

徐州市污水厂内分泌干扰物的去除及生态风险评价

肖思海¹, 杜娟¹, 李轶^{2*}, 黄希望², 王秋英²

(1. 徐州市环境监测中心站, 江苏 徐州 221002; 2. 河海大学环境学院, 江苏 南京 210098)

摘要:对徐州市3家不同处理工艺污水厂进出水中的17 α -乙炔基雌二醇(E₂)、雌三醇(E₃)、雌二醇(E₂)、雌酮(E₁)、双酚A(BPA)等5种雌激素物质进行了分析,采用固相萃取技术对这些物质进行富集分离,使用LC-MS对目标物进行检测。结果表明,3座污水厂的雌激素(除BPA)平均进出水浓度较高,污水厂对E₂和BPA的去除效果较好,分别为84.89%和98.38%;但对E₃、E₂、E₁去除效果不够理想。经对内分泌干扰物的雌激素活性及生态风险进行评价,建议徐州地区应优先控制E₂、E₁和E₃。

关键词:内分泌干扰物;固相萃取;城市污水厂;生态风险

中图分类号:Q57;X820.4

文献标识码:B

文章编号:1674-6732(2014)01-0053-04

The Removal and Ecological Risk Assessment of Endocrine Disrupting Chemicals in Municipal Wastewater Treatment Plant

XIAO Si-hai¹, DU Juan¹, LI Yi^{2*}, HUANG Xi-wang², WANG Qiu-ying²

(1. Xuzhou Environmental Monitoring Central Station, Xuzhou, Jiangsu 221002, China; 2. College of Environment, Hehai University, Nanjing, Jiangsu 210098, China)

Abstract: Five kinds of estrogens including 17 α -ethynylestradiol (E₂), 17 β -estradiol (E₂), estriol (E₃), estron (E₁) and bisphenol A in the water samples collected from three wastewater treatment plants located in Xuzhou, Jiangsu Province were monitored. They were concentrated and separated by the method of solid phase extraction and determined with LC-MS. Result shows that the average concentrations of the estrogens (except BPA) in the effluent are high. The removal rates of E₂ and BPA are high and they are 84.89% and 98.38%, respectively. However, the removal rates of the other estrogens are relatively low. It is also suggested that E₂, E₁, E₃ should be preferentially controlled in Xuzhou by assessing the EQ and RQ of each estrogen.

Key words: Endocrine disrupting chemicals; Solid phase extraction; Municipal wastewater treatment plant; Ecological risk

内分泌干扰物(EDCs)是一种外源性物质,能够干扰生物体内维持自稳定性、调节生殖发育和其他行为的荷尔蒙的合成、分泌、输送、结合、作用和排泄^[1],其具有延时性、时段性和复杂性等特点。研究^[2-5]表明, ρ (EDCs)在ng/L水平上即可产生内分泌干扰作用,导致生殖细胞的畸变和繁殖率的下降,并能引起雄性生物的雌性化,对野生生物和人类的健康、生存及繁衍构成严重威胁。

水资源短缺已成为世界范围内广泛存在的问题,在我国尤为严重。污水回用是缓解水资源短缺的有效措施,故城市污水处理厂对各种有毒有害物质的去除效果直接关系到污水回用的安全性。近年来,许多国家和地区都已经开展了城市污水处理厂出水中EDCs存在状况的研究。目前我国对地

表水中的内分泌干扰物分布调查进行的还很少,并且污水处理厂尾水中环境雌激素种类及含量水平具有显著的地域性差异。

现对徐州地区的3家污水厂进出水采样5次,采用固相萃取技术进行前处理,使用液相色谱质谱仪对雌酮(E₁)、雌二醇(E₂)、雌三醇(E₃)、17 α -乙炔基雌二醇(E₂)、双酚A(BPA)等5种雌激素进行检测。

收稿日期:2012-12-27;修订日期:2014-01-07

基金项目:江苏省环境监测科研基金项目(1105)。

作者简介:肖思海(1969—),男,高级工程师,本科,主要从事环境监测、污水污染物去除研究等工作。

通讯作者:李轶 E-mail: envly@hhu.edu.cn

1 材料与方 法

1.1 主要试剂与仪器

雌酮(E1)、雌二醇(E2)、雌三醇(E3)、17 α -乙炔基雌二醇(EE2)、双酚A(BPA)标准品(Dr. Ehrenstorfer公司);甲醇为色谱纯(Merck&Co Inc.公司);蒸馏水;去离子水(杭州娃哈哈集团);水相滤膜(0.45 μm);全自动固相萃取仪(Gilson GX-274);HLB固相萃取小柱(6 mL,200 mg,美国Waters公司);定量浓缩仪(Buchi Snycore);50 μL 微

量注射器;超高液相-串联三重四级杆质谱仪(Agilent 1290 Infinity UPLC-Agilent 6460 Triple Quad)。

分别准确称取EE2、E3、E2、E1、BPA标准品5 mg,用甲醇定容至10 mL,配成500 mg/L的标准储备液,冰箱4 $^{\circ}\text{C}$ 储存,试验时用甲醇稀释至所需浓度。

1.2 固相萃取方法的建立优化

样品过柱流速和洗脱液过柱流速优化见表1。

表1 样品过柱流速和洗脱液过柱流速优化

化合物	回收率(添加量 = 10 $\mu\text{g/L}$)%									
	样品过柱流速/($\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$)					洗脱液过柱流速/($\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$)				
	1	3	5	7	9	1	2	3	4	5
EE2	89	91	96	72	66	40	80	94	90	51
E3	88	85	90	68	65	52	93	91	85	49
E2	90	92	97	73	69	29	88	96	91	50
E1	91	96	98	70	64	38	87	98	92	52
BPA	87	89	92	71	66	51	82	93	88	62

1.3 样品采集、预处理与检测

从徐州3家污水厂采取5批水样,98%浓硫酸调节pH值为3,棕色瓶保存,预处理之前将样品于4 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱中保存,所有样品于48 h内进行处理分析。

过滤:取500 mL水样,用0.45 μm 水相滤膜过滤以彻底去除水样中的悬浮颗粒,使用真空泵抽滤以加快过滤速度。固相萃取:使用全自动固相萃取仪GX-274,用上述所建方法进行固相萃取,以达到净化和富集的目的。浓缩:使用定量浓缩仪Buchi Snycore将10 mL洗脱液定容到1 mL,以达到进一步富集的目的。

样品预处理之后采用LC-MS进行检测。液相条件:进样量:5 μL ;泵流量:0.3 mL/min;有机溶剂:A,甲醇;B,2 mmol/L醋酸铵;梯度洗脱程序:0 min,70% B;0.5 min~6 min,20% B;6 min~8 min,10% B;8 min~9.5 min,70% B;柱温:30 $^{\circ}\text{C}$ 。质谱条件:离子源:ESI源;干燥气:325 $^{\circ}\text{C}$ 高纯氮气,流量6 L/min;碰撞气流速:使用高纯氮气,241.3 kPa;鞘气:350 $^{\circ}\text{C}$ 高纯氮气,流量9 L/min;毛细管电压:-3 500 V。

2 结果与讨论

2.1 EDCs的去除

使用LC-MS对配制的标准溶液进行检测,以

浓度 y ($\mu\text{g/L}$)对峰面积 x 作线性回归,得到回归方程及相关性见表2,通过LC-MS检测计算得出的3家污水厂对雌激素的去除效果见图1。

表2 各物质标准曲线

物质	回归方程	R^2 值
EE2	$y = 0.0306x + 7.5275$	0.9889
E3	$y = 0.0096x + 6.7672$	0.9911
E2	$y = 0.0238x + 7.1552$	0.9918
E1	$y = 0.0021x + 7.004$	0.9916
BPA	$y = 0.0132x - 0.3552$	1.0000

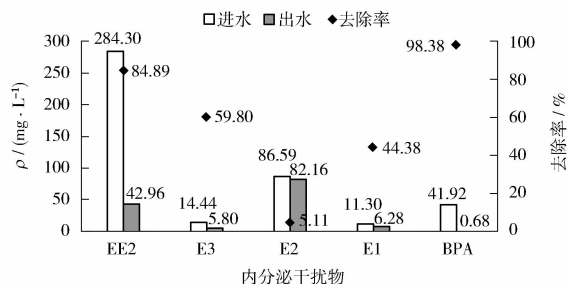


图1 雌激素平均去除效果

污水处理厂的EDCs的去除与诸多因素有关,包括EDCs的理化特性、污水水质、处理方法、污水处理厂的运行条件(如温度、水力停留时间、污泥龄和硝化作用环境)等,甚至与一个地区的气候有关^[6]。活性污泥法中初次沉淀、化学沉淀和污泥

吸附只能去除小部分 EDCs, 其去除主要靠生物降解^[7-8]。

EE2 值较高, 总体去除效果在 80% 以上, 与已有研究的结果大致相吻合^[9], 与 Johnson 等^[10]的部分结果相吻合。

E3 去除效果极不稳定, 部分水样进水中存在 E3 而出水中未检测出 E3, 其他水样 E3 去除率均较低, 平均去除率只有 60% 左右, 甚至有浓度增加的情况存在。这可能是由水处理过程中悬浮物对 E3 的吸附、解吸以及工艺 HRT 不够长造成的。

污水处理厂对 E2 基本不存在去除效果, 这并不是指 E2 在污水处理过程中不存在被降解和被吸附的现象。任海燕等^[11]研究表明, E2 的存在对 EE2 的降解具有一定的抑制作用, 当 EE2 大量降解时, 其产生的降解产物很可能会抑制 E2 的降解。其次, 马军等^[12]的研究指出, 污水厂对内分泌干扰物的降解主要是在二沉池中进行的, 一沉池出水中也存在内分泌干扰物浓度上升的情况, 如果二沉池的运行条件不利于某种雌激素的降解, 那么其浓度也可能会升高。除此之外, E2 的浓度波动受污水处理过程中的吸附和解吸的影响。

3 家污水厂对 E1 的去除效果不稳定, 也有浓度增加的情况发生, 这与 Baronti 等^[9]的研究相类似, 但与 Yi 等^[13]的研究存在较大差异。E1 是 E2 降解的中间产物^[9], 其浓度同时也受吸附与解吸的影响。

3 家使用不同处理工艺的污水对 BPA 都具有很好的去除效果, 去除率均在 90% 以上, 其中有 40% 样的出水中未检出 BPA 的存在。

5 种雌激素中, BPA 的去除率最高, 其次为 EE2; E2 的去除率最低, 平均去除率仅为 5.36%, 总体对雌激素的去除效果并不理想。

2.2 EDCs 生态风险及优先性控制分析

用雌二醇当量 (EEQ) 表示各物质的雌激素活性效应, 用风险商 (RQ) 表征各物质的生态风险。

$$EEQ = EEF \times MEC$$

$$RQ = MEC/PNEC$$

式中: EEQ——雌二醇当量, ng/L;

EEF——雌二醇当量因子;

MEC——环境暴露质量浓度, ng/L;

RQ——风险商;

PNEC——预测无影响质量浓度, ng/L。

5 种内分泌干扰物的 PNEC 和 EEF 见表 3。

表 3 5 种内分泌干扰物的 PNEC 和 EEF^[14]

物质	PNEC/(ng · L ⁻¹)	EEF
双酚 A	118	5.00 × 10 ⁻²
17-α 炔基雌二醇	0.002	8.71
雌二醇	1000	1
雌三醇	0.75	0.26
雌酮	0.16	0.59

2.2.1 情景模式 I (极端情况)

出水中内分泌干扰物的生态风险极端情况采用所有样品中内分泌干扰物浓度最大值进行计算, 结果见表 4。

表 4 出水 e-EDCs 雌二醇当量 (EEQ) 和风险商 (RQ) ng/L

物质	EE2	E3	E2	E1	BPA
出水	65.24	18.05	276.68	23.84	3.72
EEQ	568.24	4.69	276.68	22.65	0.19
RQ	32 620.00	24.07	0.28	149.00	0.03

2.2.2 情景模式 II (一般情况)

污水中内分泌干扰物的生态风险一般情况采用内分泌干扰物浓度平均值进行计算, 结果见图 2 (a) (b)。

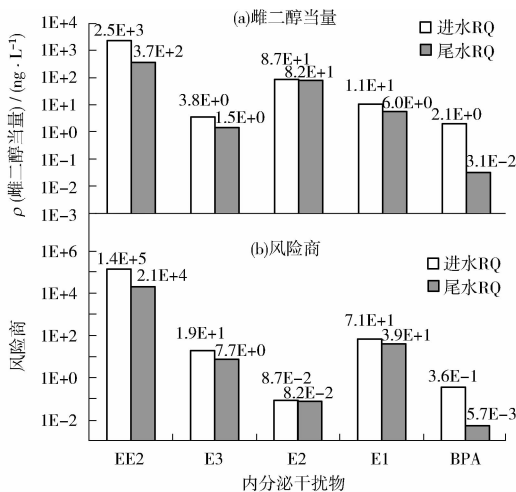


图 2 进出水内分泌干扰物的雌二醇当量和风险商

由图 2 (a) (b) 可见, 雌激素活性 EE2 > E2 > E1 > E3 > 1 > BPA, 生态风险 EE2 > E1 > E3 > 1 > E2 > BPA。内分泌干扰物中应当优先进行控制炔雌醇 (EE2)、雌酮 (E1) 和雌三醇 (E3), 这与文献 [14-15] 的研究相吻合。

3 结论与建议

徐州3家污水处理厂的雌激素(除BPA)平均进出水浓度较高,EE2和BPA具有较高的去除率,分别为84.89%和98.38%;但污水处理厂对E3、E2、E1去除效果不够理想。经对污水处理厂进出水雌激素EEQ和RQ计算分析,徐州地区应优先控制的内分泌干扰物为EE2、E1和E3。

[参考文献]

- [1] KORNER W, BOLZ U, SUBMUTH W, et al. Input/output balance of estrogenic active compounds in a major municipal sewage plant in Germany [J]. *Chemosphere*, 2000, 40 (9 - 11): 1131 - 1142.
- [2] HOLBROOK R D, LOVE N G, NOVAK J T. Sorption of 17beta-estradiol and 17alpha-ethinylestradiol by colloidal organic carbon derived from biological wastewater treatment systems [J]. *Environ Sci Technol*, 2004, 38 (12): 3322 - 3329.
- [3] SARMAH A K, NORTHCOTT G L, LEUSCH F D, et al. A survey of endocrine disrupting chemicals (EDCs) in municipal sewage and animal waste effluents in the waikato region of New Zealand [J]. *Sci Total Environ*, 2006, 355 (1 - 3): 135 - 144.
- [4] 刘先利, 刘彬, 邓南圣. 环境内分泌干扰物研究进展 [J]. *上海环境科学*, 2003, 22 (1): 57 - 63.
- [5] 李轶, 饶婷, 胡洪营. 污水中内分泌干扰物的去除技术研究进展 [J]. *生态环境学报*, 2009, 18 (4): 1540 - 1545.
- [6] BYRNS G. The fate of xenobiotic organic compounds in wastewater treatment plants [J]. *Water Res*, 2001, 35 (10): 2523 - 2533.
- [7] BRAGA O, SMYTHE G A, SCHAFFER A I, et al. Fate of steroid estrogens in australian inland and coastal wastewater treatment plants [J]. *Environ Sci Technol*, 2005, 39 (9): 3351 - 3358.
- [8] SVENSON A, ALLARD A S, EK M. Removal of estrogenicity in swedish municipal sewage treatment plants [J]. *Water Res*, 2003, 37 (18): 4433 - 4443.
- [9] BARONTI C, CURINI R, D'ASCENZO G, et al. Monitoring natural and synthetic estrogens at activated sludge sewage treatment plants and in a receiving river water [J]. *Environ Sci Technol*, 2000, 24 (34): 5059 - 5066.
- [10] 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.
- [11] 任海燕, 纪树兰, 崔成武, 等. 17 α -乙炔基雌二醇的降解及其共基质代谢特性 [J]. *环境科学研究*, 2006, 19 (4): 61 - 64.
- [12] 马军, 文刚, 邵晓玲. 城市污水处理厂各工艺阶段内分泌干扰物活性变化规律研究 [J]. *环境科学学报*, 2009, 29 (1): 63 - 67.
- [13] YI T, HARPER W J. The link between nitrification and biotransformation of 17alpha-ethinylestradiol [J]. *Environ Sci Technol*, 2007, 41 (12): 4311 - 4316.
- [14] 隋倩, 黄俊, 余刚. 中国城市污水处理厂内分泌干扰物控制优先性分析 [J]. *环境科学*, 2009, 30 (2): 384 - 390.
- [15] 孙艳, 黄璜, 胡洪营, 等. 污水处理厂出水中雌激素活性物质浓度与生态风险水平 [J]. *环境科学研究*, 2010 (12): 1488 - 1493.

(栏目编辑 李文峻)

欢迎订阅 2014 年《环境监控与预警》杂志

《环境监控与预警》是经中华人民共和国新闻出版总署批准,由江苏省环境保护厅主管、江苏省环境监测中心主办、南京大学环境学院和江苏省环境监测协会共同协办的期刊。期刊面向全国公开发刊,国内统一刊号 CN32 - 1805/X,国际标准刊号 ISSN 1674 - 6732。

本刊致力于传播和推广先进的环保科技成果,聚焦环境前沿科技,介绍国内外环境监测、环境预警、环境信息等领域的新技术、新成果、新发展,跟踪国家及地方的环境政策、环境标准的变化,推进环境保护科学研究和技术进步,为经济与环境保护协调发展作出力所能及的贡献。读者对象主要是从事环境管理、环境监测、环境监察、环境信息、环境治理、环境科学研究及其他领域的环境工作者。常设栏目有:前沿评述、环境预警、监测技术、解析评价、监管新论等。

本刊为双月刊,大16开国际标准版,58页,每逢双月15日出版。国内定价(含邮费)9元/期,全年54元。

订阅方法:

1. 邮局订阅:邮发代号:28 - 414。

2. 自行订阅:汇款后将回执单传真或 e-mail 至以下联系人(回执单电子下载地址: <http://hjjkyj.com>)。

联系人:朱滢

电话(传真):025 - 86575218 邮箱:hjjkyj@163.com

银行汇款:江苏省环境监测协会(收款单位名称)

开户行:中行凤凰花园城支行 账号:523558192511

《环境监控与预警》编辑部