

文章编号 :1001-5914(2004)05-0288-03

饮用水中壬基酚及其前体物的分布特性

周鸿¹, 张晓健¹, 胡建英², 金芬², 林爱武³, 樊康平³, 王占生¹

摘要 :目的 调查具有雌激素作用的内分泌干扰物(EDCs)壬基酚(NP)及其在环境中的前体物非离子表面活性剂壬基酚聚氧乙烯醚(NPEOs)在某市饮用水中的分布特点。方法 于 2002 年丰水期和枯水期采集某市饮用水,采用 LC-MS 法测定水中的 NPEOs(聚合度 $n>2$)浓度,GC-MS 法测定水中的 NP1EO、NP2EO 和 NP 浓度。结果 不同原水中的 NPEOs 浓度($n=5\sim 15$)为 $0.210\sim 3.355\ \mu\text{g/L}$,不同聚合度 NPEOs 的浓度不呈现高斯分布,NP 的浓度为 $0.010\sim 0.040\ \mu\text{g/L}$,低于推荐的环境标准值($1\ \mu\text{g/L}$)。管网水中不同聚合度 NPEOs 分布与原水相似。结论 该市主要水源已受到一定程度的 NPEOs 污染,净水工艺对 NPEOs 及其降解产物 NP 的控制作用有待进一步研究,虽然目前污染不是很严重,但是严格管理上游工业污水的排放仍然是不容忽视的问题。

关键词 :水污染 ;内分泌干扰物 ;壬基酚 ;壬基酚聚氧乙烯醚

中图分类号 :R123.5

文献标识码 :A

Distribution Characteristics of Nonylphenol and Its Precursors, Nonylphenol Ethoxylates in Drinking Water of A City
ZHOU Hong, ZHANG Xiao-jian, HU Jian-ying, et al. Department of Environmental Science and Technology, Tsinghua University, Beijing 100084, China

Abstract: Objective To investigate the distribution characteristics of nonylphenol (NP), one kind of estrogenic endocrine disrupting chemical and its precursors, nonylphenol ethoxylates(NPEOs), one kind of non-ion surfactants in drinking water of a city. **Methods** In 2002, surveys on drinking water quality in the city were carried out during low-water and high-water periods. Concentrations of NPEOs($n>2$) were detected by LC-MS and contents of NP1EO, NP2EO and NP were detected by GC-MS. **Results** The results in the present paper showed that contents of NPEOs($n=5\sim 15$) were between $0.210\sim 3.355\ \mu\text{g/L}$ and NPEOs of different polymeric number (n) didn't approximate to Gauss distribution. Concentration of NP varied from $0.010\sim 0.040\ \mu\text{g/L}$, much lower than the commended environmental standard value($1\ \mu\text{g/L}$). Distribution of NPEOs in tap water was similar to that in source water. **Conclusion** Either surface water or groundwater source are contaminated by NPEOs to some extent. Further studies are necessary about control of NPEOs and NP by water treatment processes. Although recent contamination isn't serious, it is still important to manage the discharge of upstream wastewater and enhance the protection of water source.

Key words: Drinking water contamination; Endocrine disrupting chemicals; Nonylphenol; Nonylphenol ethoxylates

壬基酚(nonylphenol, NP)是具有雌激素作用的内分泌干扰物质^[1-3],有研究表明,当水中的壬基酚浓度达到 $10\ \mu\text{g/L}$ 时,虹鳟会发生生殖异常^[4]。NP 是壬基酚

聚氧乙烯醚(nonylphenol ethoxylates, NPEOs)在环境中的主要生物降解产物之一,而 NPEOs 在我国的年产量约为 $5\times 10^4\sim 6\times 10^4$ (5~6 万吨)^[5],是一种在人们的日常生活和工业生产中广泛应用而且起着重要作用的非离子表面活性剂^[6,7]。使用后的 NPEOs 主要通过工业废水和城市污水处理系统进入水体,也有一部分直接排放进入环境。在英国,每年大约有 37% 的表面活性剂使

作者单位 :1.清华大学环境科学与工程系(北京 100084) 2.北京大学环境学院(北京 100083) 3.北京自来水集团有限公司水质监测中心(北京 100081)
作者简介 :周鸿(1971-),女,湖南长沙人,讲师,博士研究生,从事饮用水卫生研究。

评价具有一定的指导意义,同时也提示烟草烟气中其他有害物质如苯并芘、自由基、重金属等可能在吸烟诱发的基因突变中起重要作用,需要进一步研究。

(感谢郑州烟草研究院赵明月、谢剑平研究员,中国疾病预防控制中心环境所刘东山同志,南华大学公共卫生学院刘玮同志、中国人民解放军 307 医院整形外科胡燕同志,对本研究的大力支持与帮助。)

参考文献 :

[1] Hecht SS. Cigarette smoking and lung cancer: chemical mechanisms and approaches to prevention[J]. Lancet Oncol, 2002, 3: 461-469.
[2] Hoffmann D, Hoffmann I, El-Bayoumy K. The less harmful cigarette: a controversial issue, a tribute to Ernst L. Wynder[J]. Chem Res Toxicol, 2001, 14: 767-790.

[3] 王彦亭, 谢剑平, 张虹, 等. 降低卷烟烟气中有害成分的技术研究[J]. 中国烟草学报, 2003, 9(3): 1-7.
[4] Norman A, Mitchell JC, Iwamoto KS. A sensitive assay for 6-thioguanine-resistant lymphocytes[J]. Mutat Res, 1988, 208: 17-19.
[5] Prokopeczyk B, Cox JE, Upadhyaya P, et al. Effects of dietary 1, 4-phenylenebis(methylene)selenocyanate on 4-(methylnitrosamino)-1-(3-pyridyl)-1-butanone-induced DNA adduct formation in lung and liver of A/J mice and F344 rats[J]. Carcinogenesis, 1996, 17: 749-753.
[6] 朱茂祥, 张劲松, 杨陟华, 等. 纳米硒对 4-甲基亚硝胺-1-(3-吡啶)-1-丁酮诱发昆明小鼠肺癌的防治研究[J]. 癌症, 2000, 19(10): 883-886.
[7] 杨陟华, 朱茂祥, 龚谔芬, 等. NNK 诱发人支气管上皮细胞恶性转化及氧化损伤机制研究[J]. 癌变·畸变·突变, 1999, 11(4): 184-187.
[8] Cole J, Skopek TR. Somatic mutant frequency, mutation rates and mutational spectra in the human population in vivo[J]. Mutat Res, 1994, 304: 33-105.

用后进入各种水体环境^[8]；在我国，由于污水处理率不高，直接排放进入环境的 NPEOs 的比例会更高一些。虽然饮用水中内分泌干扰物多为纳克或微克级物质，浓度很低，但是，低浓度长期作用后引起不良影响正是内分泌干扰物的特点。近年来，对 NPEOs 及其生物降解产物 NP 的研究引起了国内外研究者的广泛重视。我国目前还没有针对水源水和管网水中 NPEOs 及 NP 的相关研究，鉴于 NP 的雌激素作用和 NPEOs 是壬基酚在环境中的主要前体物之一的事实，笔者认为有必要对饮用水中的 NPEOs 的浓度水平和分布特点进行调研，为进一步的研究打下基础。

1 材料与方 法

M 水库是某市重要的饮用水水源地，该水库水经引水渠到达该市，有一部分输送到 T 湖，供给 T 水厂；S 水库今后可能是该市的备用水源。因此，选择 M 水库、T 湖和 S 水库共 3 处地表水源和市内 1 处地下水水源作为研究对象，于枯水期（2002 年 6 月 24 日）和丰水期（2002 年 9 月 9 日）分别采集水样，每个水样采 10 L，用洗净的 1 L 玻璃瓶盛放，取样前用待取水洗 2 遍，且需取满瓶水，排除气泡。检测水样中 NPEOs 的含量和不同聚合度 NPEOs 的分布；同时，以 N 水厂（以 M 水库水为水源）为研究对象，对比了丰水期和枯水期原水和管网水中 NPEOs 和 NP 的浓度，并进行了分析。

NPEOs 是不同聚合度同系物的混和体，聚合度由平均乙烯氧基团数(EO)表征，如 NPEO_n(n=9)即平均聚合度为 9 的 NPEOs 同系物的混合物，标准品中，各单体的浓度分布遵循高斯分布，见图 1。本研究采用液相色谱-质谱(LC-MS)法测定 NPEOs(n>2)，采用气相色谱-质谱(GC-MS)法测定 NP1EO、NP2EO 和 NP，具体方法及质量控制(方法的回收率和检出限等)可参见文献[9]。

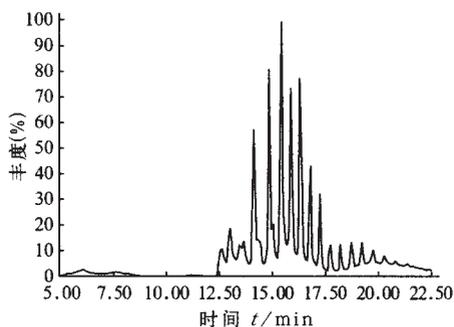


图 1 NPEO_n(n=9)标准品总离子流色谱图

2 结果与讨论

2.1 某市主要水源水中的 NPEOs 及 NP 分布

枯水期时，各水源水中均检出了 NP，浓度为 0.010~0.040 μg/L，T 湖水中的 NP 浓度最高，为推荐环境安全控制值(1 μg/L)的 4%；丰水期时，各水样中 NP

的浓度都低于检出限(10 ng/L)。从表 1 可以看出，枯水期时原水中 NPEOs 浓度按以下顺序递减：M 水库>T 湖>S 水库>地下水，其中 M 水库水 NPEOs 浓度为 3.355 μg/L，远高于其他 3 个原水；丰水期时 NPEOs 浓度按以下顺序递减：S 水库>T 湖>M 水库>地下水；其中，S 水库水中的 NPEOs 浓度最高，但仅为枯水期 M 水库水的 12.8%。

表 1 不同原水丰水期和枯水期 NP 和 NPEOs 浓度 (μg/L)

水样	丰水期		枯水期	
	NP	NPEOs	NP	NPEOs
M 水库	未检出	0.294	0.020	3.355
T 湖	未检出	0.342	0.040	1.426
S 水库	未检出	0.429	0.023	0.403
地下水	未检出	0.247	0.013	0.210

图 2 所示为枯水期时各原水中不同聚合度 NPEOs 分布，各原水中均检出了聚合度为 5~15 的 NPEOs。可以看出，实际水体中不同聚合度 NPEOs 浓度不符合高斯分布规律，与 NPEOs 标准品不同。水环境中 NP8EO 和 NP9EO 浓度最高，与标准品一致，但是聚合度较小的 NPEOs（如 n=5）浓度却明显高于标准品，这说明 NPEOs 在环境中迁移时已经经历了一定的转化过程，由于微生物作用，较高聚合度的 NPEOs 已经降解成为较低聚合度的 NPEOs^[10]。

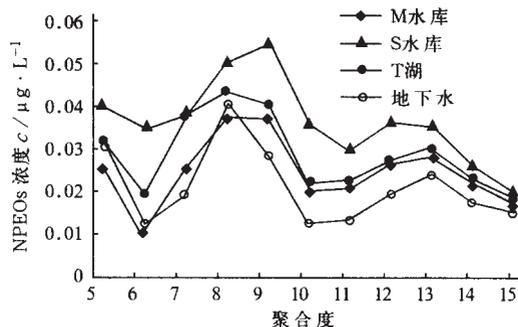


图 2 枯水期不同水源水不同聚合度 NPEOs 分布

与其他国家水体中的 NPEOs 或 NP 浓度(表 2)相比，该市水源水中的 NPEOs 或 NP 浓度处于较低水平。意大利和日本水体中 NPEOs 的浓度分别为 0.64~4.30 μg/L 和 50~70 μg/L^[8]。可见，该市水源水中 NPEOs 浓度远低于日本，与意大利水平接近。可见，M 水库保护得较好，S 水库的 NPEOs 污染也不严重。

表 2 其他国家水体中的 NPEOs 或 NP 的浓度^[8] (μg/L)

国家	NP	NP1EO	NP2EO
英国	0.20~180.00		
德国	0.01~0.40		
瑞士	<0.30~45.00	<0.50~69.00	<0.3~30.0
美国	0.12~0.64	0.04~0.60	0.3~30.0
加拿大	<0.01~0.92		

2.2 管网水中 NPEOs 及 NP 水平

原水进入自来水厂经过净水工艺处理后由输配水

管网送至不同地区的用户,所以管网水中的 NPEOs 及 NP 浓度水平直接关系到用户健康,值得注意。因为样品前处理很复杂,样品量不宜过大,先选取以 M 水库水为原水的 N 水厂的 1 个管网点作为采样点进行初步研究。

枯水期时,原水 NPEOs 浓度为 $3.355 \mu\text{g}/\text{L}$,管网水 NPEOs 浓度为 $0.659 \mu\text{g}/\text{L}$,则水处理工艺对 NPEOs 的去除率为 80.36%;丰水期时原水 NPEOs 为 $0.294 \mu\text{g}/\text{L}$,管网水则为 $1.483 \mu\text{g}/\text{L}$,与原水相比,增加了 4 倍。因此,尽管丰水期原水的 NPEOs 浓度较低,管网水却比丰水期高,具体原因有待进一步研究。

由图 3 可以清楚地看出,管网水中不同聚合度 NPEOs 的分布规律与原水中大致相同,均不呈现高斯分布规律。枯水期原水中,高聚合度 NPEOs ($n=11\sim 15$) 浓度明显随聚合度升高而降低,对应的管网水中不同聚合度 NPEOs 浓度的差别更小,这进一步说明虽然饮用水中的 NPEOs 为痕量有机污染物,给水处理工艺中煤滤池和活性炭滤池中微量的微生物通过共代谢作用仍然可能对其有一定的降解作用^[11,12]。所以,由于水处理工艺的缓冲作用,虽然丰水期和枯水期原水 NPEOs 浓度差别很大(枯水期是丰水期时的 10 倍),管网水 NPEOs 的浓度差别很小,不同聚合度 NPEOs 均在 $0.2 \mu\text{g}/\text{L}$ 以下。

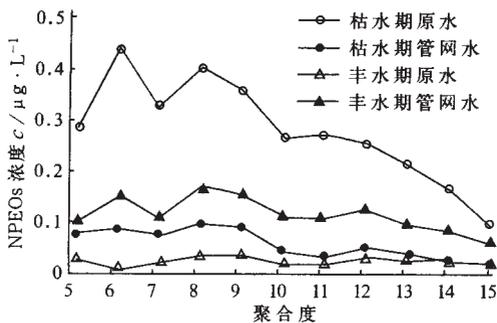


图 3 N 水厂原水和管网水中不同聚合度 NPEOs 分布

2.3 NPEOs 污染来源分析

M 水库及入河流域面积为 $15\ 800 \text{ km}^2$,流域内有近百万人口,约 10^5 hm^2 耕地。调查表明,该流域内每年施用各种农药几十吨,有重点工矿企业 147 家,主要行业有采矿业(铁矿、金矿、石墨矿、煤矿等)、造纸、食品加工、屠宰、化工、化肥、皮毛加工等。20 世纪 90 年代初期调查表明,该流域年排放污水量在一千多万吨以上,不经处理即排入地表河流,最终汇入 M 水库之中^[13]。采矿业、造纸、化工、化肥、皮毛加工等工业排放的污水中都有可能含有 NPEOs 类污染物,因为 NPEOs 可以用作纸张脱墨剂、农药乳化剂、毛毯洗涤剂、高湿分散剂、润湿剂、乳化剂、增溶剂、破乳剂、合成乳胶稳定剂、金属或机械工业的净洗剂、匀染剂、钙皂分散剂等,后 2 种主要用于纺织工业的印染处理^[13]。

丰水期时地下水水源中含有 $0.210 \mu\text{g}/\text{L}$ 的 NPEOs,枯水期时为 $0.247 \mu\text{g}/\text{L}$ 。这一现象说明,由于 NPEOs 的广泛应用,废弃物的不当处置可能使垃圾填埋渗滤液中含有 NPEOs 类物质,下渗到地层中,已经给地下水源带来了一定的污染。

3 小结

该市主要水源水中均含有一定量的 NPEOs,浓度范围为 $0.210\sim 3.355 \mu\text{g}/\text{L}$,低于其他国家水体中 NPEOs 的含量或与其低限值相近;NPEOs 聚合度范围为 5~15,在迁移到水库的过程中经历了一定的降解转化作用,高聚合度 NPEOs 浓度减小,故各原水水样中不同聚合度 NPEOs 的浓度不呈现高斯分布规律;枯水期时原水和管网水中均检出微量 NP,浓度为 $0.01\sim 0.04 \mu\text{g}/\text{L}$,最高值为环境推荐安全值($1 \mu\text{g}/\text{L}$)的 4%;管网水中不同聚合度 NPEOs 分布与原水相似,但是净水工艺各处理构筑物对 NPEOs 及其降解产物 NP 的控制作用有待进一步仔细研究。研究表明,该市的地表水源和地下水源均已受到了一定程度的 NP 和 NPEOs 污染;虽然目前污染不是很严重,但是不能有松懈或麻痹大意的思想,应当一如既往地严格管理上游工业污水的排放,尽可能减少内分泌干扰物进入水源水的量,从而达到源头控制的目的。

参考文献:

- [1] 齐文启,孙宗光.痕量有机污染物的监测[M].北京:化学工业出版社,2001.3-15.
- [2] Gutendorf B, Westendorf J. Comparison of an array of in vitro assays for the assessment of the estrogenic potential of natural and synthetic estrogens, phytoestrogens and xenoestrogens[J]. Toxicology, 2001, 166:79-89.
- [3] 王宏,沈英娃.烷基酚聚氧乙烯醚类物质的环境雌激素效应[J].中国环境科学,1999,19(5):427-431.
- [4] Jobling S, Sheahan D, Osborn JA, et al. Inhibition of testicular growth in rainbow trout exposed to estrogenic alkylphenolic chemicals[J]. Environ Toxicol Chem, 1996,15:194-202.
- [5] 黄洪周.化工产品手册——工业表面活性剂[M].北京:化学工业出版社,1999.2-3.
- [6] 徐燕莉.表面活性剂的功能[M].北京:化学工业出版社精细化工出版中心,2000.26-29.
- [7] 赵维蓉,张胜义,章于川,等.表面活性剂化学[M].合肥:安徽大学出版社,1997.18-22.
- [8] 邵兵.我国部分水系中壬基酚聚氧乙烯醚的暴露量研究[D].北京:中国科学院生态中心,2002.3-8.
- [9] 邵兵,胡建英,杨敏.高效液相色谱法测定水环境中壬基酚聚氧乙烯醚及其生物降解产物[J].环境化学,2001,22(6):600-605.
- [10] Fujita M, Ike M, Mori K, et al. Behaviour of nonylphenol ethoxylates in sewage treatment plants in Japan-biotransformation and ecotoxicity[J]. Water Sci Technol, 2000,42:23-30.
- [11] 许保玖,安鼎年.给水处理理论与设计[M].北京:中国建筑工业出版社,1992.374-376.
- [12] 夏北成.环境污染生物降解[M].北京:化学工业出版社环境科学与出版中心,2002.141-149.
- [13] 梁梦兰.表面活性剂和洗涤剂——制备、性质、应用[M].北京:科学技术文献出版社,1990.244-246.

(收稿日期 2003-12-19)