



水中内分泌干扰物在我国的研究进展

周 鸿, 张晓健, 王占生

(清华大学环境工程与科学系, 北京 100084)

摘 要: 简述了内分泌干扰物对人体的危害, 并对其在我国地表水中的分布及在饮用水中的污染状况进行了调查, 提出了今后的研究方向。

关键词: 内分泌干扰物; 原水; 烷基酚; 邻苯二甲酸酯; 阿特拉津

研究发现某些化学品不仅具有“三致”作用, 还会严重干扰人类和动物的生殖功能, 对于人类的生存和物种繁衍构成巨大威胁, 这类物质被称为“内分泌干扰物”或“环境荷尔蒙”。

1998 年日本对水中内分泌干扰物进行的调查表明, 水中主要含有八类物质, 包括邻苯二甲酸酯类(酞酸酯)、酚类(烷基酚、极性较高的双酚 A 和氯酚等)、雌激素、环氧氯丙烷、有机农药(如除草剂、杀虫剂)等, 而且内分泌干扰物进入人体的主要途径就是对食品和水的直接摄入, 所以研究其危害性并掌握内分泌干扰物在原水、出厂水和管网水中的状况以及采取相应的控制对策是十分重要的。

1 危害

内分泌干扰物对生物体的危害有:

- ① 其生殖与发育毒性可使生物体生殖机能下降或导致异常生理现象;
- ② 其免疫毒性和致癌性可降低生物体免疫力并诱发肿瘤;
- ③ 其神经毒性可影响神经系统发育、损害神经系统、干扰神经内分泌功能。

其作用机理为: 进入生物体的内分泌干扰物与生物体本身的激素竞争靶细胞上的受体而产生阻碍作用, 进而影响内分泌系统与其他系统的互动作用。

许多试验研究均证实了其危害性, 如:

试验证实饮用水中含有的雄性生殖毒物(氯仿、苯系物及邻苯二甲酸酯等)对与睾酮合成间接相关的酶、与生精能量代谢有关的酶活性影响很大, 其中ATPase酶会直接影响精子的发育和成熟, 从而使精子活力、密度、血清睾酮含量下降^[1, 2];

2-溴丙烷对蝶螺精原细胞的毒性试验结果表明, 不论是离体培养试验还是整体试验, 随着 2-溴丙烷浓度的增加精原细胞的增殖率下降、死亡率上升且呈剂量反应关系, 另外组织学结果显示精原细胞可能是 2-溴丙烷的靶细胞, 离体培养系统可以作为测定或筛选外来化学物生殖毒性的一种辅助手段^[3];

鼠伤寒沙门氏菌致突变试验表明, 除 2, 4-二氯苯酚外, 烷基酚类化合物对Ames试验中TA98 菌株的平皿掺入试验均呈阳性反应, 其中对壬基酚、2, 6-二甲基苯酚、4-辛基酚等烷基酚类化合物呈强阳性反应, 因此怀疑这几种化合物具有强致突变性且以碱基移码型突变为主^[4]。

2 在地表水中的分布特性

对我国水环境中的内分泌干扰化学物质污染调查的初步结果表明, 某些近海海域中有机氯农药的残留很严重, 主要污染物六六六的浓度总和在 100ng/L 左右, 烷基酚中的正丁基酚、壬基酚以及双酚-A 和 2, 4-二氯酚、五氯酚在所调查的各种海域和内陆江河中都存在, 海水中高浓度的酞酸酯应当引起重视, 有机锡化合物(特别是三丁基锡和三苯基锡)在船舶密度较大的水域中的含量都较高。

长江和嘉陵江是重庆的工农业、民用及饮用水水源, 在不同水温、不同季节对 5 个采样点的烷基酚聚环氧乙烷醚(NPEO)及其稳定的降解产物壬基酚(NP)的测定表明, NPEO 的浓度为 3.5~100μg/L、NP 的浓度为 0.05~7.5μg/L, 污染水平与日本相近, 高于欧美一些发达国家^[5]。

邻苯二甲酸酯(PAE)在水体表面的富集现象令人关注, PAE 是塑料增塑剂, 在食品材料、容器、医疗用具、人造革等方面广泛使用且使用量逐年增加, PAE 在塑料中的含量为 30%~50%。

研究表明,PAE在小型封闭湖泊表面微层中存在富集现象,富集倍数在1~11之间,DBP和DEHP在微宇宙水体表面微层中的富集倍数分别为2.81和1.98,此外藻类、颗粒物和腐殖酸也在微宇宙水体表面微层中富集^[6]。

3 对饮用水的污染状况

①西南C市^[2]

对三个水厂饮用水中的有机污染物进行GC/MS分析(都是以地表水为水源且水处理工艺基本相同),共检测出230余种有机污染物,主要有酯类、多环芳烃、脂肪酸、胺类、杂环类及烷烃类等,其中7种为我国水环境优先控制污染物。在出厂水中检出了4-壬基酚、4-乙基酚、苯并芘,在原水和出厂水中均检出了酞酸酯类物质。已有研究表明,氯仿、苯系物及邻苯二甲酸酯等具有雄性毒素作用。

②东南H市^[7]

该市水厂都以钱塘江及其支流为水源,对市内及附近10个水厂的原水及出厂水采样分析发现,每个水厂均检出了邻苯二甲酸二丁酯(见表1),有5个水厂检出了邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(最高含量达0.017mg/L)。从表1的数据可以看出有的水厂的处理工艺对邻苯二甲酸二丁酯有显著的去除作用(去除率分别为65.6%、75%和35.7%),而有的水厂出厂水中邻苯二甲酸二丁酯的浓度反而明显高于原水。因此,了解各水厂的工艺流程对PAE浓度的影响并探究其含量增加的原因很重要。

表1 原水、出厂水中的邻苯二甲酸二丁酯含量 mg/L

项目	邻苯二甲酸二丁酯含量									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
原水	0.021	0.032	0.017	0.003	0.020	0.014	0.013	0.001	0.014	0.033
出厂水	0.076	0.011	0.020	0.008	0.005	0.013	0.024	0.014	0.009	0.027

③ 北京^[8]

城子水厂以永定河水为水源,途经官厅水库和三家店水库,产水量为43000m³/d。在原水中共检出52种有机物,其中包括阿特拉津(除草剂)、5种邻苯二甲酸酯、多种烷基酚等具有“三致”作用的有机物和对内分泌具干扰作用的有机物29种,经过常规处理(未加氯消毒)后的出水中检出有机物38种,其中有毒副作用的物质为19种,阿特拉津、邻苯二甲酸酯及烷基酚仍然存在。

最新研究表明^[9],在官厅水库水(北京主要地面水源之一)中检出阿特拉津的残留浓度为0.67~3.9μg/L,由于其对内分泌的干扰特性,低剂量的长期作用会对人体的免疫系统和神经系统健康造成威胁,故有必要实行源头控制。在对密云水库的采样测定中没有检出阿特拉津(低于检测限0.01μg/L)。

4 给水处理工艺对其的去除作用

① 常规处理工艺^[10]。研究表明传统给水处理工艺(絮凝、沉淀、过滤和氯消毒)可以去除90%以上的长链NPEO,但对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。

② 生物预处理^[8]。采用生物预处理组合工艺与常规工艺(澄清、过滤、活性炭吸附和加氯消毒)进行对比试验表明,无论在控制水质有机物种类还是在减少水中的毒性物质方面,生物陶粒单元比其他单元更具有优越性,如在原水和常规处理出水中检出阿特拉津,但是在生物陶粒预处理出水中就没有检出,这说明微生物对这类物质具有一定的降解能力,但是生物预处理对酞酸酯类物质和烷基(苯)酚类物质的去除效果不明显。

③ 氯消毒的影响^[5]。酵母双杂交试验结果表明,NP的氯消毒混合物具有抑制雌激素的作用,另外双酚A的氯消毒副产物的内分泌干扰作用远远大于双酚A本身。



5 研究方向

- ① 了解我国各类化学品的使用情况及其在水环境中的含量;
- ② 针对环境中的主要内分泌干扰物质建立成熟的测试方法(包括仪器方法和生物方法);
- ③ 掌握水源水和管网水中内分泌干扰物质的状况(主要种类、残留量及污染源等);
- ④ 研究主要内分泌干扰物在不同水处理工艺中的去除情况;
- ⑤ 提出有效的控制对策,如采取源头控制或选择能去除 EDCs 的最佳组合工艺。

参考文献:

- [1] 任晋, 蒋可. 内分泌干扰剂的研究进展[J]. 化学进展, 2001, 13(2): 135-144.
- [2] 田怀军. 某市饮用水源水、出厂水中有机污染物 GC/MS 定性分析[J]. 1999, 26(2): 133-136.
- [3] 李卫华. 环境内分泌干扰物 2-溴丙烷对蝶螺精原细胞毒性的研究[J]. 卫生毒理学杂志, 2001, 15(3): 132-133.
- [4] 刘征涛. 有机烷酚类化合物致突变性研究[J]. 环境科学研究, 2001, 14(3): 1-3.
- [5] 胡建英, 杨敏. 自来水及其水源中的内分泌干扰物质[J]. 净水技术, 2001, 20(3): 3-6.
- [6] 孙红文. 有机污染物在水体表面微层的富集行为[J]. 环境科学, 1999, 20(4): 15-17.
- [7] 吴平谷. 饮用水中邻苯二甲酸酯类的调查[J]. 环境与健康杂志, 1999, 16(6): 338-339.
- [8] 王占生, 刘文君. 微污染源饮用水处理[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1999.
- [9] 任晋. 官厅水库水质阿特拉津残留的分析及污染来源[J]. 环境科学, 2000, 23(1): 126-128.
- [10] 邵兵. 重庆流域嘉陵江河长江水环境中壬基酚污染状况调整[J]. 环境科学学报, 2002, 22(1): 12-16.