

专论与综述

自来水及其水源中的内分泌干扰物质

胡建英^{1*} 杨敏²

(1. 北京大学城市与环境学系 北京 100871;

2. 中国环境生态研究中心, 环境水化学国家重点实验室 北京 100085)

摘要 残留在自来水中的内分泌干扰物质的来源主要包括水源污染, 配水管网及这些化合物在氯消毒过程中的副产物。水源中检出频率较高的是壬基苯酚、双酚 A、4-t-辛基苯酚、邻苯二甲酸乙基己基酯及来自人畜的雌酮。配水管网中的物质主要是作为塑料添加剂的壬基苯酚、双酚 A 等。在氯消毒过程中, 双酚 A 及 NP 可以分解产生多种副产物。用酵母 Two - hybrid 法对这些副产物的内分泌干扰作用进行了研究, 表明双酚 A 的副产物具有雌激素协同作用, 而 NP 的副产物则具有雌激素拮抗作用。检测出我国某河流及自来水的内分泌干扰活性。

关键词 自来水 内分泌干扰物质 壬基苯酚 双酚 A 酵母 Two - hybrid

Endocrine Disrupting compounds in Tap water and raw water

Hu Jianying¹ Yang Min²

(1. Dept of Town and Environment Beijing University Beijing 100871;

2. SKLEAC, Research Center for Eco - Environmental Sciences, Chinese Academy of Science Beijing 100085)

Abstract Endocrine disrupting compounds in tap water mainly stem from the pollution of raw water for water supply, concrete tank and lining of still pipe in water supply system, and chlorination process. Main endocrine disrupting compounds detected in raw water are of nonylphenol, bisphenol A and di(2-ethylhexyl) phthalate. In addition, bisphenol A and nonylphenol are main compounds released from the lacquer coatings of concrete tank and lining of still pipe in water supply system. Several byproducts of bisphenol A and nonylphenol were found in chlorination. The results based on the yeast two - hybrid system show that while the byproducts of bisphenol A elicited the estrogenic agonist, that of nonylphenol elicited estrogenic antagonist. A tap water and its raw water also elicited endocrine disrupting activity.

Keywords Tap water Endocrine Disrupting compounds nonylphenol bisphenol A yeast two - hybrid

有关化学物质通过食品、水、大气等各种暴露途径对人体健康造成的影响的评价是目前国际上的前沿课题。美国环境保护局 (USEPA) 于 1996 年 3 月开始着手开发建立食品和饮料水中的内分泌干扰化学物质的筛选方法; 日本厚生省 (卫生部) 也于 1998 年 3 月开始着手有关食品和自来水等的内分泌干扰物质的暴露及其危害性研究^[1]。我国有关自来水安全性的研究起步比较晚, 而有关环境中内分泌干扰物质方面的研究工作则是刚刚开始^[2]。

一般来说, 人体暴露农药、树脂添加剂等内分泌

干扰物质的途径除了食品的直接摄取以外, 另一个重要的途径是来自自来水的摄取。自来水的水质污染包括水源污染物质、自来水处理过程及管网中产生的有害物质。为了全面评价自来水中内分泌干扰物质对人体健康的风险性, 不仅需要掌握化学物质的使用情况以及进入环境的数量等, 还需要掌握这些物质在自来水及其水源中的存在状况 (种类、残留量及污染源) 及其在自来水处理过程中的环境化学行为。另外, 从自来水配水管网中溶出的化学物质、包括管道中的树脂、涂料等的影响也不可忽视。

* 国家杰出青年科学基金资助: 49925103

本文简单地阐述自来水中可能出现的内分泌干扰物质的种类、暴露水平以及可能由此引起的健康影响。

1 自来水水源中的内分泌干扰物质的污染状况

日本环境厅从 1974 年开始,在地方自治体的配合下,以水体、底泥、大气、鱼类等为对象,对残留在一般环境中的化学物质的污染状况进行了调查,并在次年以“化学物质和环境”为题公布调查结果。至今为止,世界上也只有日本进行过这样全面的调查。其所涉及到的化学物质多达 760 种,包括 47 种目前被怀疑具有内分泌干扰作用的物质,其中有 12 种物质在水体中被检测出,分别为六氯苯(0.0016 ~ 0.0045 $\mu\text{g/L}$)、六苯酚(0.2 $\mu\text{g/L}$)、-HCH(0.0046 ~ 0.0085 $\mu\text{g/L}$)、p,p'-DDE(0.0011 $\mu\text{g/L}$)、除草醚(0.005 ~ 0.027 $\mu\text{g/L}$)、三丁基锡(0.003 ~ 0.042 $\mu\text{g/L}$)、三苯基锡(0.005 ~ 0.088 $\mu\text{g/L}$)、双酚 A(0.01 ~ 0.268 $\mu\text{g/L}$)、邻苯二甲酸 2-乙基己基酯(4.3 ~ 6.8 $\mu\text{g/L}$)、邻苯二甲酸丁基酯(0.21 ~ 1.4 $\mu\text{g/L}$)、苯并 a 芘(0.005 $\mu\text{g/L}$)、对硝基甲苯(0.21 $\mu\text{g/L}$)^[3]。

与此同时,日本于 1998 年夏季在全国范围内对内分泌干扰的污染状况进行了一次紧急调查,其中包括对 22 种内分泌干扰物质在公共水域及地下水中分布调查。调查地点包括了河川下流的环境基准点(100 个)、湖泊等的环境基准点(5 个)、农业地区、城市地区、工业地区的地下水(8 个)、封闭性海域的环境基准点(17 个),总计为 130 个点。在 22 种物质中,有 11 种被检出。而检出频率较高的是壬基苯酚(NP)(76%)、双酚 A(68%)、4-t-辛基苯酚(62%)、邻苯二甲酸乙基己基酯(55%)及来自人畜的雌酮(61%)^[4]。

以上被检测的化学物质中,壬基苯酚对环境的污染比较严重,它主要通过非离子表面活性剂——烷基酚聚环氧乙烷醚(NPEO)在环境中生物降解产生。NPEO 进入环境后,在生物的作用下逐步降解,而 NP 成为其较为稳定的中间产物。现今由于 NPEO 的广泛应用(全世界的生产量大约为 50 万吨,而我国大约为 10 万吨),NP 在某些水环境中的残留量比较高,引起了世界各国的高度重视。一些研究者发现,水中 NP 浓度达 10 $\mu\text{g/L}$ 时就会发生虹鳟的生殖异常^[5],有人据此按 1/10 的安全系数计算,建议以 1 $\mu\text{g/L}$ 作为环境标准^[6]。而世界各国的许多水体将会超过或接近这一数值。

对我国某河流中的非离子表面活性剂以及壬基酚的调查结果表明,水体中的非离子表面活性剂浓

度最高达 30 $\mu\text{g/L}$ 以上,壬基酚最高为 8 $\mu\text{g/L}$ ^[1,2]。可见是非常严重的。另外,对某水库的水质调查结果表明,该水库水中含有高达 1 $\mu\text{g/L}$ 以上的阿特拉津。有研究表明阿特拉津对两栖动物青蛙的作用浓度较低,在 0.1 $\mu\text{g/L}$ 的浓度条件下,就出现了雌性化现象。因此,阿特拉津对人体的健康也存在潜在的危害性^[7]。

2 自来水中的内分泌干扰物质

有关自来水中内分泌干扰物质的调查报告比较少。日本卫生部对全国 25 个自来水管厂的自来水中的内分泌干扰物质进行了调查。自来水中检测出了微量的邻苯二甲酸丁基、双酚 A、酚类及苯乙烯等(0.1 $\mu\text{g/L}$ 以下)^[8]。德国的 Schleswig Holstein 自来水中发现浓度为 0.002 和 0.001 $\mu\text{g/L}$ 的壬基酚。对以我国某河流作为水源的自来水中的残留量的调查结果表明,传统的自来水处理过程能有效地去除水源中大部分的长链非离子表面活性剂,而壬基酚的去除率只有 60% 左右。自来水中 NP 的最高检出浓度高达 2.7 $\mu\text{g/L}$ ^[2]。虽然有关壬基酚的健康毒性报导还很少,但从前述的野生生物的影响情况来看,如此高浓度的 NP 对人的健康影响值得注意。

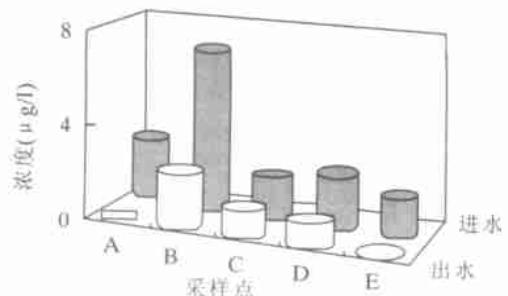


图 1 长江,江陵江及其自来水中的壬基酚浓度^[2]

3 内分泌干扰物质在自来水处理过程中的行为

氯气消毒是自来水处理过程中必不可少的重要操作单元。因此,在自来水安全性评价中对氯气消毒副产物的内分泌干扰作用的评价也是一个非常重要的部分。我们用 GC/MS 和 LC/MS 法对壬基酚及双酚 A 在氯气消毒过程中的副产物进行了机理性研究。发现上述 2 种物质很快地和氯气发生附加反应,产生一系列消毒副产物(壬基酚的分解过程如图 - 2 所示)^[9]。在双酚 A 的分解产物研究中发现,除了氯的附加反应的主反应以外,还检出了酚类的聚合物(如图 - 3)^[10]。用酵母 Two - hybrid 法对这些氯气消毒液的生物作用进行测试后发现,壬基酚的副产物具有 antagonist 作用,而双酚 A 的副产物则比出发物质双酚 A 具有大的内分泌干扰作用。

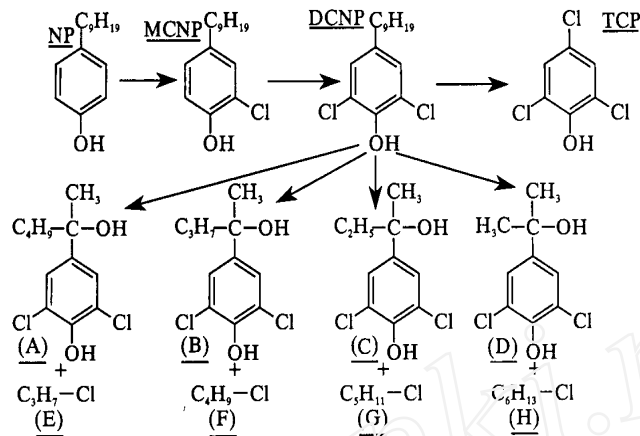


图2 壬基酚的氯气分解途径^[9]

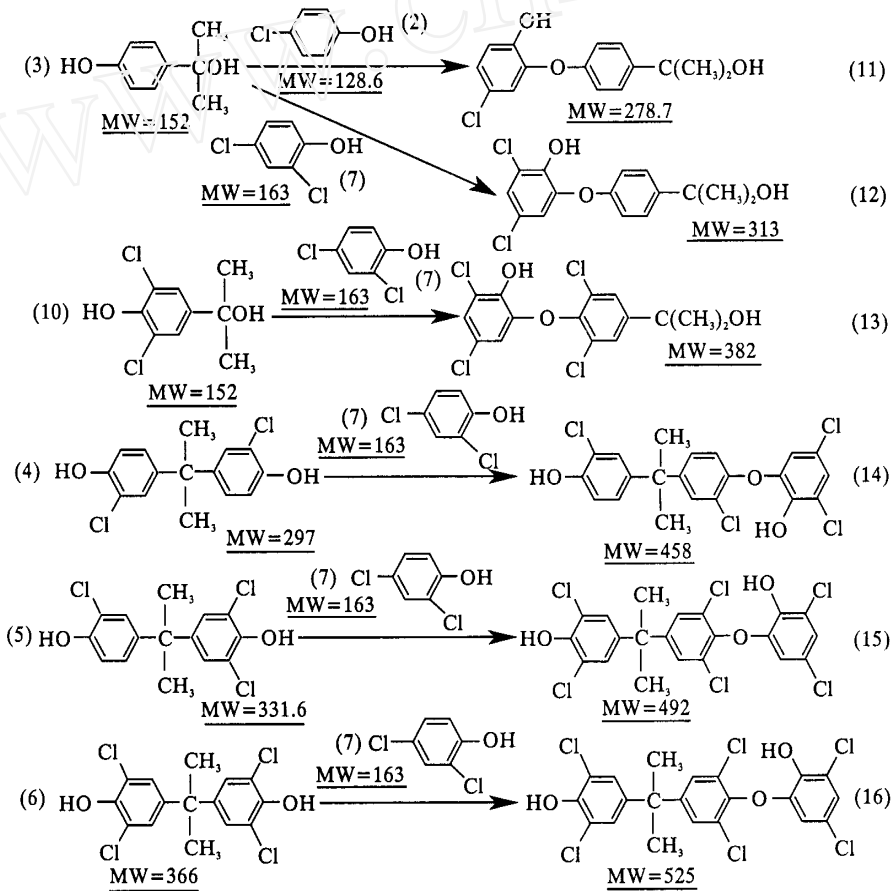


图3 双酚A的氯气消毒产物-酚类聚合物^[10]

4 自来水管材中的内分泌干扰物质^[8]

常用于自来水管材的合成材料包括聚乙烯合成树脂,纤维树脂,橡胶(邻苯二甲酸酯类),油性酚树脂(壬基酚,4-n-壬基酚,4-辛基酚,4-t-辛基酚),聚合碳酸酯,环氧树脂,聚氯乙烯的稳定剂(双酚A),苯乙烯树脂的中间体(苯乙烯)。某些物质在和水长期接触的过程中会从管材中逐步溶出。有关的溶出实验结果表明,壬基酚单位面积最大溶出浓度为

240 $\mu\text{g}/\text{m}^2$ (合成构胶),最低浓度则为1 $\mu\text{g}/\text{m}^2$ (聚乙烯给水管)。双酚A的单位面积最大溶出浓度为5.6 $\mu\text{g}/\text{m}^2$ (用于水泥水槽的环氧树脂涂料),最低浓度为0.4 $\mu\text{g}/\text{m}^2$ (焦油环氧树脂);苯乙烯的最高检出浓度为7000 $\mu\text{g}/\text{m}^2$ (合成橡胶),最低浓度为3.6 $\mu\text{g}/\text{m}^2$ (液体状环氧树脂)。另外各种材料中都检测出邻苯二甲酸丁酯。

5 自来水中内分泌干扰作用活性

以上对可能残留在自来水中的内分泌干扰物质的种类及浓度水平进行了介绍。但是,实际上人们更为关心的是这些物质的生物作用。In vitro 的生物测试方法主要有测试物质和人体雌激素受体的结合活性的方法,及雌激素受体转录活性化试验。后者有酵母法和细胞法。由于酵母法操作比较简单,所需时间少,所以应用得比较广泛。本实验室采用由大阪大学开发的酵母 Two - hybrid 法测试了一系列化学物质(包括氯气消毒副产物)的内分泌干扰活性,并把该方法应用到我国某河流及自来水的测试。在该河流及以此作为水源的自来水中都发现了内分泌干扰作用(如图 - 4 所示)^[11]。

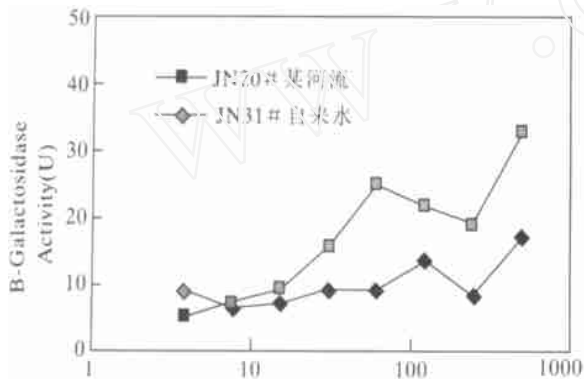


图4 我国某河流及自来水中的内分泌干扰活性^[11]

参考文献

- 1 邵兵,胡建英,杨敏,利用高效液相色谱测定水环境中壬基酚聚氧乙烯醚及其生物降解产物,环境化学, in press.
- 2 邵兵,胡建英,杨敏,我国某流域水环境中壬基酚污染状况调查,环境科学学报(投稿中)
- 3 环境调查实施化学物质一览表(1984 - 1995年),平成8年版化学物质和环境,环境厅环境保健部环境安全课,1996年
- 4 <http://www.eic.or.jp/kisha/199812/53527.html>
- 5 S. Jobling, D. A. Sheahan, S. Jobling, P. Matthiessen, P. Neall, J. P. Sumpter, T. Taylor, N. Zaman, Environ. Toxicol. Chem., 16, 534, 1997.
- 6 R. Reaner, Environ. Sci. Technol., 31, 316A, 1997
- 7 日本环境报,2001年,3月16日
- 8 日本厚生省,自来水中内分泌干扰物质的暴露及其行为研究报告书,1998 - 2000年
- 9 胡建英,谢国红,相泽贵子,自来水处理过程中的氯消毒对壬基酚的内分泌干扰作用的影响评价,日本水环境学会,2001
- 10 Takako AIZAWA, Jian - ying HU(胡建英), S. OOKUBO and Shoyichi KUNIKANE, Liquid Chromatography/Mass Spectroscopy and Quantum Chemical Modeling Analysis of Aqueous Chlorinated Bisphenol A. An Evaluation on Estrogen Receptor Binding Affinity of Byproducts, Proceedings of 20th International Symposium on Halogenated Environmental Organic Pollutants and POPs, Vol. 49, p404, August 2000.
- 11 胡建英,谢国红,李功,酵母 Two - hybrid 法筛检环境中内分泌干扰物质,环境科学,(投稿中)

第一作者简介:胡建英,1965年4月出生,1988年华东理工大学硕士研究生毕业。1992年日本广岛大学博士毕业。先后在日本造水促进中心,日本卫生部国立公众卫生院水道工学部任职,现北京大学城市环境系副教授 收稿日期:2001年4月

(上接第33页)

水反冲,气水反冲采用压缩空气,空气压力应不低于20 Kpa。回水反冲速度在0.0137m/s下,仅7分钟,床层截留悬浮物绝大部分被除去。此时反冲洗水不超过5%(反冲洗水和滤出水体积之比)。

6 工程应用

6.1 湖南某制革厂锅炉房一台D2L4 - 13 - A型锅炉除尘废水采用炉渣过滤处理,废水全部回用。原废水悬浮物浓度从1700mg/L下降到15~40mg/L, COD_{Cr}值从400~900mg/L下降到100~400mg/L,硫化物从2.84mg/L降到1.78mg/L, pH值从2.4~3.3上升到7.9~9.0,而其沉淀池面积仅为15m²。

6.2 湖南常德卷烟厂锅炉房共5台80t/h工业锅炉配用麻石水膜除尘器5台,原来全部采用自来水除尘。1993年采用酸性除尘废水经炉渣和石英微

孔陶瓷两级过滤后循环回用,原水SS 340~440mg/L、硫酸根 HSO₄⁻浓度为600mg/L, pH < 3,治理后循环水质SS为13~45mg/L, HSO₄⁻为100mg/L, pH为6.5。采用新工艺5台锅炉年排放废水117万m³全部回用,其处理设施(含沉淀池、沉渣池、循环水池等)占地仅为800m³。

参考文献

- 1 杨春平等. 锅炉脱硫除尘废水处理与循环技术. 重庆环境科学, 1995, 17(3): 15~16
- 2 杨联京. 碱渣中和法在灰水回用中应用. 中国给水排水, 1995, 11(4): 9
- 3 李彩亭等. 炉渣处理烟气脱硫除废水. 环境与开发, 1996, 11(4): 10~12
- 4 台明青等. 火电厂灰渣水溶性试验. 化工环保, 1998, 18(3): 181
- 5 王学文等. 炉渣在深层过滤中的应用研究. 环境工程, 1994, 12(5): 44

第一作者简介:刘精今,男,1950年出生。高级工程师,从事水污染治理工作。收稿日期:2001年3月。