

雌激素活性作为饮用水水质指标的探讨

孙庆峰, 邓述波, 余 刚

(清华大学 环境科学与工程系, 北京 100084)

摘 要: 当前饮用水常规处理工艺对具有雌激素活性内分泌干扰物的去除效果较差, 而饮用水水质指标中缺乏对这类物质的限制标准。为此探讨了雌激素活性作为饮用水水质指标的可行性, 初步设定饮用水的雌激素活性安全阈值为 0.4 ngEEQ/L 。

关键词: 饮用水; 雌激素活性; 水质指标; 内分泌干扰物

中图分类号: TU991.21 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2007)12-0105-04

Discussion on Use of Estrogenic Activity as Indicator for Drinking Water Quality

SUN Qing-feng, DENG Shu-bo, YU Gang

(Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: As removal efficiency of estrogenic endocrine disrupting chemicals is unsatisfied in some conventional drinking water treatment processes, the drinking water standard lacks of limitations on these substances. Therefore, the feasibility using estrogenic activity as an indicator for drinking water quality was discussed. The safe threshold value for estrogenic activity in drinking water is preliminarily set at 0.4 ngEEQ/L .

Key words: drinking water; estrogenic activity; water quality indicator; endocrine disrupting chemicals

具有雌激素活性的内分泌干扰物 (Estrogenic Endocrine Disrupting Chemicals, e-EDCs) 是环境内分泌干扰物中种类最多的一类物质, 主要包括农药 (阿特拉津、DDT、毒杀芬等)、天然雌激素 (雌二醇 E2、雌酮 E1 等)、表面活性剂 (烷基酚聚氧乙烯醚及其代谢产物等)、药物类 (己烯雌酚 DES、炔雌醇 EE2 等) 和工业产品 (酞酸酯、双酚 A 等)。这类物质绝大多数易在人类和其他动物体内长期积累, 即使浓度水平是 ng/L 级也能表现出较强的雌激素活性而干扰生物体正常的内分泌代谢和生殖机能^[1]。e-EDCs 在不同国家和地区的污水及地表水中具有较高的检出浓度^[2,3], 甚至在饮用水水源、出厂水以及配水管网中也已被频繁检出, 这严重威胁着饮用

水的水质安全^[4-6]。

目前, 国际上三大饮用水水质指标 (美国、欧盟和世界卫生组织) 和我国饮用水水质指标中只对一些农药和少数酞酸酯设置了浓度限制, 但对日益频繁检出的雌激素、烷基酚和双酚 A 等 e-EDCs 还未设置限定。虽然国内外有关 e-EDCs 存在水平及其给生态环境带来显著内分泌效应的报道较多, 但缺乏一种有效的限制标准来判断这类物质对人体健康带来的影响, 导致衡量 e-EDCs 的污染水平只能通过相对比较来判定。为此, 笔者从常规水处理工艺对雌激素活性的去除效果入手, 探讨雌激素活性作为饮用水水质指标的可行性, 并在此基础上初步提出安全饮用水中雌激素活性的浓度限定值。

1 常规水处理工艺对雌激素活性的去除

绝大多数 e-EDCs 的水溶解度较小,理论分析该类物质不会残留在水相中,然而检测结果发现常规水处理工艺对 e-EDCs 的去除效果较差,对壬基酚(NP)的去除率只有 60%^[6],对 BPA 的去除率约为 50%^[7]。推测其原因可能是: 在饮用水处理过程中部分 e-EDCs 的前驱物或降解物具有更高的水溶性,如 NPEO 的降解物 NPEC 水溶性更好^[8]; 水中的 e-EDCs 自身形成胶体而增溶; 水体的 pH 值超过 e-EDCs 的 pKa 值,使微溶于水的分子态 e-EDCs 转为易溶的离子态; 水中其他胶束的存在增强了部分 e-EDCs 的水溶性,从而使这类物质在水中有较高的残留浓度^[1]。

饶凯锋等^[5,9]在深圳和天津水厂发现,经混凝沉淀处理后,水中极性组分的雌激素活性显著升高,推测原因为:混凝剂自身所含杂质具有雌激素活性;混凝剂与预氯化消毒副产物作用产生了新的类雌激素活性物质;混凝剂投加后已被吸附的小分子有机物又被重新释放进入水体。

目前,饮用水处理工艺中仍以氯消毒方式为主,在增大其用量高效去除水中有机物的同时造成了消毒副产物含量的剧增。在模拟试验中,一些带有酚羟基结构的 e-EDCs 易被氯取代和氧化,生成的消毒副产物具有微弱的雌激素活性,一些 e-EDCs 氯化后中间产物的雌激素活性类似甚至超过母体化合物。例如:NP 经过消毒后生成一些卤代消毒副产物(含氯和溴)^[8],具有微弱的雌激素活性^[10];EE2 加氯后其稳定的中间产物 4 氯代 EE2 的雌激素活性和 EE2 相同,而其另一种取代物 2,4-二氯代 EE2 的活性却只有 EE2 的 1/10^[11];水中的天然有机物腐殖酸因其具有类 E2 结构,因而具有一定的雌激素活性,经氯消毒后其雌激素活性增大了 1.9 倍^[12];BPA 氯化后中间产物的雌激素活性是 BPA 的 24 倍^[13,14]。但在实际的饮用水氯消毒中该情况更加复杂。日本琵琶湖水中含有 4-NP、E2 等 e-EDCs,该原水经加氯消毒后雌激素活性增大了 1.3 倍^[12];天然雌激素(E2)和人工雌激素物质(EE2)的内分泌干扰效应较低,易被忽视,经给水处理后这些结合态雌激素物质会释放雌激素物质,产生较高的雌激素活性^[15]。

虽然研究人员在不断地开发新技术、新工艺来去除饮用水中的 e-EDCs^[16],但对 e-EDCs 的去除效

果达到何种程度才能不影响人体健康还是未知的,因此需要能反映水中雌激素物质的指标来进行控制。

2 雌激素活性作为水质指标的可行性

目前,国内外饮用水水质指标中各种有机化合物往往通过逐项制定其浓度的方法来限制它对人体健康的危害。国际上三大饮用水水质指标和我国饮用水水质指标中对部分 e-EDCs(一些农药和酞酸酯)进行了限定(见表 1)。然而,除了突发性水污染事件,饮用水中的农药类物质(流行病学研究表明农药风险主要存在于职业暴露,而且饮用水中农药残留率很低)给人体健康带来的风险已经远远小于雌激素和其他工业产品带来的危害^[17]。

表 1 水质指标中的 e-EDCs 及其浓度限定值

Tab 1 Concentration limits of e-EDCs in drinking water indicators

分类	e-EDCs	浓度限定值 / (mg · L ⁻¹)
农药类	甲草胺	0.002 ^a , 0.02 ^{b,c}
	阿特拉津	0.003 ^a , 0.002 ^b
	氯丹	0.002 ^a , 0.000 2 ^b
	六氯苯	0.001 ^{a,c}
	2,4-D	0.07 ^a , 0.03 ^{b,c}
	异狄氏剂	0.002 ^a , 0.000 06 ^b
	毒杀芬	0.003 ^a
	DDTs	0.001 ^{b,c}
	农药(总)	0.000 5 ^d
酞酸酯类	DEHP	0.006 ^a , 0.008 ^{b,c}
	DEHA	0.4 ^a
工业产品	NP	0.028(急性毒性) 0.006 6 ^e (慢性毒性)

注: ^a USEPA. Drinking water standards (2003);
^b WHO. Guidelines for drinking water quality (2004); ^c 中华人民共和国卫生部. 生活饮用水水质卫生规范(2001); ^d EC. Council Directive 98/83/EC on the quality of water intended for human consumption (1998); ^e 水源(EPA-822-F-05-003),其他为饮用水出水。

随着水源中有机污染的加剧,国内外饮用水指标中有机污染物的数量不断增加,但水质指标的更新速度却始终跟不上有机污染物的产生速度。从技术角度而言,GC/MS、LC/MS 等仪器能够检测到饮用水中的有机物已不下百种,但还有很多物质仍是未知的;从经济角度而言,对水中有机污染物的分析成本较高,增大了水处理成本。另外,仪器虽能定量分析水中有机污染物的浓度,但仅仅从浓度来进行

限定也不合理,这些有机物会给人类和其他生物带来综合效应,并且不同结构有机物之间存在着相互作用(协同或拮抗效应),即使是同一种物质还会由于旋光异性等特点导致其雌激素活性不同,如 *o*, *p* 'DDT右旋具有较高的雌激素活性,而其左旋则没有活性^[18],这是仪器无法测定的。

考虑到采用逐项控制指标存在很大的弊端,李福志等^[19]提出以综合性指标来衡量饮用水中所含的微量有机污染物对饮用水安全的影响,并建议可采取的综合性指标有:代表饮用水中有机污染物总量的 TOC(或 DOC),代表饮用水中可生物降解有机污染物总量的 BDOC(或生物可同化的有机污染物总量 AOC),评价饮用水中微量有机物毒性的毒性学指标 Ames试验等。饮用水中 e-EDCs 虽然种类较多,但其浓度低,对 TOC 和生物“三致”效应的贡献较小。因此,水质指标中需要有衡量 e-EDCs 危害的综合性指标。

雌激素活性可综合反映水中所有 e-EDCs 对生物体的联合效应,因此雌激素活性可作为反映水中 e-EDCs 的一个综合性指标。国外研究人员采用基于生物检测的仪器分析技术来辨识饮用水中的主要 e-EDCs^[1],首先测定饮用水的雌激素活性,然后采用各种分级技术分离出水样的雌激素活性组分,最后使用仪器来定性和定量分析产生雌激素活性的主要物质。因此,对于未知水样的测定,可将生物检测作为筛选 e-EDCs 的首选方法。

3 饮用水中雌激素活性值的初步探讨

国外研究人员建议对饮用水中部分已知 e-EDCs 设定最大允许浓度^[17],但这只能是对有限的几种 e-EDCs 浓度作出限定,缺乏衡量水中 e-EDCs 的综合性指标——雌激素活性浓度值。

目前,广泛使用的雌激素活性测试方法有体内法和体外法,其中体外法因其简便易行、反应稳定而受到研究人员的关注。体外法主要有竞争受体结合法、细胞增殖法、报告基因法、免疫吸附法、生物传感器等,其中只有报告基因法中的 ER/E-CALUX 方法是目前的商业通行方法,它整合了人类 T47D 细胞,对 e-EDCs 具有较高的灵敏度和较低的检测限,因此建议将其作为雌激素活性测定的方法。

由于对人类暴露于有机污染物环境的数据较缺乏,国内外的水质标准一般以鱼、蛙、水蚤、细胞等生物毒性试验为基础,根据这些动物试验的剂量—效

应曲线外推,得到最大无作用剂量水平(NOEL)除以安全系数作为阈限水平。由于对各类动物采取的外推法均存在种属差别,需要使用安全系数,例如:对于 NP 的设定值是直接根据水蚤在 20 $\mu\text{g/L}$ 的 NOEL 设定,设置安全系数为 1^[20]。研究人员采用 ER-CALUX 进行 e-EDCs 的测试时,发现雌激素 E2 的剂量—效应曲线在 EC10 时得到 NOEL^[18,21],经折算成雌二醇当量(EEQ)为 0.4 ng/L。安全系数一般凭经验确定,设置为 1,并将 0.4 ng/L 设定为初步判定饮用水中 e-EDCs 对人体健康是否安全的阈值。由于制定化学物质的阈限不仅是科学问题,还需要根据社会公众利益和政策等方面作出判断,因此该阈值仍需进一步加以修正。

4 结论与建议

针对残留在饮用水中的 e-EDCs 及其产生的雌激素活性,不仅需要改进饮用水的常规处理工艺,还需建立有关指标以对其进行控制。我国有关 e-EDCs 的研究还处于起步阶段,参照国外的方法在经济上成本较高,因此针对我国国情建议可将生物测试作为预筛选方法,并将雌激素活性作为初步判定饮用水中 e-EDCs 对人体健康是否安全的指标,设定阈值为 0.4 ngEEQ/L,超过此值则作进一步的分级和测试,如测定雌激素活性的主要贡献物质的结构和浓度。

参考文献:

- [1] 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.
- [2] Pawłowski S, Temes T A, Bonerz M, *et al* Estrogenicity of solid phase-extracted water samples from two municipal sewage treatment plant effluents and river Rhine water using the yeast estrogen screen[J]. *Toxicol in Vitro*, 2004, 18(1): 129 - 138.
- [3] Kuch H M, Ballschmiter K Determination of endocrine-disrupting phenolic compounds and estrogens in surface and drinking water by HRGC-(NCI) MS in the picogram per liter range[J]. *Environ Sci Technol*, 2001, 35(15): 3201 - 3206.
- [4] Rodriguez-Mozaz S, de Alda M J L, Barcelo D Monitoring of estrogens, pesticides and bisphenol A in natural waters and drinking water treatment plants by solid-phase

- extraction-liquid chromatography-mass spectrometry[J]. J Chromatogr A, 2004, 1045 (1 - 2): 85 - 92
- [5] 饶凯锋,马梅,王子健. 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
- [6] Shao B, Hu J Y, Yang M, *et al* Nonylphenol and nonylphenol ethoxylates in river water, drinking water, and fish tissues in the area of Chongqing, China[J]. Arch Environ Contam Toxicol, 2005, 48 (4): 467 - 473
- [7] 张海峰,胡建英,常红,等. SPE-LCMS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
- [8] Petrovic M, Diaz A, Ventura F, *et al* Occurrence and removal of estrogenic short-chain ethoxy nonylphenolic compounds and their halogenated derivatives during drinking water production[J]. Environ Sci Technol, 2003, 37 (19): 4442 - 4448
- [9] 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
- [10] Garcia-Reyero N, Requena V, Petrovic M, *et al* Estrogenic potential of halogenated derivatives of nonylphenol ethoxylates and carboxylates[J]. Environ Toxicol Chem, 2004, 23 (3): 705 - 711
- [11] Moriyama K, Matsufuji H, Chino M, *et al* Identification and behavior of reaction products formed by chlorination of ethynylestradiol[J]. Chemosphere, 2004, 55 (6): 839 - 847
- [12] Itoh S, Ueda H, Naasaka T, *et al* Evaluating variation of estrogenic effect by drinking water chlorination with the MVLN assay[J]. Water Sci Technol, 2000, 42 (7 - 8): 61 - 69
- [13] Hu J Y, Xie G H, Aizawa T. Products of aqueous chlorination of 4-nonylphenol and their estrogenic activity[J]. Environ Toxicol Chem, 2002, 21 (10): 2034 - 2039
- [14] Lenz K, Beck V, Fuehracker M. Behaviour of bisphenol A (BPA), 4-nonylphenol (4-NP) and 4-nonylphenol ethoxylates (4-NP₁EO, 4-NP₂EO) in oxidative water treatment processes[J]. Water Sci Technol, 2004, 50 (5): 141 - 147
- [15] Johnson A C, Williams R J. A model to estimate influent and effluent concentrations of estradiol, estrone, and ethinylestradiol at sewage treatment works[J]. Environ Sci Technol, 2004, 38 (13): 3649 - 3658
- [16] Yoon Y, Westerhoff P, Snyder S A, *et al* Nanofiltration and ultrafiltration of endocrine disrupting compounds, pharmaceuticals and personal care products[J]. J Membr Sci, 2006, 270 (1 - 2): 88 - 100
- [17] Falconer I R, Chapman H F, Moore M R, *et al* Endocrine-disrupting compounds: A review of their challenge to sustainable and safe water supply and water reuse[J]. Environ Toxicol, 2006, 21 (2): 181 - 191
- [18] Hoekstra P F, Bumison B K, Neheli T, *et al* Enantiomer-specific activity of o, p'-DDT with the human estrogen receptor[J]. Toxicol Lett, 2001, 125 (1 - 3): 75 - 81
- [19] 李福志, 张晓健, 王占生. 健康饮水的水质指标体系探讨[J]. 环境与健康杂志, 2002, 19 (5): 407 - 408
- [20] Renner R. European bans on surfactant trigger transatlantic debate[J]. Environ Sci Technol, 1997, 31 (7): 216A - 320A
- [21] Nakada N, Nyunoya H, Nakamura M, *et al* Identification of estrogenic compounds in wastewater effluent[J]. Environ Toxicol Chem, 2004, 23 (12): 2807 - 2815

电话: (010) 62773519 ×607

E-mail: sunqf03@mails.tsinghua.edu.cn

收稿日期: 2006 - 12 - 11

· 工程信息 ·

甘肃省会宁县北部农村饮水工程

工程内容: 建设 200 m³ 的高位蓄水池 3 座、加压泵站 13 座、各类闸阀井 2 403 座, 敷设供水管道 386 km; 处理规模: 6 687 m³ /d; 概算投资: 6 137 万元; 建设单位: 甘肃省会宁县水务电力局。

(甘肃临夏市供排水公司 臧旭阳)