

· 试验研究 ·

# 南方某水厂处理工艺过程中甾体雌激素的变化规律

李青松<sup>1,2</sup>, 高乃云<sup>2</sup>, 马晓雁<sup>3</sup>, 蒋增辉<sup>4</sup>

(1. 厦门理工学院水资源环境研究所, 福建 厦门 361005; 2. 同济大学污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092;  
3. 浙江工业大学建筑工程学院, 杭州 310014; 4. 上海市供水调度监测中心, 上海 200002)

**摘要:** 对南方某水厂处理工艺过程中甾体雌激素进行了研究。采用固相萃取-高效液相色谱法对水源水和各处理工艺的出水进行了检测, 探讨了该水厂不同处理工艺对甾体雌激素的去除效果。结果表明: 各处理工艺段水样甾体雌激素均有检出, 且浓度较高。工艺中甾体雌激素均有不同程度的去除, 甾体雌激素去除率为 19.51% ~ 50%, 研究表明, 现有工艺(预氯化+絮凝沉淀工艺)不能有效去除甾体雌激素。

**关键词:** 饮用水; 甾体雌激素; 水处理工艺; 去除

中图分类号: X703

文献标识码: A

文章编号: 1001-3644(2011)03-0001-04

## Changes of Steroidal Estrogens during Water Treatment Processes of a Drinking Water Work in Southern China

LI Qing-song<sup>1,2</sup>, GAO Nai-yun<sup>2</sup>, MA Xiao-yan<sup>3</sup>, JIANG Zeng-hui<sup>4</sup>

(1. Water Resources & Environment Institute, Xiamen University of Technology, Xiamen, Fujian 361005, China;

2. State Key Laboratory of Pollution Control & Resources Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China;

3. College of Civil Engineering & Architecture, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China;

4. Shanghai Municipal Water Supply Dispatching & Monitoring Center, Shanghai 200002, China)

**Abstract:** The variation regularity of steroid estrogens (SEs) during water treatment processes of a drinking water work in Southern China was investigated. The source water and the effluent of every treatment process were detected by solid phase extraction (SPE) and high efficiency liquid chromatography (HPLC) to study removals of SEs for different water treatment processes. The results showed that SEs were detected out for all water treatment processes with high concentration. SEs was removed with different rate from 19.51 to 50%. It concluded that the present water treatment process (pro-chlorination and flocculation process) could not remove SEs efficiently.

**Keywords:** Drinking water; SEs; water treatment process; removal

天然和合成甾体雌激素 (Steroid Estrogens, SEs) 被认为是内分泌干扰物中雌激素效应最强的一类物质<sup>[1]</sup>, 有研究表明它们能对人体的生殖和免疫造成危害<sup>[2,3]</sup>。近来水环境中痕量水平的 SEs 引起了人们的极大关注。因此, 有必要对和人们的

健康密切相关的饮用水处理工艺中的甾体雌激素进行研究。

本研究以甾体雌激素中的 17 $\beta$ -雌二醇(E2)、雌酮(E1)、雌三醇(E3)和人工合成雌激素 17 $\alpha$ -乙炔基雌二醇(EE2)为研究对象, 针对南方某水厂的原水和各处理工艺的出水, 采用 SPE-HPLC 法对水样中甾体雌激素进行检测, 并对该水厂不同工艺去除甾体雌激素的效果进行了评价。

## 1 材料和方法

### 1.1 样品采集和前处理

2006年5~12月采集水厂原水和各处理工艺

收稿日期: 2010-12-31

基金项目: 国家科技重大专项基金资助项目(2008-ZX07421-002); 国家自然科学基金项目(51008261); 福建省科技厅青年人才项目(2008F3109); 中国科学院城市环境与健康重点实验室开放基金项目资助(KLUEH201010)。

作者简介: 李青松(1979-), 男, 山东东明人, 2007年毕业于同济大学市政工程专业, 博士。主要研究方向为水处理理论与技术。

出水,其常规处理工艺流程如图 1 所示。分别在常规处理工艺流程的①,②,③三点采样。采样点①为水厂原水;采样点②为沉淀池出水;采样点③为清水池出水。

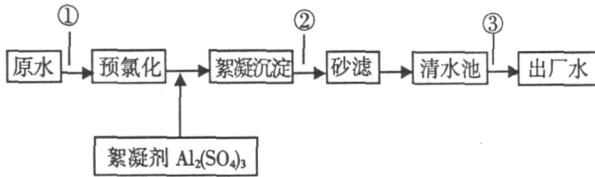


图 1 常规处理工艺流程及采样点分布

Fig. 1 Flow diagram of conventional treatment process and sampling sites

在水厂现场将各工艺流程的水样用容量为 1L 的棕色玻璃试剂瓶采集,在取样前,用铬酸洗液浸泡试剂瓶,铬酸浸洗后用自来水和去离子水多次冲洗采集瓶,并在 200℃ 的温度下加热烘干 1 小时,以去除瓶子内壁可能附着的其他干扰物质的影响。

现场采集水样(同一地点取 3 次水样进行混合)后,迅速转移至实验室,在 4℃ 条件下保存,并以尽可能快的速度进行液相检测分析,每个水样重复测定 3 次。

## 1.2 仪器与试剂

高效液相色谱仪(岛津 LC-2010 AHT)测定;高效液相色谱仪配备双恒流泵(0.001 ~ 5 mL/min)、shim-pack VP-ODS 色谱柱(150mm × 4.6mm i. d.)、预柱(4.6mm i. d.)、自动进样器(0.1 ~ 100μL)、UV 检测器(190 ~ 600nm)和 CLASS-VP 色谱工作站。Supelco 固相萃取装置(美国生产),包括 Supelco Visiprep™ DL(12 孔多歧管固相萃取装置),Supelco Visiprep™ Large Volume Sampler(大体积采样器)。BOA-P504-BN 型无油隔膜真空泵,KL512 型恒温水浴氮吹仪(北京康林科技有限责任公司)。SPE 萃取柱为商品化的聚丙烯固相萃取柱(Supelco Envi-18, 17% C 6mL/g)。

试验使用的标准物质 EE2、E2、E1 和 E3 均为色谱纯试剂,Aldrich 公司生产;流动相-乙腈为 HPLC 级,Sigma 公司生产;实验用水为 Milli-Q 超纯水(18.2 MΩ),实验所用其它试剂 HCl、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 等为分析纯。

标准储备液的制备:精确称取一定量的 EE2、E2、E1 和 E3 等,将其溶解于乙腈中。

## 1.3 色谱条件

SEs 的浓度均采用高效液相色谱仪(HPLC)

测定,用外标法定量,EE2 测定的色谱条件为:流动相为乙腈:水 = 50:50;流动相流速:0.8mL/min;检测波长:220nm。E2、E1 和 E3 在 279nm 有强烈吸收,因此选用 279nm 作为检测波长 E2、E1 和 E3 的色谱条件为:流动相为乙腈:水 = 70:30;流动相流速:0.8mL/min。检测时信噪比 S/N > 3,方法的加标回收率为 70% ~ 110%,RSD 为 1% ~ 10%。

## 2 结果与讨论

### 2.1 水厂各处理工艺段水样检测结果

5 ~ 12 月对水厂进行了为期 8 个月的取样分析,检测结果见下表。由表可知,原水及其常规处理工艺出水中均能检测到 17α-乙炔基雌二醇、17β-雌二醇、雌酮和雌三醇的存在。

表 水样中检出的甾体雌激素的平均浓度

Tab. Average concentrations of Steroid		Estrogens detected in water samples (μg/L)			
时间	水样	EE2	E2	E1	E3
5 月	原水	0.07	Nd <sup>①</sup>		
	沉淀水	0.06	0.03	NA <sup>②</sup>	NA <sup>②</sup>
	出厂水	0.06	Nd <sup>①</sup>		
6 月	原水	0.14	0.154		
	沉淀水	0.07	0.12	NA <sup>②</sup>	NA <sup>②</sup>
	出厂水	0.02	0.07		
7 月	原水	0.05	0.05		
	沉淀水	0.06	Nd <sup>①</sup>	NA <sup>②</sup>	NA <sup>②</sup>
	出厂水	0.04	Nd <sup>①</sup>		
8 月	原水	Nd <sup>①</sup>	Nd <sup>①</sup>		
	沉淀水	Nd <sup>①</sup>	Nd <sup>①</sup>	NA <sup>②</sup>	NA <sup>②</sup>
	出厂水	Nd <sup>①</sup>	Nd <sup>①</sup>		
9 月	原水	Nd <sup>①</sup>	0.49	0.021	0.02
	沉淀水	Nd <sup>①</sup>	0.58	0.023	Nd <sup>①</sup>
	出厂水	Nd <sup>①</sup>	0.60	0.022	Nd <sup>①</sup>
10 月	原水	0.07	0.30	0.03	Nd <sup>①</sup>
	沉淀水	0.05	0.24	0.03	Nd <sup>①</sup>
	出厂水	0.06	0.13	0.01	Nd <sup>①</sup>
11 月	原水	0.02	Nd <sup>①</sup>	0.01	Nd <sup>①</sup>
	沉淀水	Nd <sup>①</sup>	Nd <sup>①</sup>	0.02	Nd <sup>①</sup>
	出厂水	Nd <sup>①</sup>	Nd <sup>①</sup>	0.021	Nd <sup>①</sup>
12 月	原水	Nd <sup>①</sup>	Nd <sup>①</sup>	0.12	0.04
	沉淀水	Nd <sup>①</sup>	Nd <sup>①</sup>	0.09	0.05
	出厂水	Nd <sup>①</sup>	Nd <sup>①</sup>	0.05	0.03

注:①低于检测限;②没有检测。

取样点检出的甾体雌激素浓度变化较大, 原水中  $17\alpha$ -乙炔基雌二醇、 $17\beta$ -雌二醇、雌酮和雌三醇的浓度范围分别为  $0.00 \sim 0.14 \mu\text{g/L}$ ,  $0.00 \sim 0.60 \mu\text{g/L}$ ,  $0.01 \sim 0.12 \mu\text{g/L}$  和  $0.00 \sim 0.05 \mu\text{g/L}$ 。

2006 年 8 个月的监测表明: 原水中  $17\alpha$ -乙炔基雌二醇的平均浓度为  $0.043 \mu\text{g/L}$ , 出厂水中的平均浓度为  $0.0225 \mu\text{g/L}$ 。

原水中  $17\beta$ -雌二醇的平均浓度为  $0.09 \mu\text{g/L}$ 。出厂水中  $17\beta$ -雌二醇的平均浓度为  $0.083 \mu\text{g/L}$ , 高于  $17\alpha$ -雌二醇的平均浓度。原水中雌酮的平均浓度为  $0.045 \mu\text{g/L}$ , 出厂水的浓度为  $0.025 \mu\text{g/L}$ 。原水中雌三醇的平均浓度为  $0.015 \mu\text{g/L}$ , 出厂水的浓度为  $0.0075 \mu\text{g/L}$ 。四种被调查的甾体雌激素中 E2 浓度高于 E1、EE2 和 E3。

原水中 4 种甾体雌激素的平均浓度为  $17\beta$ -雌二醇  $> 17\alpha$ -乙炔基雌二醇  $> 雌酮 > 雌三醇$ 。大多数研究表明甾体雌激素的含量极低甚至低于检测限, E1 是唯一经常检测到的甾体雌激素。但是本研究中除了雌三醇浓度较低, 检出次数较少外,  $17\beta$ -雌二醇、 $17\alpha$ -乙炔基雌二醇和雌酮的浓度均较高。

欧洲和日本的调查结果一般为  $< \text{LOD} \sim \text{ng/L}$  之间<sup>[4, 5]</sup>, 被调查水厂的甾体雌激素水平高于国外的调查水平, 但是与我国台湾的淡水河及松花江的调查结果相接近<sup>[6, 7]</sup>。甾体雌激素的主要来源是人和动物的尿液排泄, 有研究表明大多数较高的甾体雌激素浓度的水体是因为它们遭受到了人类、工业及农业废水的污染<sup>[8]</sup>。被调查水厂位于太湖流域, 人口密度近  $3000 \text{ 人/km}^2$ , 且工农业发达, 污水排放前未经充分经过处理, 以致进入水体污染原水。被调查水厂较高的甾体雌激素浓度可能与此有关。

水厂原水及其常规处理工艺出水中的  $17\alpha$ -乙炔基雌二醇、 $17\beta$ -雌二醇、雌酮和雌三醇浓度接近 Johnson<sup>[9]</sup> 和 Ying<sup>[10]</sup> 等对污水处理厂出水的调查结果接近, 这说明水厂已经受到甾体雌激素的严重污染, 饮用水中甾体雌激素已经成为需要引起严重关注的一类污染物。

## 2.2 水厂各工艺对甾体雌激素的去除效果分析

在水厂原水及经常规工艺单元处理的出水中, 四种甾体雌激素的平均浓度变化情况如图 2 所示。

由图 2 可以看出, 原水、沉淀水和出厂水中  $17\alpha$ -乙炔基雌二醇的平均浓度分别为  $0.04375$ 、 $0.03$  和  $0.0225 \mu\text{g/L}$ ,  $17\beta$ -雌二醇的平均浓度分别为  $0.12425$ 、 $0.12125$  和  $0.1 \mu\text{g/L}$ , 雌酮的平均浓度分别为  $0.04525$ 、 $0.04075$  和  $0.0225 \mu\text{g/L}$ , 雌三醇的平

均浓度分别为  $0.015$ 、 $0.0125$  和  $0.0075 \mu\text{g/L}$ 。

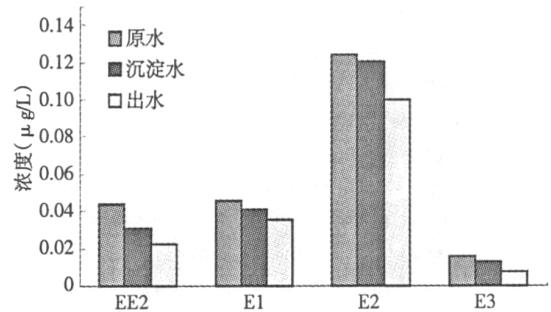


图 2 常规处理工艺中四种甾体雌激素浓度的变化  
Fig. 2 Concentration variation of four steroid estrogens in conventional treatment process

检测发现, 原水经过各工艺单元处理后,  $17\alpha$ -乙炔基雌二醇、 $17\beta$ -雌二醇、雌酮和雌三醇的去除率分别为  $48.57\%$ 、 $20.99\%$ 、 $19.52\%$  和  $50\%$ 。表明预氯化、混凝沉淀及砂滤工艺无法有效地去除甾体雌激素。

有研究表明氯化处理能对实验室配制水溶液中的甾体雌激素进行有效去除<sup>[11, 12]</sup>, 本研究中预氯化 + 絮凝沉淀工艺对 EE2、E1、E2 及 E3 的去除率为  $31.42\%$ 、 $9.94\%$ 、 $2.41\%$  及  $16.67\%$ 。水厂氯化消毒中甾体雌激素的去除率低于实验室配水氯化消毒时的去除率, 这可能是实际水体复杂, 与甾体雌激素相比, 其含有大量的有机物对于消毒剂氯具有更强的竞争优势。

常规处理工艺中 4 种甾体雌激素的去除效果为雌三醇  $> 雌酮 > 17\alpha$ -乙炔基雌二醇  $> 17\beta$ -雌二醇。其中  $17\beta$ -雌二醇的去除效果最差, 仅为  $20\%$  左右。再次表明以预氯化、混凝沉淀及砂滤处理为主的常规饮用水处理工艺对甾体雌激素基本没有去除效果。

## 3 结 论

对南方某水厂各处理工艺段水样的研究结果显示, 各处理工艺段水样中均有甾体雌激素类物质检出, 水厂已经受到甾体雌激素的严重污染。原水经过各工艺单元处理后甾体雌激素的去除率在  $19.52\% \sim 50\%$  之间。预氯化、混凝沉淀及砂滤等传统水厂处理工艺无法有效地完全去除四种甾体雌激素, 因此, 强化常规饮用水处理工艺势在必行。

## 参考文献:

- [1] Daniele Bila, Antonio F Montalvão, Débora de A Azevedo et al. Estrogenic activity removal of  $17\beta$ -estradiol by ozonation and identification of by-products[J]. Chemosphere 2007 69(5): 736-746.

- [ 2 ] Angéline Bertin , Pedro A Inostroza , Renato A Quiñones. A theoretical estimation of the concentration of steroid estrogens in effluents released from municipal sewage treatment plants into aquatic ecosystems of central-southern Chile [J]. *Science of the Total Environment* ,2009 ,407( 17) : 4965-4971.
- [ 3 ] Marina Kuster ,Maria José Loópez de Alda ,Maria Dolores Hernandez. Analysis and occurrence of pharmaceuticals , estrogens , progestogens and polar pesticides in sewage treatment plant effluents , river water and drinking water in the Llobregat river basin ( Barcelona , Spain) [J]. *Journal of Hydrology* ,2008 ,358 ( 1 ~ 2) : 112-123.
- [ 4 ] Adler P , Steger-Hartmann T , Kalbfus W. Distribution of natural and synthetic estrogenic steroid hormones in water samples from southern and middle Germany [J]. *Acta Hydrochim Hydrobiol* , 2001 29: 227-241.
- [ 5 ] Mouatassim-Souali A , Tamisier-Karolak S L , Perdiz D , et al. Validation of a quantitative assay using GC/MS for trace determination of free and conjugated estrogens in environmental water samples [J]. *J Sep Sci* 2003 26: 105-111.
- [ 6 ] Chia-Yang Chen , Tzu-Yao Wen , Gen-Shuh Wang ,et al. Determining estrogenic steroids in Taipei waters and removal in drinking water treatment using high-flow solid-phase extraction and liquid chromatography/tandem massSpectrometry [J]. *Science of the Total Environment* 2007 378: 352-365.
- [ 7 ] 邵晓玲 ,马 军 ,文 刚 . 松花江流域某自来水厂中内分泌干扰物的调查 [J]. *环境科学* 2008 29( 10) : 2723-2728.
- [ 8 ] Kolpin D W ,Furlong E T ,Meyer M T , et al. Pharmaceuticals , hormones , and other organic wastewatercontaminants in US streams ,1999-2000: a national reconnaissance [J]. *Environ Sci Technol* ,2002 36: 1202-1211.
- [ 9 ] Johnson A C , Belfroid A C , Corcia A D. Estimating steroid oestrogen inputs into activated sludge treatment works and observations on their removal from the effluent [J]. *Sci Tot Env* 2000 , 256: 163-173.
- [ 10 ] Ying G G , Kookana R S , Ru Y J. Occurrence and fate of hormone steroids in the environment [J]. *Env Int* 2002 , 28: 545-551.
- [ 11 ] Lee Y ,Gunten U. Transformation of 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol during Water Chlorination: Effects of Bromide on Kinetics ,Products and Transformation Pathways [J]. *Environ Sci Technol* ,2009 ,43 ( 2) : 480-487.
- [ 12 ] Jianying H ,Shuijie C ,Takako A. Products of aqueous chlorinayion of 17 $\beta$ -Estradiol and their estrogenic activities [J]. *Environ Sci Technol* 2003 37( 24) : 5665-5670.