

水中内分泌干扰物质的研究现状及趋势

同济大学环境科学与工程学院 梁超 邓慧萍

摘要 综述了内分泌干扰物质的种类、特点、作用机理、危害,内分泌干扰物质对水源的污染以及水处理工艺对其去除情况,并指出今后的研究方向。

关键词: 内分泌干扰物质 水处理 环境

1 前言

绝大多数动物(包括哺乳类、鱼、鸟、两栖类以及无脊椎类动物)都有一个复杂的、受化学物质控制的内分泌系统。该系统由各类腺体组成,诸如:甲状腺、卵巢和睾丸等。腺体产生激素流入血液,经过全身到达特定器官后与称之为受体的细胞结合,从而控制或调节全身功能及其生长发育和繁殖,对此控制系统的任何干扰均会产生一系列负面影响。

内分泌干扰物质(Endocrine Disrupting Chemicals,简称EDCs)是指一些可影响负责机体自稳、生殖、发育和行为的天然激素的合成、分泌、转运、结合、作用或消除的外源性物质。它们具有类天然激素或抑制天然激素的作用,可干扰神经免疫及内分泌系统的正常调节功能,又称为环境激素(Environmental Hormones)、内分泌干扰物(Endocrine Disruptor)、环境雌激素(Environmental Estrogens)、类雌激素化合物(Estrogen-mimicking Chemicals)、外源雌激素(Xenoestrogens)等。

由于全世界对化学品的大量使用,目前水质污染的主要矛盾已从耗氧物质和生物污染转化为化学物质污染。生物体长期暴露于低浓度的具有类激素功能的有机化合物下的潜在威胁:生殖生育能力逐渐降低,最终导致种群灭绝。人们需要重新认识合成化学品滥用的潜在影响以及对人类持续发展的危害。地表水环境质量标准(GHZZB-1999),其中控制地表水Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ类水域有机化合物为目的的特定项目有40项。

2 可疑环境内分泌干扰物质的种类和特点

2.1 内分泌干扰物质的种类

发现具有内分泌干扰作用的化学物质至少有

70余种,包括农药、除草剂、防腐剂、重金属等,大致可以分为以下8类,见表1。

2.2 内分泌干扰物质的特点

①种类繁多、分布广,易富集

目前至少已有70余种化学物质被发现具有内分泌干扰作用,而全世界使用的化学品数以万计,每年还在不断增长,如何有效地界定它们是否具有内分泌干扰作用是一大难题。由于内分泌干扰物质产量巨大,不易降解,易挥发,残留期长,使其可以通过水、大气循环遍布包括南北极在内的全球各地,并且最终通过生物富集和食物链的放大作用造成体内富集。

②表现形式的多样性

有些内分泌干扰物质会随剂量的变化表现出截然相反的作用;协同作用时表现出远大于单一的作用;在不同组织中的作用也可能不同;对神经、免疫系统和内分泌系统中任一种系统的作用都会影响到另两种系统,从而造成了表现形式的多样性。

③对幼体特别敏感

一方面幼体在发育期(例如通过母乳)受到的污染量约为成人平均水平的10~20倍,生命的第一年即获得他一生中所得总量的10%;另一方面由于正在发育的机体内分泌系统尚缺乏反馈保护机制,或因为幼体的激素受体分辨能力不如成体的那样高,造成孕期、幼年动物及人体对激素水平远较成体敏感。

3 内分泌干扰物质对野生动物和人类的危害

内分泌干扰物质中属于杀虫剂类的DDT曾被广泛使用,它及其代谢物的污染已引起鸟类性别比例改变、雌鸟同巢等行为异常以及雄鸟生殖

表1 内分泌干扰物质分类表

种类	特 点
除草剂	2,4,5-三氯联苯氧基乙酸、2,4-二氯联苯氧基乙酸、杀草强、莠去津、甲草胺(草不绿)、除草醚、草克净、阿特拉津
杀虫剂	六六六、对硫磷、西维因、DDD、DDT、DDE、氯丹、羟基氯丹、超九氯、三氯杀螨剂、狄氏剂、硫丹、七氯、环氧七氯、马拉硫磷、甲氧滴滴涕、毒杀芬、灭多威
杀菌剂	代森锰锌、代森锰、代森联、代森锌、六氯苯、福美锌、苯菌灵
防腐剂	五氯酚、三丁基锡、三苯基锡、尼泊金丁酯
塑料增塑剂	邻苯二甲酸双(2-乙基)己酯(DEHP)、邻苯二甲酸苄酯(BBP)、邻苯二甲酸二正丁酯(DBP)、邻苯二甲酸双环己酯(DCHP)、邻苯二甲酸双二己酯(DEP)、己二酸双-2-乙基己酯、邻苯二甲酸二丙酯
洗涤剂	C5-C9烷基苯酚、壬基苯酚(NP)、4-辛基苯酚
副产物	二恶英类(Dioxines)、呋喃类(Furans)、苯并(a)芘、八氯苯乙烯、对硝基甲苯、苯乙烯二(或三)聚体
其他化合物	双酚A、多氯联苯类(PCBs)、多溴联苯类(PBBs)、甲基汞、镉及其络合物、铝及其络合物

系统异常。

属于防腐剂类的三丁基锡复合物大量用作船舶的防腐蚀涂料,它在较低的浓度(20 $\mu\text{g/l}$)就能减缓牡蛎的生长,使雌性海螺雄性化,进而导致种群个体数目急剧减少,严重损害海洋环境的生态平衡和渔业生产。

属于塑料增塑剂类的邻苯二甲酸酯类被广泛用于多种塑料产品中,它们能够使睾丸细胞死亡,高浓度职业暴露可导致流产。它们既具有类雄激素作用又有抗雄激素作用。

属于洗涤剂类的烷基酚聚环氧乙烷醚(NPEO)的广泛应用(全世界产量约为50万t,我国约为10万t),导致环境中由其生物降解产生的壬基苯酚(NP)残留量比较高,NP会引起虹鳟的生殖异常,还对人体乳腺细胞有影响,在非常低的浓度下(0.05 $\mu\text{g/L}$)可以增加卵细胞的数目和卵黄蛋白的浓度。1930年烷基苯酚类表面活性剂被发现具有类雄激素作用。各国已开始限制对该类表面活性剂的使用,欧洲已在2001年停止该类表面活性剂的生产。

属于副产物类的二恶英对人体和动物具有致癌、致畸和致突变等毒性,其毒性是氰化钠的100倍,砒霜的900倍,有“世纪之毒”之称。

属于其他化合物类的双酚A类广泛用于金属的涂层和食品、饮料的包装,而该物质具有促进受精卵发育、增加新生小鼠体重等作用。另外多溴联苯(PBBs)、多溴二苯醚(PDBEs)作为阻燃剂加入很多工业产品中,如计算机、电视等,经常使用计算机的办公室人员会受到它们的污染。有资料显示幼鼠长

期暴露于低浓度的PDBEs下可以引起行为、记忆和学习障碍。瑞典将逐渐禁止PBBs、PDBEs的生产。

属于重金属类的镉对雌性哺乳动物的生殖系统具有明显的毒性,镉可引起卵巢病理学改变,抑制卵巢颗粒和黄体细胞类固醇生物合成,干扰排卵和受精过程,还可能对雌激素受体、孕酮激素受体及其基因表达产生影响。

总的来说内分泌干扰物质对人体主要影响有:

儿童:出生缺陷儿童增多;儿童精神性和行为性异常的增加;女孩子更早进入青春期,进入青春期的女孩子比青春期的女孩子乳腺癌发生率增加;精子数量和质量的下降;男性生殖道缺陷发病率的增加;哮喘病人大量增加;免疫系统和甲状腺功能缺损的增加。

4 水体中内分泌干扰物的污染状况

对嘉陵江和长江重庆段河流的检测发现,水中壬基苯酚(NP)4月份最高值1.12 $\mu\text{g/L}$,7月份最高值6.85 $\mu\text{g/L}$;对我国某河流中的非离子表面活性剂以及NP的调查表明:非离子表面活性剂浓度最高达30 $\mu\text{g/L}$,NP最高达8 $\mu\text{g/L}$ 。

对张家口地区的洋河水系及地下水进行了普查,检测出了阿特拉津及其代谢物,发现污染源多年排放使得阿特拉津已进入官厅水库和深入地下水层,130m深的井水中阿特拉津的有毒代谢物DEA高达7.2 $\mu\text{g/L}$,地下水中有毒代谢物DEA和DIA的浓度远远高于母体阿特拉津浓度(6~10倍),成为污染地下水质的主要因素。在官厅水库中检测出痕量污染物阿特拉津残留,浓度为

0.67~3.9 $\mu\text{g/L}$, 污染来源可能是水库上游一家生产阿特拉津的农药厂。

2000 年 12 月在东湖表层沉积物中检出有机污染物 180 种, 其中属于优先控制污染物和内分泌干扰物有 35 种。主要污染物是烷基苯、酞酸酯、烷基酚类、异佛乐酮等, 检出的杀虫剂包括久效磷和除虫菊酯类, 没有检出 PCBs 和有机氯农药。

对浙江省 10 家城镇水厂的水源水检测发现有邻苯二甲酸二丁脂 (DBP) 和邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯 (DOP) 残留, 最大值分别为 33.0 $\mu\text{g/L}$ 和 17.0 $\mu\text{g/L}$, 这可能是由于该地区塑料生产企业使用 DBP 和 DOP 作为增塑剂造成的。

对第二松花江吉林市段的水质检测发现有机氯农药、多氯联苯 (PCBs) 及重金属, 造成该区域居民的恶性肿瘤及其它疾病的死亡率远远高于非沿江居民的死亡率。从分析结果来看, 污染物质主要来源于吉林化学工业公司排放的工业废水。

1999 年在对姚江渔业水域环境的调查中发现该水域水质和底质已受到不同程度的污染, 溶解氧较低, 水体呈富营养化状态, 铜、镉和汞超标严重。

5 水处理工艺对内分泌干扰物质的去除效果

5.1 传统处理工艺

传统给水处理工艺(絮凝、沉淀、过滤和氯消毒)对壬基苯酚 (NP) 的去除率只有 60% 左右, NP 的去除主要是通过混凝吸附和氯氧化两个途径, 其中氯氧化作用有可能要大于吸附作用; 氯消毒中双酚 A 能很快地消失而生成其它产物。NP 易和次氯酸发生反应, 但会产生包括一氯壬基酚, 二氯壬基酚, 三氯苯酚在内的 7 种副产物。

酵母双杂交试验结果表明, NP 的氯消毒混合物具有雌激素拮抗作用, 但双酚 A 的氯消毒副产物则具有雌激素协同作用, 且其内分泌干扰作用远远大于双酚 A 本身。

城镇水厂现行水处理工艺对邻苯二甲酸酯 (PAE) 类化合物净化效果甚微。对 G 市两个水厂的原水及出厂水的有机污染进行色谱—质谱联机分析。结果水样共分析鉴定出 48 个有机化合物, 种类包括邻苯二甲酸、酚类、杂环、萜类及芳基化合物等, 环状化合物所占比例很大 (85%~94%)。原水及出厂水中所含有机物的种类相似。

5.2 壳聚糖絮凝剂的絮凝作用

对含氯酚的工业废水先氧化, 然后用壳聚糖絮凝处理, 可以使溶液中的氯酚去除 95% 以上。

用壳聚糖处理含多氯联苯或其他农药的废水同样取得良好效果。壳聚糖分子单体中的氨基极易形成铵正离子, 对过渡金属有良好的螯合作用。当 $\text{pH}=7$ 时, 对于小于 200 mg/L 的含汞水样, 去除率可达 99.8%, 用含壳聚糖的三元复合固体絮凝剂处理 Cu^{2+} 30 mg/L 、 Zn^{2+} 15 mg/L 的混合废水, Cu^{2+} 的去除率达 98%。 Zn^{2+} 的去除率达 95%。由上可见, 壳聚糖絮凝剂在废水处理中已取得良好的效果, 如何将其应用到给水处理是今后的研究方向。

5.3 活性炭、膨润土和沸石的吸附作用

活性炭作为非极性吸附剂, 对溶解度小, 亲水性差、极性弱的有机物如苯类化合物、酚类化合物等具有较强的吸附能力。活性炭对生化法和其他化学法难以去除的有机物, 如形成色度和异嗅的物质、亚甲基蓝表面活性剂、农药、合成洗涤剂、合成染料、胺类等有良好的去除效果。硝酸氧化对活性炭进行改性, 能显著增强活性炭吸附水中的苯酚、苯胺、腐殖酸、氯仿、四氯化碳等有机物的性能。

膨润土和沸石的主要成分都是硅铝酸盐, 由于 Al^{3+} 部分代替了 Si^{4+} , 使硅氧四面体中氧的负电荷得不到完全的中和, 从而使表面带有负电荷, 此负电荷由处于结构外部的阳离子 (如 Na^+ 、 K^+ 等) 来平衡, 由于具有可为阳离子和水分子所占据的晶穴, 膨润土和沸石具有较强的吸附性和较高的离子交换能力。膨润土和沸石在苯、甲苯、乙苯、邻二甲苯浓度为 0.1 mg/mL 时, 平衡吸附量可达 35~350 mg/kg , 而经过溴化十六烷基三甲胺 (CTMAB) 改性后两者的吸附量将分别提高 10 倍和 40 倍。

沸石对极性物质氨氮、三氯甲烷有很好的去除能力, 而非极性吸附剂活性炭对大部分有机物有良好的去除效果, 两者的吸附性能具有互补性, 可组合使用对微污染原水进行深度处理, 改善水质。沸石—活性炭组合工艺对水中苯酚、阴离子洗涤剂 (LAS) 和三氯甲烷的去除率分别在 60%、89%、99% 以上。

5.4 高级氧化法 (AOP)

$\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系对三氯酚处理 3h 后去除率能达 100%, 对阿特拉津在 15min 后的降解率可达 99%; $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系对去除地下水中苯化合物、邻二氯硝基苯、2-甲氧异丁醇、三氯乙烯和四氯乙烯均有较好效果。美国密执安州从 1994 年开始将高级氧化法用于处理有机氯化物污染的地下水, Mont-Valerien 水处理厂采用了 O_3/UV 氧化处理原水中的阿特拉津。 $\text{Mn}(\text{II})$ 催化臭氧氧化技术可完全

去除水中邻苯二甲酸二甲酯。高级氧化法对微量有害难降解化合物的处理有氧化能力强、无选择性、氧化彻底的优点,有广泛的发展前景。但在提高其处理效率、减低处理成本、消除不利影响方面还有待进一步研究。

5.5 纳滤(NF)

一般的水处理方法不能去除污染水中的低分子有机农药,用纳滤膜处理杀虫剂则非常有效,纳滤膜对不含酚杀虫剂的截留性能更强,除了二氧化物外,其他不含酚杀虫剂的截流率均高于96.7%。

5.6 生物预处理

用弹性立体填料处理低浊度姚江微污染原水的研究发现,生化池对苯系物削减率较低,对多环芳烃和染料及其中间体削减率较高,分别为35.7%和21.2%;对邻苯二甲酸二甲酯有很高的去除率。

6 展望

水体中的内分泌干扰物质是由于全世界对化学品的大量生产和使用所造成的,因而对其的控制也应从源头抓起。另一方面内分泌干扰物质在水体中的浓度变化、在水处理工艺中的降解受各种因素的影响,因此全过程的控制尤为重要。具体来说,我们认为应从以下几方面来开展工作:

①建立完备的筛选计划及科学的生物筛选技术,对众多工业化学品进行筛选。1996年美国环保局(EPA)成立了内分泌干扰物筛选委员会(ED-STAC),欧共体各成员国和几大跨国化工公司也正在开展内分泌干扰物的研究计划。我国也应确定内分泌干扰物质名录清单,提出我国内分泌干扰物质的环境安全基准。

②研究内分泌干扰物质类环境污染物对不同类别、不同种群、不同生活史阶段的生物以及不同个体、组织、细胞、分子等水平的影响研究,建立相应的监测方法及实验方法。特别是加强对整个生态环境,尤其是在生物进化上与人类相近的物种的监测。

③建立迅速有效的内分泌干扰物质测试方法。建立一系列的内分泌干扰物质信息库,以及严格的科学管理制度和良好的运行机制。建立风险性评价和安全监测基础科学研究。

④调查内分泌干扰物质的分布,特别是要强化对水源水质的监控;建立对出厂水和管网末梢水中内分泌干扰物质的监测体系,以保证广大人民群众的身体健康。

⑤研究各处理工艺对内分泌干扰物质的去除效果、机理及组合效果。针对目前我国的水质和经济发展情况,提出针对内分泌干扰物质的控制和技术措施,建立经济合理的水处理组合工艺流程。★

上海供水企业确保用水高峰不断水

据上海市气象局预测,上海今年夏季35℃高温日数为16至20天(常年为9天)。超过30℃的闷热天数也将比常年多。预计全市今年夏季高峰的用水量,比去年同期增长5%以上,供需状况不容乐观。对此,各自来水公司在用水高峰来到之前,已采取四大措施,确保居民用水无忧。

①全面落实水厂、泵站设备更新改造计划,提前完成水厂、增压泵站、水库的检修,确保各种设施在高峰期间能满负荷供水。

②通过优化调度、提升管网高度安全性,用“一张网”统一输配供水来消除缺水盲点。针对夏季浦东地区可能出现的缺水问题,已建成了杨树浦水厂至浦东居家桥的过江大口径清水联络管,以缓解浦东高峰供水的紧张局面。增加10处管网监测系统,密切监视地下水管运行情况,预防供水

高峰期间可能出现的爆管事件,并制订预案,以最短时间,解决爆管居民停水的问题。

③采用“三进三出”运行模式,确保夜间上足居民屋顶水箱。屋顶水箱在夏季用水高峰期能缓解用水紧张之患。但由于管理体制问题,屋顶水箱的管理还存在一些问题,在用水高峰期来临之前,供水管理部门将加强与各物业部门联系,消除造成停水的各种人为因素。

④进一步缩短“电话接听”到“现场处理”的过程,让优质服务在快速解决居民夏季断水问题中得到体现。在用水高峰期,最容易发生爆管、泵坏等事故。目前,各自来水公司已增加了接听报修电话的值班人员,准备了专门的抢修车辆,一旦接到居民断水来电,马上赶到现场进行抢修。

Abstracts of Main Contents

(1)Chartered Operation and Trade Regulation of Public Works and Utilities Zhang Yonggang

Commercial reform of public works and utilities, the concept, content and implementation of chartered operation and government's regulation and their interrelation are introduced. It is suggested that the relationship of government with enterprises should be treated well and close attention should be paid to the risk of chartered operation.

(4)Conceptive Report on Shanghai BRT Program Wang Xiubao

The necessity and feasibility of developing BRT in Shanghai are expounded and a general layout and final goal of Shanghai BRT are put forward.

(11)Probe into Constructing Urban Parking Guide System Li Weiwei *et al.*

The significance of constructing urban parking guide system and its systematic function are introduced, the scheme on structural design of urban parking guide system is put forward as well as establishment of traffic guidance and dynamic signal board is probed.

(17)The State -Of -The -Art of Study of Endocrine Interference Substance in Water and its Tendency Liang Chao *et al.*

The category, characteristic, mechanism and harm of endocrine interference substances, the pollution of endocrine interference substance to water resource and their removal with water treatment technique are summarized. The research orientation in the future is pointed out as well.

(21)Probe into Optimized Method of Purity of Organic Waste Water with Solidified Microbe Technique Peng Yunhua

In various methods of purity of high-concentrated organic waste water with solidified microbe technique, the combination of calcium glainate embedment with dialdehyde cross-linking agent will obtain better effects, not only there are longer service life and higher mechanical strength, but also dehydrogenase activity of bio-slurry is relatively stabilized.

(26)Prospects for Application of Super Filtration Technique in Treatment of Direct Drinking-Water in Neighborhoods Gong Haining *et al.*

The major features of super filtration technique and current well-rounded super filtration products are introduced and the technique of deep treatment of urban water supply into high quality direct drinking-water with super filtration facilities is probed.

(28)Probe into High Pressure Pipeline's Rush Repair Practice without Shut-down of Gas Supply Yang Yuling *et al.*

A rush repairing practice for 1.0 MPa natural gas pipeline without shut-down of gas supply is introduced, and the scheme, special clamps and construction precautions for such kind of rush repair are probed.

(30) Probe into Refit of Gas Burner in Transformation of Natural Gas Yang Dezhu

The current status and problems existed in the replacement and refit of gas burner in the course of transformation to natural gas in Shanghai are introduced and analyzed and several measures for ensuring transformation to natural gas in accordance with standardization and sequence are put forward.

(35)Ponderation over the Design of Planning Gas Pipeline Network System Ma Engyuan

In the light of a plan for natural gas pipeline network system for certain neighborhood, two primary selective schemes are put forward. A higher technical and economic scheme is recommended through calculation and analysis of hydrodynamics, listing of construction items and estimation of investment.