

国家科技重大专项资助 (编号: 2008ZX07421-002)
国家“十一五”科技支撑计划 (编号: 2006BAJ08B06)
住房和城乡建设部研究开发项目 (编号: 2009-K7-4)

环境科学与工程丛书

水中内分泌干扰物 处理技术与原理

Technology and Principle for
Endocrine Disrupting Chemicals Treatment

高乃云 严敏 赵建夫 徐斌 著
范瑾初 审

中国建筑工业出版社

环境科学与工程丛书

水中内分泌干扰物处理 技术与原理

Technology and Principle for Endocrine Disrupting Chemicals Treatment

国家科技重大专项资助（编号：2008ZX07421-002）

国家“十一五”科技支撑计划（编号：2006BAJ08B06）

住房和城乡建设部研究开发项目（编号：2009-K7-4）

高乃云 严敏 赵建夫 徐斌 著
范瑾初 审

中国建筑工业出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

水中内分泌干扰物处理技术与原理/高乃云等著. —北京:
中国建筑工业出版社, 2010
(环境科学与工程丛书)
ISBN 978-7-112-11800-7

I. 水… II. 高… III. 水处理 IV. TU 991.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2010) 第 061747 号

本书共分 7 章, 分别是总论、水中内分泌干扰物的性质与危害、水中内分泌干扰物的检测与分析、饮用水常规处理和氧化工艺对内分泌干扰物的去除、活性炭和生物活性炭处理对内分泌干扰物的去除、高级氧化法对内分泌干扰物的去除、膜过滤对内分泌干扰物的去除。

本书可供相关专业的高年级本科生和研究生作为教材或教学参考书, 也可供工程设计人员参考。

* * *

责任编辑: 于莉 田启铭 刘爱灵

责任设计: 肖剑

责任校对: 王雪竹

环境科学与工程丛书

水中内分泌干扰物处理技术与原理

Technology and Principle for Endocrine

Disrupting Chemicals Treatment

国家科技重大专项资助 (编号: 2008ZX07421-002)

国家“十一五”科技支撑计划 (编号: 2006BAJ08B06)

住房和城乡建设部研究开发项目 (编号: 2009-K7-4)

高乃云 严敏 赵建夫 徐斌 著

范瑾初 审

*

中国建筑工业出版社出版、发行 (北京西郊百万庄)

各地新华书店、建筑书店经销

北京红光制版公司制版

北京云浩印刷有限责任公司印刷

*

开本: 787×1092 毫米 1/16 印张: 25 $\frac{1}{4}$ 字数: 628 千字

2010 年 4 月第一版 2010 年 4 月第一次印刷

定价: 68.00 元

ISBN 978-7-112-11800-7

(19030)

版权所有 翻印必究

如有印装质量问题, 可寄本社退换

(邮政编码 100037)

前 言

水是生命之本，保证供应优质、安全的饮用水是我国急待解决的问题之一。饮用水直接关系到人民群众的身体健康与生命安全，关系到社会稳定与综合国力的增强。目前，随着工业，尤其是有机合成化工、石油化工、医药、农药（杀虫剂、除草剂和杀真菌剂）、个人护理用品等工业的迅速发展，有机化合物的数量及种类与日俱增。作为城市水源的很多湖泊、河流、水库，受污染情况严重，持久性有毒有害物质、内分泌干扰物（EDs 或 EDCs）等不断被发现。水源的污染导致了饮用水质的急剧恶化，如上海和长三角地区等一些城市的自来水中，普遍含有致突变物质（Ames 试验呈阳性）。各种合成有机物进入水体，所产生的一系列污染效应向现有的饮用水处理技术提出了严峻挑战，其中最引人注目的问题之一就是内分泌干扰物的污染。

根据国内外的试验研究和生产实践，在水源水质受到有机污染时，现有常规水处理工艺对有机物的去除率仅在 20%~30% 之间，对水中微量有机污染物均没有明显的去除效果。针对国内日益严重的水源水质污染问题，研究人员在饮用水处理中对原水预处理、强化常规处理、深度处理等技术开展了大量研究，取得了很大的进展。目前国内对饮用水处理工艺去除 TOC、COD_{Mn}、UV₂₅₄、氨氮、铁、锰的效果及工艺参数优化等方面的研究较深入，而对去除水中微量内分泌干扰物的研究尚处于起步阶段，因此从保障饮用水安全角度出发，研究饮用水中内分泌干扰物的有效去除技术，对水处理的运行、管理和水质提高，是非常必要的。

“十一五”期间，我们承担了住房和城乡建设部研究开发项目“内分泌干扰物的去除性能与机理研究（2009-K7-4）”；国家科技重大水专项研究课题“高藻、高有机物湖泊型原水处理技术集成与示范（2008ZX07421-002）”；国家科技支撑计划项目研究课题“东部小城镇有机污染水源膜处理组合技术研究及示范（2006BAJ08B06）”；“十五”期间，承担了国家“863”重大专项研究课题“太湖流域饮用水安全保障技术（2002AA601130）”。围绕太湖流域和上海黄浦江微污染原水中的内分泌干扰物开展系统研究，内容包括多种内分泌干扰物分析方法的建立、黄浦江水中的内分泌干扰物分布特征、内分泌干扰物处理方法的调查分析、内分泌干扰物有效去除技术及机理分析等，所有研究成果成为本书的主要内容，目的是能为内分泌干扰物的去除和控制提供理论和技术支持，同时能为政府和相关决策部门提供数据支持。

参加本书试验研究的有李聪、庞维海、汪力、芮旻、李青松、周建平、殷娣娣、马晓雁、宋亚丽、范茂军、蔡云龙、刘成、伍海辉、黄鑫、卢宁、李若愚、孙晓峰、贺道红、赵丹丹、崔婧、彭广勇、陈蓓蓓等。感谢严煦世教授对本书所作的贡献和指导；感谢乐林生、陈国光和吴今明三位教授级高工在本书涉及的某些研究内容试验过程中给予的支持；感谢对本书内容作出过贡献的同志和研究生！

目 录

前言

第 1 章 总论	1
1.1 内分泌干扰物的定义和特点	1
1.1.1 内分泌干扰物定义	1
1.1.2 内分泌干扰物的特点	2
1.2 内分泌干扰物的种类	3
1.3 内分泌干扰物的污染	5
1.3.1 国外水环境中内分泌干扰物的分布	5
1.3.2 我国水环境中的内分泌干扰物污染概况	9
1.4 国内外对内分泌干扰物的研究概况	11
第 2 章 水中内分泌干扰物的性质与危害	14
2.1 内分泌干扰物的性质	14
2.1.1 农药	14
2.1.2 多氯化合物	17
2.1.3 有机氧化物	18
2.1.4 表面活性剂	20
2.1.5 邻苯二甲酸酯类	20
2.1.6 有机金属化合物	23
2.1.7 类固醇雌激素	23
2.2 水中内分泌干扰物的迁移和转化	24
2.2.1 迁移和转化动向	24
2.2.2 内分泌干扰物与人类接触途径	26
2.2.3 减少风险的措施	28
2.3 内分泌干扰物的危害性	28
2.3.1 人体的内分泌系统	29
2.3.2 作用机制	30
2.3.3 对生物体的危害	32
第 3 章 水中内分泌干扰物的检测与分析	35
3.1 内分泌干扰物的筛选和评价	35
3.1.1 生物试验法	35
3.1.2 化学分析法	39

3.1.3 内分泌干扰物分析的前处理技术	41
3.2 定量分析	41
3.2.1 样品采集	41
3.2.2 样品前处理	42
3.2.3 加标回收试验	44
3.2.4 主要分析仪器和设备	44
3.3 内分泌干扰物测定方法	46
3.3.1 邻苯二甲酸酯类	46
3.3.2 烷基酚类	48
3.3.3 农药类	50
第4章 饮用水常规处理和氧化工艺对内分泌干扰物的去除	55
4.1 概述	55
4.1.1 饮用水处理工艺	55
4.1.2 水源水质和饮用水水质指标	60
4.2 常规处理工艺对内分泌干扰物的去除	62
4.2.1 黄浦江原水和饮用水中内分泌干扰物的浓度调查	63
4.2.2 上海闵行水厂试验	67
4.2.3 上海杨树浦水厂试验	70
4.2.4 水厂中试试验去除内分泌干扰物	71
4.2.5 水厂去除类固醇雌激素	74
4.3 氧化 (Cl₂、O₃、UV) 工艺去除内分泌干扰物	75
4.3.1 预氯化去除内分泌干扰物效果	76
4.3.2 臭氧去除内分泌干扰物的效果	91
4.3.3 国外应用氧化 (Cl ₂ 、O ₃) 工艺去除饮用水中的微污染物	103
第5章 活性炭和生物活性炭处理对内分泌干扰物的去除	106
5.1 概述	106
5.1.1 活性炭制造	106
5.1.2 活性炭选择	107
5.1.3 粉末活性炭吸附	108
5.1.4 颗粒活性炭吸附工艺	109
5.2 活性炭吸附容量和吸附动力学	110
5.2.1 吸附容量	110
5.2.2 吸附动力学模型	112
5.2.3 试验方法	112
5.3 粒状活性炭 (GAC) 对内分泌干扰物的吸附去除	113
5.3.1 颗粒活性炭对双酚 A (BPA) 的吸附	113
5.3.2 颗粒活性炭对邻苯二甲酸二甲酯 (DMP) 的吸附	118
5.3.3 颗粒活性炭对 2,4-D 的吸附	122

5.3.4	颗粒活性炭对阿特拉津的吸附	133
5.3.5	颗粒活性炭对扑草净的吸附	138
5.3.6	西玛津的吸附等温线	139
5.3.7	颗粒活性炭吸附阿特拉津、扑草净、西玛津效果小结	140
5.3.8	颗粒活性炭过滤去除内分泌干扰物和药物	140
5.4	粉末活性炭 (PAC) 对内分泌干扰物的吸附去除	141
5.4.1	粉末活性炭吸附去除不同种类的内分泌干扰物	141
5.4.2	粉末活性炭对 2,4-D 的吸附	147
5.4.3	粉末活性炭和炭砂滤柱联合使用	152
5.4.4	粉末活性炭去除污染物小结	154
5.5	国外的活性炭吸附内分泌干扰物研究	154
5.5.1	美国饮用水中检测到的内分泌干扰物	154
5.5.2	竞争吸附影响	157
5.6	臭氧—生物活性炭工艺去除水中污染物	158
5.6.1	概述	158
5.6.2	臭氧—生物活性炭和微曝气活性炭工艺对 BPA 的去除	161
5.6.3	臭氧—生物活性炭和微曝气活性炭工艺对 DMP 的去除效果	162
5.6.4	臭氧—生物活性炭工艺对 DEP 的去除效果	164
5.6.5	新炭和旧炭对 BPA、DMP 和 DEP 的静态吸附研究	164
5.6.6	臭氧—生物活性炭工艺对阿特拉津去除效果	167
5.6.7	生物活性炭去除有机和无机污染物	168
5.6.8	臭氧—生物活性炭和微曝气—生物活性炭工艺比较	174
5.6.9	微曝气活性炭工艺对阿特拉津去除效果	181
5.6.10	臭氧—生物活性炭对 AOC 的去除	182
第 6 章	高级氧化法对内分泌干扰物的去除	194
6.1	概述	194
6.1.1	氧化剂和催化剂	195
6.1.2	高级氧化法	198
6.2	光氧化法去除内分泌干扰物	206
6.2.1	单独紫外光 (UV) 去除内分泌干扰物效果	206
6.2.2	UV/H ₂ O ₂ 光氧化法	230
6.2.3	UV/H ₂ O ₂ /O ₃ 工艺去除邻苯二甲酸二甲酯 (DMP)	287
6.2.4	UV/微曝气工艺去除 4-叔丁基苯酚	290
6.2.5	UV/H ₂ O ₂ /微曝气工艺	293
6.2.6	UV/O ₃ 氧化法	301
6.2.7	光催化氧化法	305
6.2.8	O ₃ /H ₂ O ₂ 工艺对阿特拉津的去除效果	312

6.2.9 UV/H ₂ O ₂ 及 UV/TiO ₂ 去除类固醇雌激素	313
第7章 膜过滤对内分泌干扰物的去除	335
7.1 概述	335
7.1.1 膜过滤技术种类	335
7.1.2 膜材料和性能	337
7.1.3 膜组件的形式	338
7.1.4 膜组件的布置	340
7.1.5 膜过滤技术的运行	341
7.2 超滤处理太湖水	343
7.2.1 原水水质和试验装置	343
7.2.2 超滤处理太湖原水的效果	344
7.3 超滤处理黄浦江水	348
7.3.1 原水水质和试验装置	348
7.3.2 水厂原水、沉淀水和滤后水对超滤膜通量的影响	349
7.3.3 水厂原水、沉淀水、滤后水对超滤出水水质的影响	352
7.4 超滤—纳滤联用工艺处理黄浦江原水研究	357
7.4.1 试验装置和原水水质	357
7.4.2 超滤—纳滤系统处理效果	359
7.4.3 超滤和纳滤出水混合试验	361
7.4.4 超滤—纳滤系统的运行	362
7.4.5 膜的反冲洗和废水处理	364
7.5 纳滤法去除农药	366
7.5.1 纳滤法试验设备	366
7.5.2 纳滤去除莠灭净	367
7.5.3 纳滤去除敌草隆 (Diuron)	369
7.6 超滤去除微污染物	371
7.7 膜过滤去除 AOC	371
7.7.1 金西水厂膜处理去除 AOC	371
7.7.2 闵行二水厂膜处理去除 AOC	372
7.7.3 吴淞水厂膜处理去除 AOC	373
7.7.4 不同膜处理工艺去除 AOC	373
7.8 纳滤膜去除 DDT 和 HCB	374
7.8.1 纳滤膜试验装置	374
7.8.2 纳滤去除效果	374
7.9 粉末活性炭 (PAC) —超滤膜 (UF) 联用工艺去除 17α— 乙炔基雌二醇 (EE2)	376
7.9.1 活性炭试验工况	377
7.9.2 不同种类活性炭中 EE2 的吸附等温线	378

7.9.3	PAC 对 EE2 吸附速率的影响	379
7.9.4	PAC 投加量对 EE2 吸附速率的影响	380
7.9.5	有机物对 PAC 吸附 EE2 的影响	381
7.9.6	初始 pH 对 EE2 吸附速率的影响	381
7.9.7	阴离子合成洗涤剂对 EE2 吸附速率的影响	382
7.9.8	PAC—UF 联用工艺对 EE2 的去除效果	382
参考文献		385

第 1 章 总 论

20 世纪六七十年代已有报道称水环境中某些化学物质能干扰人类正常的内分泌功能。早在 1962 年出版的由 Rachel Carson 著《寂静的春天》(Silent Spring) 一书中指出, 大量农药的使用会产生环境公害问题, 其中提及多种农药可引起生物体的内分泌系统紊乱, 从而认为各种合成化合物可能使动物生理异常, 人们开始意识到工业世界、自然环境和人类健康之间有极为密切的联系。30 多年以后, 1996 年出版的 Theo Colborn 等所著的《预支未来》(Our Stolen Future), 着重讨论了对于人类和其他生物内分泌系统有害的化学物质, 并称之为“内分泌干扰物”。作者指出, 影响内分泌系统的化学物质可能引起野生动物、人类、家畜等的内分泌功能障碍, 并警告即将可能发生的危机, 引起了社会的极大关注, 很大程度上促进了欧、美和日本等国家在水中内分泌干扰物的研究。

到 20 世纪末, 内分泌干扰物逐渐成为水处理领域研究的重点并提到战略高度。随着研究报导的增加, 更多的人认识到内分泌干扰物可能会影响生命繁殖和发育, 并将会危及下一代。

1.1 内分泌干扰物的定义和特点

1.1.1 内分泌干扰物定义

内分泌干扰物 (Endocrine disrupting chemicals / Endocrine disruptors, 简称 EDCs 或 EDs) 是一类外源性化学物质, 也称为“激素”。此类化合物是在环境中残留或蓄积的微量化学物质, 主要是一些人工合成的化学物质, 也包括一些天然植物化合物。通常经由饮水和食物链进入人体内, 并可以模仿天然激素, 使人体内的激素过剩, 也可以直接刺激或抑制生物的内分泌系统, 因而会严重干扰天然激素维持生物体内平衡和调节发育过程的作用。

美国国家环保署 (USEPA) 对内分泌干扰物的定义是: “内分泌干扰物是进入生物体内的外源性物质, 可干扰生物体内天然激素的合成、分泌、运送、结合、作用或消除, 从而干扰生物体维持正常的体内平衡、繁殖、生长及行为”。

欧盟委员会 (EU Commission) 于 1966 年对内分泌干扰物所作的定义为: “内分泌干扰物是外源性物质, 可改变生物或其后代的内分泌功能, 从而对其健康产生有害影响”。

国际上其他一些机构也作出相关的定义, 其内容不外乎说明内分泌干扰物是外源的物质而不是在生物体内的天然激素, 以及对生物体内分泌系统的不良影响。应该指出, 所有定义都不是根据内分泌干扰物的化学性质, 而只是说明其生物效应。

许多化合物具有内分泌干扰能力, 或称为雌激素活性, 如类固醇雌激素 (17 β -雌二醇), 己烯雌酚 (DES, 避孕药), 表面活性剂 (壬基酚和壬基酚聚氧乙烯醚), 二恶英, 多氯联苯 (PCBs) 等都具有雌激素活性。

有限的动物试验结果认为, 许多化合物特别是某些农药和增塑剂是可疑的内分泌干扰物,

为此又提出了可疑内分泌干扰物的定义：“可疑内分泌干扰物是预期有可能干扰生物体内分泌系统的化学物质”，须经生物试验和流行病学调查后，才可最终确定为内分泌干扰物。

内分泌干扰物可以显示雌激素活性或雄激素活性。雌激素是指调节和维持雌性生物体发育和生殖功能的任一类类固醇激素，英国环境署（UKEA）确定为内分泌干扰物的许多化合物都属于雌激素。雄激素是指由肾上腺皮层和睾丸产生的雄性激素，包括影响男性发育特征的睾酮和雄酮。科学界主要研究的是有雌激素活性的内分泌干扰物，即可与生物体内雌激素受体（ER）作用的化合物。

1.1.2 内分泌干扰物的特点

内分泌干扰物具有以下特点：

(1) 内分泌干扰物是各种来源的化合物，包括天然雌激素、药物（如避孕药），雌激素替代物和其他类固醇，这些化合物可随雨水和污水进入水体。增塑剂和各种工业化学品如二恶英、多氯联苯等经常会通过不同途径排入水体，造成水质污染。

(2) 内分泌干扰物多数具有亲脂性，耐化学和生物降解，在水环境中持久存在，可通过生物富集和食物链的放大作用而在生物体内富集，并因其脂溶性，进入人体后不易排除。内分泌干扰物在全世界都有检出，实际上任何生物都会直接或间接与其接触，如摄入污染的食物和水，吸入污染的空气，以及接触污染的土壤或沉积物。不同污染量、不同接触方式对生物的各个器官会造成不同程度的影响，说明了危害作用的复杂性。

(3) 人类普遍和有毒有害污染物接触，人体内几乎都或多或少吸入些内分泌干扰物和持久性有机污染物以及重金属。持久性的有机氯化合物、垃圾焚烧时排出的剧毒二恶英、呋喃、用于电器产品的多氯联苯，以及某些农药如毒杀芬、有机氯农药 DDT 及其代谢物 DDE、树脂原料双酚 A 都会积累在人体脂肪内，甲基汞可积累在人体器官内，铅可积累在人体骨骼内，等等。由于有机污染物的持久性和亲脂性，可积累在淡水鱼或食鱼的鸟类体内，并产生生物放大，通过食物链而影响人体。

(4) 内分泌干扰物是外源物质，具有激素功能，但和生物体内天然激素或其他类固醇激素在化学结构上并不相同，且这些外源物质的化学结构也差别很大。如雄激素中的睾酮和雌激素中的雌酮，虽生理功能完全不同，但两者结构却几乎一样，都是四环结构。而 DDT 和己烯雌酚（DES）是二环结构，烷基酚是单环结构。这就增加了确定内分泌干扰物作用和机理的难度。结构相似的化合物，例如灭蚁灵和开蓬，其雌激素活性可以相差很大，迄今未能合理地解释这些不同结构的化学物质为何能同生物体的激素受体相结合。

(5) 实验室试验证明，排入水环境中的人造化合物和副产物可以使生物的内分泌系统发生变化，包括一些农药（如 DDT 和其他有机氯农药），某些消费品和医药产品（如塑料添加剂）以及许多工业产品（如多氯联苯、二恶英），这些化合物的雌激素活性比人体内天然存在的雌激素要弱得多，例如在欧洲河道中壬基酚的浓度并不高，其雌激素活性只有天然雌激素的万分之一。水中的内分泌干扰物浓度虽低，但会有大量的分子与人或其他生物体内的受体相结合而产生危害。

(6) 接触多种内分泌干扰物时会产生协同效应，其作用远比单一一种物质为大，例如单独使用氯丹（杀虫剂）时，并未检出雌激素活性，但是和硫丹、狄氏剂、毒杀芬等农药同时使用时，因协同效应出现的雌激素活性可以达到单独使用氯丹时的 100 倍左右，由此可以估计两种

或多种杀虫剂同时使用时所产生的毒性比任何一种杀虫剂为大。

(7) 尽管水中内分泌干扰物与天然激素相比, 效应强度较低, 但由于正在发育的机体其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熟体的那样高, 孕期、幼年期生物对激素水平远较成熟体敏感, 激素水平的微量改变即可影响动物终生。由于亲代接触内分泌干扰物, 即可通过不同方式导致子代胚胎早期、胎儿、新生儿(动物)产生不可逆的损害。即便在胚胎前期、胎儿或新生儿期和内分泌干扰物接触, 但直到后代成熟, 甚至到中年期才能表现出明显的损害, 由于其影响的迟发性而不易引起人们的注意。

1.2 内分泌干扰物的种类

工业的发展和农药的大量使用, 人们认识到工业世界和自然环境有极为密切的联系。内分泌干扰物虽早已存在于水环境中, 因其浓度低且未了解其危害性, 以往的水质标准中并未将内分泌干扰物单列出来, 只是包括在有机微污染物内。

干扰生物体内分泌系统功能的化合物称为内分泌干扰物, 包括一系列的合成化合物、天然类固醇雌激素和合成雌激素。

内分泌干扰物和可疑内分泌干扰物究竟有多少种, 各国根据实际情况分别作出规定, 制定计划加以筛选。1996年美国环境保护署共列出60种内分泌干扰物, 美国疾病预防控制中心列出了48种, 世界野生动物基金会(World Wild Animal Foundation, WEF)于1997年列出了68种, 日本1998年夏在全国范围内对内分泌干扰物的污染状况进行了一次全面调查, 1999年发布了激素类化学物清单, 计67(现改为65)种, 韩国为66种, 欧盟为118种等。内分泌干扰物中几乎一半以上是农药(杀虫剂、除草剂、杀真菌剂等), 随着研究的深入以及毒性的鉴定, 内分泌干扰物的种类还将会有修正和增减。

美国环境保护署针对现在世界上使用的87000种化合物, 开展了具有内分泌干扰物作用的激素类物质筛选, 其筛选流程如图1.1所示。美国环境保护署内分泌干扰物筛选和试验咨询委

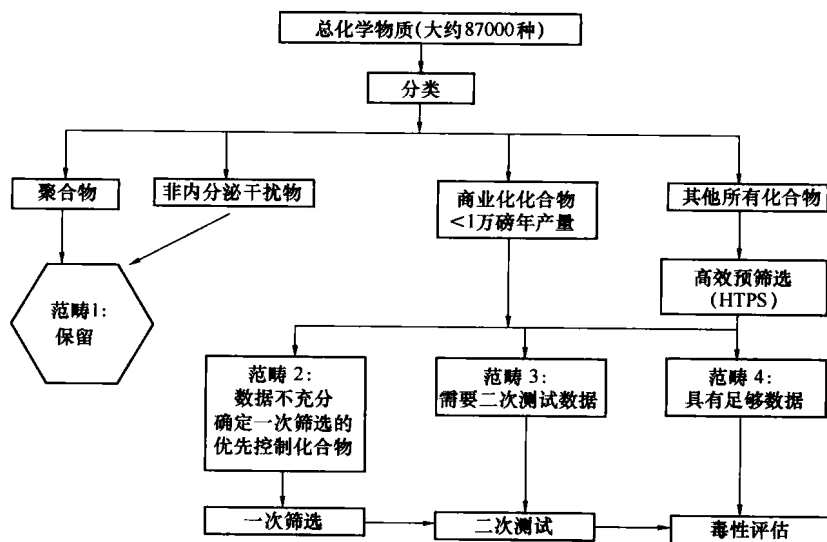


图 1.1 美国环境保护署内分泌干扰物筛选流程图

员会 (Endocrine Disruptor Screening and Testing Advisory Committee, EDSTAC) 提出的内分泌干扰物风险评价和检查方法程序如图 1.2 所示, 该风险评价程序主要包括体外试验、体内试验和动物试验 (哺乳类、鸟类和鱼类等生殖毒性试验, 多代生殖毒性试验、生命周期试验等)。

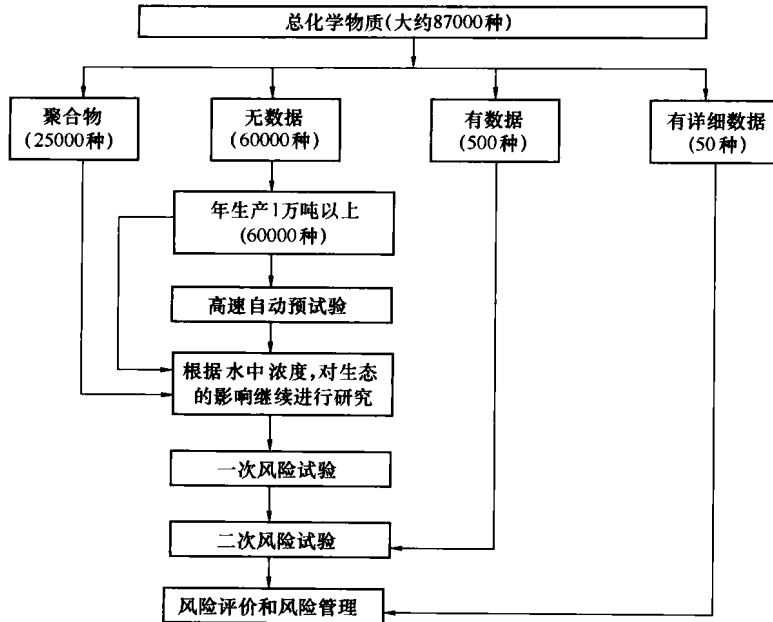


图 1.2 美国关于内分泌干扰物的风险评价及检验程序框图

从优先筛选物中每次选 10 种化合物进行深入研究, 取得结果后再选定化合物继续研究, 目的是得到高质量的毒理学试验数据, 作出有科学依据的风险评价。

内分泌干扰物是具有激素活性的化合物, 可分为以下几类:

(1) 农药和除草剂: 包括滴滴涕 (DDT) 及其分解产物、六氯苯、六六六、艾氏剂、狄氏剂、克尔散、开蓬、毒杀芬和氯丹等有机氯杀虫剂; 阿特拉津、三丁基锡化合物、三苯基锡化合物、氯酚类、灭多虫、苯菌灵、涕灭威、杀草强、草不绿、2,4-D、代森金属化合物类、西草净、除草醚、甲氧氯、合成除虫菊酯、三嗪类等除草剂。

(2) 工业化合物: 包括多氯联苯、多溴联苯、双酚 A、邻苯二甲酸酯类 (PAEs)、烷基酚类、硝基苯类、二苯甲酮、有机锡涂料、铅、镉和石油产品。多氯联苯的结构与 DDT 类似, 性质稳定难降解。石油产品中的多环芳烃有致癌作用和生殖毒性作用。此外, 含氯化合物的工业产品在加工过程中产生的副产品, 及含氯有机废物焚烧时产生的二恶英 (TCDD)。邻苯二甲酸酯类作为塑料的增塑剂, 主要包括邻苯二甲酸二甲酯 (DMP)、邻苯二甲酸二乙酯 (DEP)、邻苯二甲酸二丁酯 (DBP)、邻苯二甲酸二异丁酯 (DIBP)、邻苯二甲酸异辛酯 (DEHP)、邻苯二甲酸二正辛酯 (DOP) 等。双酚 A 也是塑料的一种成分, 聚乙烯作为各种方便食品的包装材料, 也有微弱的雌激素活性。工业洗涤剂、乳化剂和各种表面活性剂烷基酚类均有内分泌干扰作用。

(3) 类固醇雌激素: 生物释放到水环境中的天然激素, 例如 17α -乙炔基雌二醇 (EE2)、 17β -雌二醇 (E2)、雌酮 (E1)、有高度激素活性的合成药物如避孕药己烷雌酚 (DES)、炔雌

醇甲醚以及治疗癌症药物等。

(4) 植物和真菌雌激素：植物性激素是植物成分具有雌激素活性的化合物，有异黄酮和木酚素两大类，主要来源于食物，其化学结构和17 β -雌二醇有许多类似之处。植物雌激素如三羟异黄酮（降血脂药）和香豆雌酚，在体内易于代谢，不像合成内分泌干扰物如多氯联苯会积聚在人体组织内，并且有益于健康。

(5) 金属：镉、汞，有机汞更具内分泌干扰活性。

内分泌干扰物的来源见表1.1。

内分泌干扰物的来源

表 1.1

来 源	分 类	化学物质
焚烧、填埋场	多氯化合物（多数已禁用物质的工业产物或副产物）	多氯二恶英、多氯联苯
农业径流、大气输送	有机氯农药（杀虫剂，许多已停产）	DDT、狄氏剂、林丹
农业径流	目前使用的农药	阿特拉津、氟乐灵、扑灭司林
港口	有机锡（含在防污底漆中，用以油漆船体外壳）	三丁基锡
工业和城市排水	烷基酚（表面活性剂，除油脂的某些洗涤剂及其代谢物）	壬基酚
工业排水	邻苯二甲酸酯（增塑剂）	邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸丁苄酯
城市排水、农业径流	天然激素（源于动物）、合成类固醇（避孕药）	雌二醇、乙炔基雌二醇、雌酮、睾酮
纸浆厂排水	植物雌激素	香豆雌酚、异黄酮、木酚素

1.3 内分泌干扰物的污染

1.3.1 国外水环境中内分泌干扰物的分布

目前国际上，特别是发达国家和地区对水中内分泌干扰物已在进行较全面的研究，其中内分泌干扰物在水环境中的分布和浓度等方面的调查研究已经有了较多的报道。表1.2为国外水环境中内分泌干扰物的分布状况。

国外水环境中内分泌干扰物分布状况

表 1.2

内分泌干扰物种类	水 样	地点和时间	浓度($\mu\text{g/L}$)	内分泌干扰物种类	水 样	地点和时间	浓度($\mu\text{g/L}$)
农药类				林丹	地表水	日本(1998)	0.00027~0.0034
滴滴涕(DDT)	地表水	日本(1998)	0.0007~0.1		运河水	埃及(2004)	1.65~2.76
	地表水	印度(2005)	0.13~0.44ng/L		自来水	埃及(2004)	0.29
	河水	俄罗斯(2002)	5.23(max)	多氯联苯类	地表水	日本(1998)	0.0016~0.0045
	运河水	埃及(2004)	0.65~0.95		地表水	印度(2005)	1.9~4.5ng/L
	自来水	埃及(2004)	0.47~0.95	六六六(HCHs)	地表水	印度(2005)	22.3ng/L
滴滴依(DDE)	地表水	日本(1998)	0.0003~0.1		河水	俄罗斯(2002)	3.58(max)
	河水	俄罗斯(2002)	0.33(max)	五氯酚	地表水	日本(1998)	0.2

续表

内分泌干扰物种类	水样	地点和时间	浓度($\mu\text{g/L}$)	内分泌干扰物种类	水样	地点和时间	浓度($\mu\text{g/L}$)
农药类					河水	日本(2004)	0.12~0.17
硝基苯酚	地表水	日本(1998)	0.005~0.027		河水	意大利(2004)	0.1~1.4
					河水	美国(2003)	0.11~0.64
阿特拉津	水厂进水	西班牙(2004)	0.005~0.463		地表水	加拿大(2003)	0.091
	饮用水	西班牙(2004)	ND~0.018		河水	韩国(2004)	0.017~1.53
	地下水	西班牙(2004)	0.008~0.014		河水	韩国(2004)	23.2~187.6ng/L
	河水	日本(2001)	0.11~0.17				
	河水	南非(2005)	1.2~9.3	4-叔丁基苯酚(4-TBP)	沉积物	土耳其(2003)	1.68 $\mu\text{g/g}$
西玛津	水厂进水	西班牙(2004)	0.008~2.22		河水	日本(2004)	6.9~47.5ng/L
	饮用水	西班牙(2004)	0.005~0.032		河水	西班牙(2005)	ND~21.9
	地下水	西班牙(2004)	0.022~0.144				
	河水	日本(2001)	0.014~0.18	辛基酚(OP)	地表水	日本(1998)	0.04~1.5
敌草隆	水厂进水	西班牙(2004)	0.064~0.118				
	地下水	西班牙(2004)	0.004	邻苯二甲酸酯类(PAEs)	地表水	西班牙(2005)	DEP;0.22~2.05 DEHP;ND~3.09 DBP;ND~1.3
工业品类					地表水	中国台湾(2002)	DEP;ND~2.5 DPP;ND~1.8 DBP;1.0~13.5 DEHP;ND~18.5
双酚 A	地表水	日本(1998)	0.01~0.268		河水	英国(2000)	DEHP; 1.3~4.9
	生活污水	意大利(2004)	0.33~0.34 (进水) 0.013~0.036 (出水)				
	河水	意大利(2004)	0.015~0.029	雌激素类			
	河水	日本(2004)	4.8~76.3ng/L	17 β -雌二醇(E2)	地表水	美国(1997)	ND~2670pg/L
	河水	西班牙(2005)	ND~2.97		地表水	意大利	0.11ng/L
	河水	日本(2004)	0.058~0.08		地表水	英国(2000)	未检出~7.1ng/L
	运河	美国(2004)	1.9~158ng/L		地表水	德国(2001)	0.15~3.6ng/L
					地表水	荷兰(1997)	0.3~5.5ng/L
壬基酚(NP)	地表水	日本(1998)	0.4		生活污水厂	意大利(2004)	10~31ng/L(进水) 3~8ng/L(出水)
	地表水	美国(2003)	0.13~1.0		河水	意大利(2004)	2~6ng/L
	沉积物	土耳其(2003)	4.46 $\mu\text{g/g}$		河水	日本(2004)	0.5~12.3ng/L
	沉积物	美国(2000)	70 $\mu\text{g/g}$		河水	美国(2004)	1.9~6.0ng/L
	生活污水厂	意大利(2004)	4.2~8.8 (进水) 1.1~2.2 (出水)		湖泊	美国(2004)	1.7~7.6ng/L
	河水	意大利(2004)	1.3~1.5		海湾	美国(2004)	2.3~3.2ng/L
	河水	日本(2004)	51.6~147.0ng/L		河水	日本(2000)	Nd~27ng/L
	河水	韩国(2004)	ND~41.3		河水	德国(1999)	0.15~3.6ng/L
	河水	西班牙(2005)	ND~37.3	雌酮(E1)	地表水	意大利	1.5ng/L
					地表水	英国(2000)	0.2~17ng/L

续表

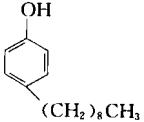
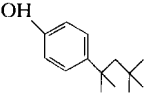
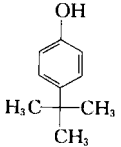
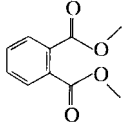
内分泌干扰物种类	水 样	地点和时间	浓度($\mu\text{g/L}$)	内分泌干扰物种类	水 样	地点和时间	浓度($\mu\text{g/L}$)
	地表水	德国(2001)	0.10~4.1ng/L		河水	日本(2004)	<0.2ng/L
	地表水	荷兰(1997)	2.5ng/L		河水	意大利(1998)	0.04ng/L
	生活污水	意大利(2004)	15~60ng/L (进水)	金属类	河水	德国(1999)	0.1~5.1ng/L
			5~30ng/L (出水)				
	河水	意大利(2004)	5~12ng/L	三丁基锡	地表水	日本(1998)	0.003~0.042
	河水	日本(2004)	0.5~12.3ng/L		河流	法国(2004)	0.2~30ng/L
17 α -乙炔基雌二醇 (EE2)	地表水	意大利	4ng/L	三苯基锡	地表水	日本(1998)	0.005~0.088
	地表水	德国(2001)	0.10~5.1ng/L				
	地表水	荷兰(1997)	<0.2ng/L				
				镉	湖泊	埃及(2004)	3.5

注: ND——未检出。

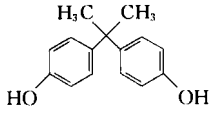
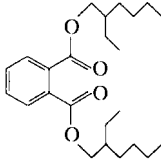
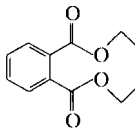
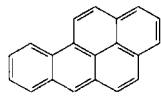
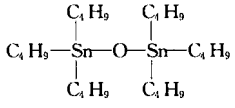
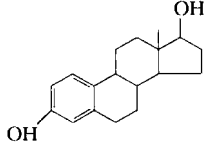
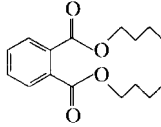
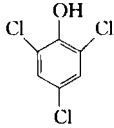
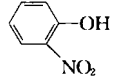
对表 1.2 所列数据进行分析, 可以发现内分泌干扰物广泛分布于河流、湖泊和地下水等水环境中, 在发达国家和发展中国家均有检出。内分泌干扰物在水环境中的浓度一般均为痕量和微量, 属 ng/L 和 $\mu\text{g/L}$ 级。在水环境中较多检测出的内分泌干扰物, 主要包括烷基酚类、农药类和雌激素类等。水环境中内分泌干扰物检出浓度和检出频率较高的几种内分泌干扰物如表 1.3 所示。

国外水环境中检出浓度和频率较高的内分泌干扰物

表 1.3

序号	内分泌干扰物	CAS 号	检出浓度范围 或平均值 ($\mu\text{g/L}$)	检出率 (%)	分子结构式
1	4-壬基苯酚	104-40-5	ND-7.1	76	
2	4-叔辛基苯酚	140-66-9	ND-1.4	62	
3	4-叔丁基苯酚	98-54-4	ND-0.72	35	
4	邻苯二甲酸二甲酯	131-11-3	0.034	88	

续表

序号	内分泌干扰物	CAS号	检出浓度范围 或平均值 ($\mu\text{g/L}$)	检出率 (%)	分子结构式
5	双酚 A	80-05-7	ND-0.94	68	
6	邻苯二甲酸 2-乙基己基酯	117-81-7	11	45	
7	邻苯二甲酸二乙酯	84-66-2	0.62	61	
8	苯并 [a] 芘	50-32-8	0.027	51	
9	三丁基锡	56-35-9	ND-0.09	78	
10	17 β -雌二醇	50-28-2	ND-0.035	61	
11	邻苯二甲酸二丁酯	84-74-2	ND-2.3	28	
12	2,4,6-三氯苯酚	88-06-2	0.29	43	
13	2-硝基苯酚	88-75-5	0.05	80	

注：ND——未检测到。