净水工艺; 饮用水; 高效液相色谱

中图分类号: X502 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)10-2723-06

Investigation of Endocrine Disrupting Chemicals in a Drinking Water Work Located in Songhua River Basin

SHAO Xiao-ling, MA Jun, WEN Gang

(School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract: Solid phase extraction-high performance liquid chromatography was used for simultaneously determination of 13 endocrine disrupting chemicals (EDCs) in water samples taken from each treatment unit of a drinking water treatment plant located in Songhua River basin. Results show that steroid estrogens exist in all water samples except for tap water, varying at a level of $4\text{-}44 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$. Four of phthalate acid esters (PAEs), bisphenol A (BPA) and 3 alkylphenols (APs) are detected almost in all samples with concentration ranging from 2 to 163 760 $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$. The most abundant EDCs are di-butyl phthalate (DBP) and di-(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP). Results also demonstrate that the coagulation-sedimentation process plays a dominant role in the removal of EDCs in the plant with an average removal efficiency of 63%, though the contents of few EDCs in its effluent are higher than those in the influent. Processes of sand filtration and chlorination are unstable, and only several of EDCs investigated are removed partially. In addition, the concentrations of most EDCs left in the effluent of the plant are increased after pipe delivering. It verifies that EDCs in drinking water partly come from the release of pipe material for water delivering besides the contaminated source water.

Key words: endocrine disrupting chemicals; water purification; drinking water; high performance liquid chromatography

美国环保局“内分泌干扰物甄别与测试委员会”对内分泌干扰物(endocrine disrupting chemicals, EDCs)的定义为:指能改变机体内分泌功能并对机体、后代或(亚)群引起有害效应的外源性物质,亦被称为环境激素。它们广泛地存在于各种环境介质中,通过摄入、积累等各种途径对生物和人类的内分泌系统,特别是对生殖系统造成严重影响。饮用水是人类暴露有毒有害物质的主要途径之一,而自来水厂对阻断 EDCs 进入到饮用水中发挥着关键性作用,所以很有必要对自来水厂中的 EDCs 做一调查研究,了解 EDCs 在原水、出厂水与管网水中的污染状况,掌握各种常规净水工艺与配水管网对 EDCs 的影响,以全面评价水中 EDCs 对人体健康的风险性。

松花江流域某自来水厂以松花江为水源,引入后经缓冲加絮凝剂进行混凝沉淀处理,再经石英砂

过滤、氯消毒后输送出厂。本研究以其进厂原水、各处理工艺单元出水及管网末端饮用水为对象,利用固相萃取/高效液相色谱法为分析手段,初步调查了 13 种典型 EDCs 在该水厂中的变化规律及去除情况,以期为保护人体健康及相关政策法规的制定提供基础科学依据。

1 材料与方法

1.1 主要试剂

雌酮(Estrone, E1)、雌二醇(17 β -Estradiol, E2)、雌三醇(Estriol, E3)、乙炔雌醇(17 α -Ethinylestradiol,

收稿日期:2007-10-29; 修订日期:2008-01-10

基金项目:教育部知识创新工程重大项目培育基金项目(705013)

作者简介:邵晓玲(1979~),女,博士研究生,主要研究方向为给水深度处理技术, E-mail: xylshao@sina.com

* 通讯联系人, E-mail: majun_hit@163.com

EE2)、乙 烯 雌 酚 (Diethylstilbestrol, DES)、双 酚 A (Bisphenol A, BPA)、正 壬 基 酚 (4-*n*-Nonylphenol, 4-*n*-NP)、带 支 链 的 对 壬 基 酚 同 分 异 构 体 混 合 物 (NP) 及 4-叔-辛 基 酚 (4-*tert*-Octylphenol, 4-*t*-OP) 标 准 样 品 为 色 谱 纯, 购 自 Sigma 公 司, 实 验 前 以 甲 醇 为 溶 剂 配 制 成 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 标 准 储 备 液. 酞 酸 二 甲 酯 (Dimethyl phthalate, DMP)、酞 酸 二 乙 酯 (Diethyl phthalate, DEP)、酞 酸 二 丁 酯 (Dibutyl phthalate, DBP)、酞 酸 二 (2-乙 基 己 基) 酯 [Di-(2-ethylhexyl) phthalate, DEHP] 4 种 物 质 为 分 析 纯, 天 津 化 学 试 剂 有 限 公 司 生 产, 纯 度 在 99.5% 以 上, 标 准 储 备 液 浓 度 均 为 $1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 标 准 储 备 液 全 部 4°C 保 存. HPLC 级 甲 醇 与 乙 腈 来 自 Dikma 公 司, 色 谱 纯 级 二 氯 甲 烷 购 自 天 津 科 密 欧 公 司, 超 纯 水 为 Milli-Q 纯 水 仪 制 得, 电 阻 率 $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$.

1.2 仪器及条件

Waters 高 效 液 相 色 谱 仪, 配 备 有: Waters 1500 系 列 梯 度 泵; 色 谱 柱, Waters Symmetry C18 $4.6 \text{ mm} \times 150 \text{ mm} \times 5 \mu\text{m}$; Waters 717 plus 自 动 进 样 器; Waters 2487 双 波 长 紫 外 检 测 器 及 Waters Breeze 色 谱 工 作 站.

色 谱 检 测 条 件: 流 速 $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$; Milli-Q 超 纯 水 为 流 动 相 A, 甲 醇/乙 腈 (50/50, 体 积 比) 为 流 动 相 B, 起 始 B 含 量 为 30%, 5 min 内 匀 速 线 性 梯 度 变 化 到 40%, 再 5 min 内 升 到 60%, 又 5 min 内 到 70%, 再 5 min 内 到 100%, 保 持 6 min 后 3 min 内 降 到 起 始 比 例; 柱 温 30°C ; 224 nm 与 280 nm 双 波 长 检 测; 进 样 量 $100 \mu\text{L}$. 色 谱 系 统 采 用 外 标 法 进 行 校 准, 以 保 留 时 间 进 行 定 性, 通 过 峰 面 积 进 行 定 量.

其 他 主 要 仪 器 有: Multi N/C 3100 TOC 分 析 仪 (德 国 耶 拿 公 司), 雷 磁 PHS-3C 型 精 密 pH 计, 雷 磁 DDS-307 型 电 导 率 仪, UV-4802 型 紫 外 可 见 分 光 光 度 计 (尤 尼 柯 仪 器 有 限 公 司), 2100-P 型 便 携 式 浊 度 仪 (美 国 哈 希 公 司).

1.3 样品采集与处理

2007 年 4~6 月 及 9 月 每 月 1 次, 用 棕 色 带 盖 玻 璃 瓶 同 时 采 集 了 进 厂 原 水、混 凝 沉 淀 后 出 水 (简 称 沉 后 水)、砂 滤 后 出 水 (简 称 滤 后 水)、氯 消 毒 后 出 厂 水 (简 称 出 厂 水) 及 用 户 管 网 末 端 自 来 水 (简 称 管 网 水), 各 水 样 采 样 量 为 32 L, 且 为 16:00 时 瞬 时 水 样, 其 中 出 厂 水 加 入 约 2.0 g 硫 代 硫 酸 钠 以 消 除 余 氯, 管 网 水 采 样 前 排 放 30 min 以 除 去 滞 留 在 管 中 的 陈 旧 水, 水 样 预 处 理 采 用 国 际 上 最 常 用 的 固 相 萃 取 法^[1,2]. 为 了 防 止 水 中 的 悬 浮 颗 粒 在 固 相 萃 取 过 程 中 堵 塞 填 料,

其 中 的 目 标 物 分 两 部 分 分 别 进 行 富 集 与 测 定: 水 样 取 回 实 验 室 后 立 即 过 $1 \mu\text{m}$ 玻 璃 纤 维 滤 膜 (Whatman), 对 滤 过 液 用 浓 硫 酸 调 $\text{pH} < 2$ 后 固 相 萃 取 富 集, 对 膜 上 截 留 的 颗 粒 物 质 采 取 冻 干 处 理. 实 验 用 玻 璃 器 皿 及 玻 璃 纤 维 滤 膜 全 部 预 先 500°C 灼 烧 2 h. 为 减 少 酞 酸 酯 的 污 染, 实 验 中 尽 量 避 免 使 用 塑 料 制 品.

实 验 选 用 Waters C18 固 相 萃 取 小 柱, 于 水 样 浓 缩 前 依 次 用 5 mL 甲 醇 与 5 mL Milli-Q 水 活 化 小 柱, 富 集 时 调 节 系 统 (Supelco Visiprep™ DL 十 二 管 防 交 叉 污 染 固 相 萃 取 装 置) 真 空 度 使 水 样 过 柱 流 速 大 约 控 制 在 $10 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. 洗 脱 前 首 先 用 10 mL 超 纯 水 清 洗 小 柱, 真 空 干 燥 后 用 10 mL 酸 化 的 甲 醇 (含 $50 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 色 谱 纯 甲 酸, 北 京 试 剂 一 厂) 洗 脱 小 柱, 目 的 是 提 高 固 醇 类 雌 激 素 特 别 是 E3 的 回 收 率^[2], 接 着 用 甲 醇/二 氯 甲 烷 (80/20, 体 积 比) 混 合 洗 脱 液 共 10 mL 分 2 次 洗 脱 柱 子. 3 次 洗 脱 液 合 并 后, 轻 柔 氮 气 吹 干, 最 后 用 甲 醇 定 容. 各 水 样 富 集 浓 缩 4 000 倍. 该 法 的 样 品 加 标 回 收 率, 除 DMP、DES 及 DEHP 较 低 外, 其 他 10 种 EDCs 的 回 收 率 在 65% ~ 110% 之 间, RSD 为 4.3% ~ 15.4%, 实 际 水 样 定 量 检 测 限 为 $1.2 \sim 18.4 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$.

将 已 冻 干 截 留 有 颗 粒 物 质 的 玻 璃 纤 维 膜 剪 成 约 为 $5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ 的 小 块, 加 一 定 量 的 甲 醇/二 氯 甲 烷 混 合 萃 取 剂 隔 夜 浸 泡, 再 超 声 波 辅 助 萃 取 3 次, 每 次 5~10 min. 萃 取 液 氮 气 吹 干 后 甲 醇 定 容. 该 法 的 回 收 率 为 74% ~ 121%, RSD 为 1.1% ~ 7.6%. 考 虑 到 实 验 所 用 溶 剂 及 样 品 浓 缩 富 集 过 程 中 有 空 白 来 源, 所 以 对 3 份 1 000 mL 超 纯 水 膜 过 滤 并 做 相 同 处 理 步 骤 作 为 试 剂 空 白, 结 果 各 EDCs 均 未 检 出. 水 样 总 浓 度 计 算 时 分 别 将 上 述 两 部 分 测 定 结 果 进 行 回 收 率 校 准 再 合 计 两 者 结 果.

2 结果与讨论

2.1 EDCs 的 含 量 测 定 结 果

通 过 HPLC/UV 测 定, 各 水 样 中 13 种 EDCs 的 含 量 如 表 1 所 示, 其 他 水 质 指 标 见 表 2.

饮 用 水 中 的 EDCs 来 源 之 一 是 受 污 染 的 水 源 水, 从 表 1 看 出, 内 分 泌 干 扰 物 普 遍 存 在 于 包 括 原 水 在 内 的 各 取 样 点 水 样 中. E1、DMP、DEP、DEHP、BPA、4-*n*-NP 及 4-*t*-OP 主 要 以 溶 解 态 形 式 存 在 于 膜 滤 过 液 中, 其 他 各 EDCs 则 主 要 以 吸 附 态 形 式 存 在 于 膜 截 留 物 中.

5 种 雌 激 素 物 质 除 管 网 水 中 均 未 检 出 外, 其 他 各 水 样 时 有 检 出. E3、E1 与 EE2 在 原 水 中 100% 检

表 1 水样测定结果/ $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ Table 1 Concentrations of 13 EDCs in water samples/ $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$

取样时间 (年.月.日)	水样	E3	E2	E1	EE2	DES	DMP	DEP	DBP	DEHP	BPA	NP	4-n-NP	4-t-OP
2007-04-17	原水	19	nd ¹⁾	41	7	nd	419	207	123 028	3 290	64	63	198	105
	沉后水	4	nd	5	23	nd	251	91	47 092	1 919	52	54	63	117
	滤后水	4	nd	nd	nd	nd	50	142	14 624	1 677	12	21	38	122
	出厂水	nd	nd	nd	nd	nd	22	85	12 903	1 217	nd	22	35	118
	管网水	nd	nd	nd	nd	nd	213	60	36 758	7 173	29	26	44	72
2007-05-09	原水	20	nd	39	11	nd	110	102	163 760	1 498	29	79	39	463
	沉后水	5	nd	21	25	nd	55	131	61 990	3 881	6	53	14	52
	滤后水	nd	nd	18	9	nd	56	39	24 892	5 957	2	20	44	208
	出厂水	nd	nd	7	nd	nd	32	485	32 967	3 928	7	14	31	72
	管网水	nd	nd	nd	nd	nd	423	100	65 159	4 373	49	116	120	116
2007-06-08	原水	29	4	44	14	7	148	131	141 622	4 828	46	72	431	191
	沉后水	nd	nd	nd	6	nd	79	15	62 017	1 625	24	21	124	54
	滤后水	nd	nd	nd	5	nd	32	81	32 438	2 307	48	30	80	118
	出厂水	nd	nd	7	nd	nd	97	115	31 758	2 776	26	19	49	126
	管网水	nd	nd	nd	nd	nd	171	697	49 843	4 605	15	102	121	193
2007-09-03	原水	43	11	26	16	8	33	110	151 060	9 995	59	1 042	160	292
	沉后水	21	nd	10	nd	5	259	15	112 433	7 493	27	44	58	158
	滤后水	4	nd	nd	nd	nd	130	6	58 303	1 467	44	29	28	145
	出厂水	4	nd	nd	nd	nd	52	29	64 749	2 188	8	38	19	146
	管网水	nd	nd	nd	nd	nd	90	359	88 995	2 239	63	136	24	154

1) 未检出

表 2 水样水质状况

Table 2 Characteristics of water samples

水质指标	原水	沉后水	滤后水	出厂水	管网水
pH 值	7.85 ~ 8.22	7.60 ~ 7.66	7.47 ~ 7.59	7.34 ~ 7.53	7.25 ~ 7.38
DOC/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	4.92 ~ 5.69	3.50 ~ 4.53	3.42 ~ 4.23	3.57 ~ 4.27	2.84 ~ 4.69
UV ₂₅₄ / cm^{-1}	0.118 ~ 0.160	0.079 ~ 0.109	0.075 ~ 0.091	0.061 ~ 0.111	0.066 ~ 0.088
浊度/NTU	17.8 ~ 83.8	1.79 ~ 2.70	0.23 ~ 0.70	0.35 ~ 1.04	0.43 ~ 1.10
电导率/ $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	185 ~ 297	195 ~ 320	194 ~ 319	192 ~ 393	219 ~ 409

出,浓度分别为 19~43、26~44、7~16 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$,其中 E3 与 E1 在出厂水中也有检出.E2 与 DES 在原水中仅 6 月与 9 月检出.固醇类雌激素物质是天然水体中引起拟雌激素效应的主要物质,我国部分地表水包括水源水已经受到固醇类雌激素物质不同程度的污染,甚至有进入饮用水的潜在可能.例如杭州地区河水中的溶解态 EE2 与 E2 浓度范围分别为 1.17~3.35 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 、低于检测限($< \text{LOD}$)至 0.32 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[3],均低于本研究结果;武汉地区地表水中溶解态 E1 浓度最高可达 28.1 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[4],与本研究结果相当;而青岛海泊河水中的溶解态 E3、E2、E1 及 EE2 含量分别高达 56.6、31、97、70 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[5],远高于松花江原水.

除了上述 5 种雌激素物质,其他 8 种 EDCs 在各水样包括管网水中几乎 100% 检出.诸多研究表明,我国各地地表水包括水源水如黄浦江^[6,7]、长江^[4,8]、黄

河^[9]、太湖^[10]、钱塘江^[11,12]、珠江^[13]及北京各水库^[14]等普遍受到这几种物质的污染.在所调查的 13 种 EDCs 中以 PAEs 丰度最大,且以 DBP 与 DEHP 为主,这与我国增塑剂生产应用中主要以二者为主有关^[11].二者在原水中的总含量分别为 123.0~163.8、1.5~10.0 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,其中膜滤过液中的浓度分别为 0.6~2.1、1.1~7.4 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.DBP 总含量要高于黄河水^[9]及杭州地区水源水^[11],但滤过液中浓度要小于黄浦江原水^[6,7];DEHP 则与上述报道相当.此外,松花江原水中的 DMP、DEP、BPA 及壬基酚浓度要小于上述绝大多数报道,说明该原水中这些物质的污染状况较其他地表水要轻.对于辛基酚,本研究结果要高于珠江三角洲河流^[13]及武汉地区地表水^[4].

水源水的污染及常规水处理工艺的局限性导致自来水厂出水中这些物质的检出.重庆地区 7 月份

数个自来水厂出水中 NP 总浓度为 0.10 ~ 2.73 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[8], 沈阳市 9 个自来水厂出厂水膜滤过液中 BPA、4-*t*-OP 与壬基酚的浓度分别为 14.7 ~ 161.0、29.5 ~ 690.5、212.1 ~ 2791.6 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[15], 均高于本研究结果; 杭州地区 10 个自来水厂出厂水中 DBP 与 DEHP 总含量分别为 5 ~ 76、< LOD ~ 17 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[11], 和本研究结果基本在相同水平上。

出厂水中的 EDCs 经管网配送进入到用户饮用水中。上海市自来水中的壬基酚总浓度为 0.99 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[10], 远高于本研究结果。北京市自来水中的 DEHP 总含量为 1.8 ~ 24.5 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 与本研究结果具有可比性, 但其 DBP 含量较低 (< LOD ~ 11.1 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), 且 DMP 与 DEP 未检出^[16]。南昌市自来水经膜滤后其中的 BPA 浓度为 1.2 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[17], 低于本研究结果 (15 ~ 46 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)。辛基酚则很少有报道。

从季节变化来讲, 松花江 4 月份为枯水期, 5、6 月为平水期, 而 9 月为丰水期。对 5 种雌激素, 在气温较高的 6 月与 9 月原水中含量要高于气温较低的 4 月与 5 月。人体与动物排泄出的固醇类雌激素绝大多数是以葡萄糖醛酸及硫酸盐结合态形式存在, 在温度较高时更容易在微生物作用下裂解释放出雌激素物质。对于计生药物 EE2, 其前驱物炔雌醇甲醚 (MeEE2) 可通过脱甲基释放出 EE2, 而 DES 目前除少量用于临床治疗外, 大部分用于动物饲料以达到增肥效果, 夏季雨水冲刷施有农肥的土壤后可能将这些物质带入到江水中。对于丰度最大的 DBP 原水中 5 月份浓度最高, 但在管网水中 9 月份污染最严重; DEHP 原水中则是 9 月份含量最高, 而管网水 4 月份含量最大。BPA 原水中含量较稳定, 保持在数十 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 管网水 9 月份含量最高。NP 在原水与管网水中均在 9 月份达最大, 4-*n*-NP 则均在 6 月份达最高; 4-*t*-OP 原水中 5 月份含量最大, 管网水却 6 月浓度最高。总体来说, 原水中 EDCs 随季节变化并不很明显, 这与 2007 年 4 ~ 9 月松花江流域干旱、降雨量少、水位一直较低且无明显丰水期有关。

2.2 传统净水工艺对 EDCs 的影响

一般研究认为混凝沉淀工艺主要去除的是胶体颗粒与分子量 > 3 000 的物质, 对 DOC 也起到一定程度的吸附共沉作用。本研究发现混凝对原水中的 EDCs 起到很好的去除作用, 去除率为 15% ~ 100%, 平均为 63%, 其中以 6 月份去除效果最佳, 去除率为 75% \pm 21%。此外, 浊度、DOC 及 UV₂₅₄ 的去除率分别为 89.1% ~ 96.8%、11.6% ~ 28.9%、31.9% ~ 43.1%。本研究结果要高于 Westerhoff 等^[18] 去除率

< 25% 的报道, 也高于 Chen 等^[19] 20% ~ 50% 的报道, 这与他们的实验水样浊度较低 (< 10 NTU) 有很大关系。此外, Westerhoff 等^[18] 研究认为, 正辛醇-水分配系数 (K_{ow}) 能对 EDCs 在混凝中的去除行为起到指导作用, $\log K_{ow}$ 值高的化合物其去除也要高, 但从笔者的研究中观察到 K_{ow} 与去除率无任何关联性, $\log K_{ow}$ 值较大的 DEHP、DBP、NP 等相比 $\log K_{ow}$ 值较小的 E3、DMP、DEP 等在去除率上并没有升高。有研究认为, 混凝剂的加入会使原来被富里酸吸附的小分子有机物释放出来^[20], 这可能是 EE2、PAEs 等个别 EDCs 在沉后水中浓度高于原水浓度的原因, 使得原水中未萃取到的一些物质释放了出来, 也有人认为这种升高现象是絮凝剂中杂质所致, 或者 EDCs 前驱物在混凝剂的作用下释放所致。尽管有个别 EDCs 沉后水浓度高于原水浓度, 混凝工艺在该水厂中起主导作用。以 9 月份为例, 除 DMP 外, 其他 12 种 EDCs 在混凝沉淀工艺中的去除率占总去除的 73% \pm 28%, 相比, 5 月与 6 月要高一些, 4 月则略低。

砂滤仅能使一些 EDCs 得到一定程度的去除, 去除率为 56% \pm 28%, 而另外一些 EDCs 含量却有不同程度升高。高旭等^[21] 在研究中也观察到同一现象, 滤料为均质石英砂, 本身不含有这些物质, 所以推测原因可能是滤料原来吸附截留的物质在一定条件下又释放出来, 也可能是水体中的 EDCs 前驱物在滤料表层生长的微生物作用下得到相应降解转化所致, 例如长链的 DEHP、DBP 等在微生物作用下可降解成短链的 DMP 与 DEP^[22], 而非离子表面活性剂烷基酚聚氧乙烯醚 (APnEO) 可降解生成毒性更强更具持久性的烷基酚 (APs)^[23]。此外, 砂滤效果之所以不及混凝, 其中一个原因就是受到前面混凝处理的影响, 水中的 EDCs 含量大幅度降低, 在其他竞争性天然有机物 (NOM) 存在状况下, 限制了滤料对 EDCs 的吸附及生物降解。

含有酚羟基的有机物一般很容易与氯发生反应而得到氧化去除, Westerhoff 等^[18, 24 ~ 28] 研究证实 E3、E2、E1、EE2、DES、壬基酚、BPA 等在氯消毒过程中能很快地消失而生成其他产物。然而, 从表 1 看, 氯消毒工艺对含酚羟基的 EDCs 的去除效果并不佳。以 5 月份为例, 氯消毒对滤后水中的 E1、4-*t*-OP、NP 与 4-*n*-NP 的去除率分别为 61%、65%、30%、30%, 这与 Chen 等^[19] 对 4 种雌激素的氯氧化结果具有相似性 (去除率为 20% ~ 44%)。上述诸多研究之所以反应速率高、去除率高, 是因为反应是在超纯水或缓冲液体系中进行, 要么增加了氯投加量、延长了接触时

间,要么 EDCs 初始浓度很高远远超过环境实际值,而且反应体系无其他竞争性有机物存在.此外,氯处理不但不能使滤后水中含有酚羟基的 EDCs 得到完全去除,而且有些含量反而升高,对于气温较高的 6 月与 9 月,包括 PAEs 在内,这种现象的发生率有所升高.于涵等^[29]及其他学者^[21]的研究中也有相同现象发生,认为是水处理设备所用材料中相应物质释放到水体中所致.随着气温上升,各设备材质中的 EDCs 较低温更容易渗出.另外, E1 在 6 月份沉后水与滤后水均未检出的情况下经消毒处理后在出厂水中又出现,原因不明,有待进一步深入研究.残留在出厂水中的余氯会继续与一些 EDCs 在管网输送过程中反应,使得氯消毒对 EDCs 的实际去除率要高于取样点处的测定值^[18],这可能是出厂水中有 E1 与 E3 存在但经长距离管网输送后未检出的原因.

从表 1 看出,对于整个水处理过程,传统工艺并不能完全去除原水中的 EDCs,出厂水仍存在 EDCs. 5 种雌激素去除效果最好,去除率为 82% ~ 100% (均值为 97%); PAEs 去除率为 12% ~ 95% (均值为 65%),其中 5 月份 DEP 与 DEHP 出厂水浓度高于原水浓度; BPA 去除率为 44% ~ 100% (均值为 76%); APs 的去除率为 21% ~ 96% (均值为 69%),但 4 月份 4-*t*-OP 出厂水浓度高于进厂水浓度.

2.3 管网输送对 EDCs 的影响

对于出厂水中能检出的 EDCs,除雌激素类物质外,其他绝大多数经管网输送后含量升高. UV₂₅₄、DOC、浊度等也有类似情况发生,说明自来水配水管网中有物质渗出,产生了二次污染.铁质水管为了防止生锈,往往涂环氧树脂作保护膜,而环氧树脂的主要生产原料为 BPA,自来水中 BPA 含量升高说明管材释放出了 BPA.有研究结果表明环氧树脂涂层中 BPA 的单位面积溶出浓度为 0.4 ~ 5.6 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$.除了 BPA,常用于自来水管(衬塑管、塑料管、接头密封圈等)的合成材料还包括油溶性酚树脂(NP、4-*n*-NP、4-OP、4-*t*-OP)、橡胶(PAEs、APs 等)、聚乙烯合成树脂、纤维树脂、聚合碳酸酯、苯乙烯树脂的中间体(苯乙烯)等,它们在和水的长期接触过程中将会有 EDCs 逐步从管材中溶出.有关溶出实验表明^[27],壬基酚在合成橡胶中的单位面积最大溶出浓度为 240 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$,在聚乙烯给水管中的最低溶出浓度为 1 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ ^[27].由此推断,管网水中 EDCs 含量较出厂水升高的一个主要原因是管网材质中相应物质的溶出. DMP、DBP、DEHP、NP 及 4-*n*-NP 在 4 次取样中管网水浓度较出厂水全部升高, BPA 与 4-*t*-OP 有 3 次升

高, DEP 有 2 次升高.从含量增加的程度(管网水浓度与出厂水浓度的差值)来看, DMP、DBP、NP 及 4-*n*-NP 为 5 月份最高, DEP 与 4-*t*-OP 为 6 月份最大, DEHP 与 BPA 则分别在 4 月份与 9 月份渗出最严重.

EDCs 中的绝大多数物质易在人类与其它动物体内长期积累,即使在 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 级也能表现出较强的雌激素干扰效应而影响生物体正常的内分泌代谢和生殖机能^[30],对人体健康构成极大威胁.有研究报道,原水经混凝、氯消毒等传统工艺处理后其出水仍具有一定雌激素活性,甚至有时较进水有升高现象发生^[31,32].孙庆峰等^[33]建议将雌二醇当量值为 0.4 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 作为初步判定饮用水中 EDCs 对人体健康是否安全的阈值.依此初步推断该厂原水极有可能已具有雌激素活性, EDCs 在该水厂中的变化规律将在随后的研究工作中进一步开展.

3 结论

(1)该水厂原水已受到典型 EDCs 不同程度污染,而且有些物质污染已相当严重.

(2)混凝沉淀工艺对 EDCs 的去除在该水厂中占主导作用,砂滤与氯消毒处理具有一定随机性,出水不稳定,去除能力有限.

(3)传统水处理工艺对固醇类雌激素污染物起到很好去除作用,但对含量较高的 PAEs、APs 及 BPA 等去除能力有限,出厂水中仍残留有相当可观的 EDCs,应该加强饮用水水源管理及提高水处理效率,保证饮用水水质安全.

(4)管网水中的 EDCs 除一部分来自水源水的污染外,还有一部分来自输水管材的渗析,其程度已经到了不容忽视的程度.

参考文献:

- [1] Esperanza M, Suidan MT, Nishimura F, *et al.* Determination of sex hormones and nonylphenol ethoxylates in the aqueous matrixes of two pilot-scale municipal wastewater treatment plants [J]. *Environ Sci Technol*, 2004, **38** (11): 3028-3035.
- [2] Baronti C, Curini R, D'Ascenzo G, *et al.* Monitoring natural and synthetic estrogens at activated sludge sewage treatment plants and in receiving river water [J]. *Environ Sci Technol*, 2000, **34** (24): 5059-5066.
- [3] 常红,胡建英,邵兵,等.固相萃取-LC-MS 法检测水中痕量雌激素[J].*环境化学*, 2003, **22** (4): 400-403.
- [4] 薛晓飞,吴峰,邓南圣.关于武汉地区河流与湖泊中内分泌干扰物的调查与分析[J].*洛阳大学学报*, 2005, **20** (4): 33-36.
- [5] 周昕,王江涛,赵志超. GC 法测定青岛某水体中雌激素含量[J].*分析测试技术与仪器*, 2006, **12** (2): 104-108.
- [6] 马晓雁,高乃云,李青松,等.固相萃取-高效液相色谱检测原

- 水中微量内分泌干扰物[J]. 给水排水, 2006, **32** (1):6-10.
- [7] 李若愚, 徐斌, 高乃云, 等. 我国饮用水中内分泌干扰物的去除研究进展[J]. 中国给水排水, 2006, **22** (20):1-4.
- [8] 邵兵, 胡建英, 杨敏. 重庆流域嘉陵江和长江水环境中壬基酚污染状况调查[J]. 环境科学学报, 2002, **22** (1):12-16.
- [9] 牛静萍, 刘亚平, 阮焯, 等. 黄河兰州段环境激素的污染水平[J]. 环境与健康杂志, 2006, **23** (6):527-529.
- [10] 范奇元, 金泰, 将学之, 等. 我国部分地区环境中壬基酚的检测[J]. 中国公共卫生, 2002, **18** (11):1372-1373.
- [11] 吴平谷, 韩根根, 王惠华, 等. 饮用水中邻苯二甲酸酯类的调查[J]. 环境与健康杂志, 1999, **16** (6):338-339.
- [12] 张海峰, 胡建英, 常红, 等. SPE-LC-MS 法检测杭州地区饮用水水源及自来水中的双酚 A [J]. 环境化学, 2004, **23** (5):584-586.
- [13] 段菁春, 陈兵, 麦碧娟, 等. 洪季珠江三角洲水系烷基酚污染状况研究[J]. 环境科学, 2004, **25** (3):48-52.
- [14] 周鸿, 张晓健, 王占生. 水中内分泌干扰物在我国的研究进展[J]. 中国给水排水, 2002, **18** (9):26-28.
- [15] 汤先伟, 金一和, 张颖花, 等. 沈阳市自来水中的烷基酚类污染物[J]. 环境与健康杂志, 2005, **22** (3):190-191.
- [16] 郑和辉, 赵立文, 刘玉敏, 等. 饮用水中邻苯二甲酸酯的气相色谱-质谱测定法[J]. 环境与健康杂志, 2005, **22** (5):377-378.
- [17] 颜流水, 郑鄂湘, 杨晓燕, 等. 固相萃取-液质联用法同时测定饮用水中双酚 A 和邻苯二甲酸二丁酯[J]. 分析试验室, 2007, **26** (6):10-14.
- [18] Westerhoff P, Yoon Y, Snyder S, *et al.* Fate of endocrine-disruptor-pharmaceutical, and personal care product chemicals during simulated drinking water treatment processes [J]. Environ Sci Technol, 2005, **39** (17):6649-6663.
- [19] Chen C Y, Wen T Y, Wang G S, *et al.* Determining estrogenic steroids in Taipei waters and removal in drinking water treatment using high-flow solid-phase extraction and liquid chromatography/tandem mass spectrometry [J]. Sci Total Environ, 2007, **378** (3):352-365.
- [20] 罗晓鸿, 张淑琪, 王占生. Ames 试验致突变物在净水工艺中的去除研究[J]. 给水排水, 1998, **24** (5):30-32.
- [21] 高旭, 郭劲松, 熊毅, 等. 常规水处理工艺多环芳烃和邻苯二甲酸酯变化分布[J]. 给水排水, 2007, **33** (1):25-29.
- [22] Amir S, Hafidi M, Merlina G, *et al.* Fate of phthalic acid esters during composting of both lagooning and activated sludges [J]. Process Biochem, 2005, **40** (6):2183-2190.
- [23] Ying G G, Williams B, Kookana R. Environmental fate of alkylphenols and alkylphenol ethoxylates—a review [J]. Environ International, 2002, **28** (3):215-226.
- [24] Deborde M, Rabouan S, Gallard H, *et al.* Aqueous chlorination kinetics of some endocrine disruptors [J]. Environ Sci Technol, 2004, **38** (21):5577-5583.
- [25] Lee B C, Kamata M, Akatsuka Y, *et al.* Effects of chlorine on the decrease of estrogenic chemicals [J]. Water Res, 2004, **38** (3):733-739.
- [26] Korshin G V, Kim J, Gan L. Comparative study of reactions of endocrine disruptors bisphenol A and diethylstilbestrol in electrochemical treatment and chlorination [J]. Water Res, 2006, **40** (5):1070-1078.
- [27] 胡建英, 杨敏. 自来水及其水源中的内分泌干扰物质[J]. 净水技术, 2001, **20** (3):3-6.
- [28] 胡建英, 谢国红, 相泽贵子. 4-壬基酚在氯消毒过程中的氧化途径[J]. 环境化学, 2002, **21** (3):254-258.
- [29] 于涵, 胡建英, 金晓辉, 等. 北方某水厂原水和处理过程中邻苯二甲酸酯类的监测[J]. 给水排水, 2005, **31** (6):20-23.
- [30] Campbell C G, Borglin S E, Green F B, *et al.* Biologically directed environmental monitoring, fate, and transport of estrogenic endocrine disrupting compounds in water: a review [J]. Chemosphere, 2006, **65** (8):1265-1280.
- [31] 饶凯锋, 马梅, 王子健, 等. 北方某水厂的类雌激素物质变化规律[J]. 中国给水排水, 2005, **21** (4):13-16.
- [32] 饶凯锋, 马梅, 王子健, 等. 南方某水厂处理工艺过程中内分泌干扰物的变化规律[J]. 环境科学, 2004, **25** (6):123-126.
- [33] 孙庆峰, 邓述波, 余刚. 雌激素活性作为饮用水水质指标的探讨[J]. 中国给水排水, 2007, **23** (12):105-108.