



城市水资源与水环境国家重点实验室优秀成果

城市水系统污染物转化规律 及资源化理论与技术

任南琪 冯玉杰 陈 卫 张照韩 等 著



科学出版社

内 容 简 介

本书围绕城市水系统中污染物的转化规律及资源化等热点问题,选择典型污染物、典型城市及典型区域为研究对象,系统阐述了城市水系统中典型污染物的时空分布和迁移转化规律、深度处理技术及去除机制、河网水体的污染源识别及富营养化控制机制、城市水质循环规律及资源化等问题。本书信息量大、内容系统且作者所提出的水处理及资源化、能源化等理念与方法具有较强的前沿性和现实指导意义。

本书可作为环境科学、环境工程、市政工程、城市水资源等领域科研人员的研究参考书,也可供高等院校相关专业研究生及教师教学参考使用,同时也可管理部门的相关人员提供决策参考。

图书在版编目(CIP)数据

城市水系统污染物转化规律及资源化理论与技术/任南琪等著.

—北京:科学出版社,2012

(城市水资源与水环境国家重点实验室优秀成果)

ISBN 978-7-03-033706-1

I. ①城… II. ①任… III. ①城市-水域-水污染-污染物分析-中国
IV. ①X52

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2012)第 039500 号

责任编辑:朱 丽 丛洪杰 / 责任校对:钟 洋

责任印制:钱玉芬 / 封面设计:王 浩

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

双青印刷厂 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2012年3月第 一 版 开本: B5 (720×1000)

2012年3月第一次印刷 印张: 39 1/4

字数: 612 000

定价: 138.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

《城市水资源与水环境国家重点实验室优秀成果》

编辑委员会

顾 问：李圭白 张 杰

主 任：任南琪

副主任：马 放 冯玉杰 陈忠林

委 员（按姓氏汉语拼音顺序排列）：

崔福义 韩洪军 李一凡 马 军

南 军 祁佩时 汤 洁 田 禹

王 鹏 尤 宏

上善若水,天道酬勤

——《城市水资源与水环境国家重点实验室优秀成果》丛书序

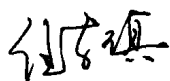
随着我国城市化进程的加快,尤其是当前我国的社会经济进入快速发展轨道,我国面临着资源需求增加、能耗水平高、水资源缺乏以及水生态环境改善缓慢等问题,城市水环境存在着巨大的、难以预测的风险,严重制约着城市化进程的发展及和谐社会的建设,也严重影响着我国居民用水安全及健康。城市水系统相关理论和保障技术也越来越受到高度重视,是我国经济社会可持续发展的重要方面和保障之一。

哈尔滨工业大学环境科学与工程学科和市政学科的发展最早可以追溯到 20 世纪 50 年代建立的卫生工程专业,在半个多世纪的发展过程中,该方向一直处于学科发展的前沿,为我国在该领域的发展做出了重要贡献,并为国家培养了大批优秀人才。进入新世纪,我国环境与生态问题面临着前所未有的挑战,经济发展和生态环境保护之间的矛盾与冲突也越来越大,全球环境问题以及由此带来的一些经济摩擦也对我国环境生态保护及经济发展提出了新的要求,传统的污染治理模式亟需改革与突破,以适应循环经济、低碳、可持续发展等国际化发展主题。在周定、李圭白、王宝贞、张杰等老一代专家的指导下,在新一代中青年学者共同努力下,近十年来哈尔滨工业大学相关学科发展迅速,科学研究水平取得了重要进展。于 2007 年开始建设的城市水资源与水环境国家重点实验室正是在这一背景下发展起来的一个新的重要的国家级研究平台。

本实验室紧密结合国家战略需求和经济社会发展需要,围绕城市水系统中的关键科学与技术问题,以“格物穷理,知行合一,海纳百川”的实验室文化为基础,在应用基础理论研究方面取得了一批重要研究成果,为我国污染控制与节能减排做出了重要贡献。为总结实验室在过去十几年取得的研究成果,实验室整理出版了这套《城市水资源与水环境国家重点实验室优秀成果》丛书,丛书从多尺度阐述了可持续发展的城市水资源与水环境理论与技术。丛书汇集了城市水资源与水环境国家重点实验室在城市水生态安全、城市水水质保障、城市水健康循环、多元生物质能源化与资源化、城市水环境系统节能及优化理论与技术等方面的研究成果。丛书系统总结了实验室人员在环境化学、环境生物学等理论方面的一些重要研究进展和新的发现,以及实验室研究人员在水与废水处理及保障技术方面的成果、工程实践,还涵盖了实验室近年来在新兴污染物检测与去除、环境风险评价与预警等方面的研究进展与实用技术。

本套丛书在策划和出版过程中,得到了实验室许多前辈的指导和帮助,以及实验室成员的大力支持,也得到了科学出版社等出版机构的大力支持,在此一并表示感谢。

“半世纪风雨兼程,六十载春花秋实”。本套丛书的出版,既是对以往实验室成果的总结,也是对未来实验室发展的鞭策。实验室将秉承“以人为本,自主创新,重点跨越,引领未来”的方针,继续为我国城市水系统可持续发展做出应有的贡献。



2011年10月

前 言

随着我国城市化进程加快和人口数量增加,城市良好的水环境已成为城市健康发展、建设和谐社会的重要前提。我国是一个严重缺水的国家,人均水资源占世界平均水平的 $1/4$,是全球 13 个人均水资源最贫乏的国家之一,有 400 多个城市存在供水不足的问题,其中缺水比较严重的城市超过 100 个。传统的城市水体污染物末端治理和排放的方法难以满足我国城市对日益短缺的水资源的需求,亟需针对此领域开展研究,以提供新的解决问题的理念和技术系统。

本书以城市水系统中污染物治理为核心、以实现水的健康循环为目标,系统阐述了典型污染物在城市水系统中的转化规律及无害化、资源化、能源化理论与技术。内容涉及城市水源水体、城市给水处理、污水处理、城市水社会循环与自然循环的互动规律等;所涉及的污染物既有常规监控污染物,也涉及一些城市水系统的新型污染物;研究体系和方法包括环境样品采集、处理方法、监测标准、数值模拟等,从多角度阐述了城市水系统中污染物的转化规律及资源化理论与方法。作者系统总结了近年来围绕国家重大需求所提出的一些新观点、新方法及新技术,内容新颖、信息量大、体系完整严谨,既是对城市水体污染防治理论和技术的重要补充,又为城市水体污染控制及资源化和能源化利用提供了有效的途径。

全书共分 10 章。第 1 章介绍了城市水系统中雌激素的分布规律及去除机制,包括内分泌干扰物在城市污水处理厂的分布规律、环境行为、在典型污水处理工艺中的去除及在松花江干流的分布特征等。第 2 章介绍了雌激素对模式生物的生态暴露,复合污染的评价方法、作用机制等。第 3 章介绍了城市水循环过程中含氮有机物在给水处理厂、污水处理厂的分布规律及消毒副产物的生成势,以及持久性含氮有机物对污水处理系统中微生物的生态学效应等。第 4 章介绍了高级氧化催化氧化降解有毒物质的理论和技术,主要包括高效电催化电极材料及电催化机理、电化学降解雌激素、 $UV-H_2O_2$ 降解雌激素以及金属氧化物催化臭氧化水中微量有机物效能与机理等内容。第 5 章重点介绍了城市水系统全流程回用理念与优化分析,主要包括基于健康循环的水回用理念、污泥处理与处置新模式以及城市水回用系统优化分析等内容。第 6 章着重介绍 MBR 对城市水深度处理与回用机制及动力学特性,主要包括 MBR 处理污水的运行效能与工程参数、同时硝化反硝化机制、膜污染与膜清洗机制以及 MBR 中的动力学特性等内容。第 7 章介绍了城市水回用系统健康风险分析与水生命周期评价,包括城市水回用系统健康风险分析、微污染物的检测与健康风险分析以及水生命周期评价等。第 8 章介绍河网城市水

体污染源识别及污染物释放规律,包括河网城市水体污染源识别、河网城市水体内部释放规律及其对水质的影响机制、近郊农业面源污染变化规律及城市地表径流污染规律与控制等。第9章介绍了城市水体富营养化及控制机制,包括河网城市水体富氧作用与污染物降解规律、水生植物对富营养化湖泊底泥磷迁移转化的控制机制以及河网城市水体富营养化的生物调控作用等。第10章介绍城市水系水动力条件对污染物迁移转化的规律及数值模拟,包括水动力条件下富营养化及污染物去除规律、城市河网及浅水湖水量水质耦合模型及污染物总量控制模式、以及河网污染物迁移转化数值模型的应用等内容。

本书第1、2章由冯玉杰教授、张照韩博士完成;第3章由陈忠林教授、沈吉敏博士、贲岳博士完成;第4章由冯玉杰教授、陈忠林教授、刘俊峰博士、吕江维博士、张照韩博士、王策博士、齐飞博士完成;第5、6、7章由任南琪教授、陈兆波副教授完成;第8、9、10章由陈卫教授、林涛副教授、王沛芳教授、汪德燿教授和操家顺教授完成。

在本书内容的研究和撰写过程中,还得到了城市水资源与水环境国家重点实验室苏惠、刘雨、郝竞妍、王鸿程、崔敏华、聂书凯等研究生的支持和帮助,作者对他们表示诚挚的感谢。

本书的撰写和出版得到了哈尔滨工业大学城市水资源与水环境国家重点实验室的大力支持,在此表示感谢。

由于著者水平有限,加之时间较为仓促,书中疏漏之处在所难免,恳请有关专家和广大读者批评指正。

作 者

2011年12月

目 录

丛书序

前言

第 1 章 雌激素在城市水系统分布规律及去除机制	1
1.1 雌激素在城市污水处理厂的分布	1
1.1.1 研究与分析方法	1
1.1.2 污水处理厂内分泌干扰物含量及去除状况	5
1.2 雌激素在城市污水系统中的去除机制.....	11
1.2.1 雌激素在失活污泥上的吸附行为	12
1.2.2 不同处理单元污泥对雌激素吸附解析行为的比较	21
1.2.3 好氧污泥系统中雌激素的好氧降解特性	31
1.2.4 雌激素的厌氧降解过程	43
1.3 AO 和 AAO 去除雌激素效能对比及分析	50
1.3.1 常规指标的去除效能对比.....	50
1.3.2 三种雌激素的去除效能比较	52
1.3.3 雌激素活性去除效能比较.....	54
1.4 AAO 在不同运行参数时对雌激素的去除效能	55
1.4.1 AAO 对常规指标的去除状况	56
1.4.2 水力停留时间对雌激素去除效能的影响	59
1.4.3 污泥龄对雌激素去除效能的影响	63
1.4.4 特定参数下雌激素的固液分布状况	66
1.5 松花江流域内分泌干扰物的分布特征分析.....	68
1.5.1 内分泌干扰物在松花江流域中水、底泥中的浓度分配	68
1.5.2 目标物在松花江流域中的浓度分配	71
1.5.3 相关性分析	75
1.5.4 污染物在水与底泥中的交换	76
1.5.5 硅氧烷在松花江流域底泥中的测定	77
参考文献	83
第 2 章 雌激素的生态暴露及复合污染效应	86
2.1 重组基因酵母法评价雌激素活性.....	86
2.1.1 重组基因酵母作用原理	86

2.1.2	重组基因酵母试验方法	87
2.1.3	单一雌激素作用效应	88
2.2	雌激素复合作用效应及机制	93
2.2.1	雌激素复合效应的评价方法	93
2.2.2	不同物质的量比时雌激素二元复合效应及机制	93
2.2.3	不同毒性单位二元复合雌激素效应及机制	95
2.2.4	等毒性单位多元雌激素复合效应	99
2.3	以斑马鱼为受体雌激素暴露实验研究	102
2.3.1	实验设计	102
2.3.2	雌激素对斑马鱼体长的影响	104
2.3.3	雌激素对斑马鱼体重的影响	108
2.3.4	雌激素对雄性斑马鱼体内卵黄蛋白原含量的影响	110
	参考文献	113
第3章	城市水循环过程中含氮有机物的迁移转化规律	115
3.1	水中含氮化合物的变化规律	115
3.1.1	给水厂各处理单元中不同形态氮的分布规律	115
3.1.2	污水处理厂各处理单元中不同形态氮的分布规律	117
3.2	水中含氮消毒副产物的生成势	121
3.2.1	给水厂各处理单元含氮消毒副产物生成势	121
3.2.2	污水厂各处理单元含氮消毒副产物生成势	124
3.3	持久性含氮有机物对污水处理系统中微生物生态学的影响	128
3.3.1	对微生物活性的抑制作用	128
3.3.2	对污染物降解动力学的影响	135
3.3.3	对系统生物种类及生物量的影响	138
	参考文献	143
第4章	高级氧化催化氧化降解有毒物质	145
4.1	高效电催化电极材料制备及结构表征	145
4.1.1	电极基体选择	145
4.1.2	Ti/SnO ₂ 电极制备及结构表征	146
4.1.3	BDD 电极制备及结构表征	149
4.1.4	BDD 电极降解双酚 A 的研究	153
4.2	EE ₂ 的电化学降解及雌激素活性变化研究	159
4.2.1	EE ₂ 电化学降解工艺的参数优化	159
4.2.2	EE ₂ 电化学降解工艺的动力学研究	165
4.2.3	EE ₂ 的电催化氧化降解历程推测	170

4.2.4	EE ₂ 氧化产物的雌激素活性分析	173
4.3	UV/H ₂ O ₂ 工艺中 EE ₂ 的降解特性及活性评价	177
4.3.1	不同工艺的 EE ₂ 降解效能比较	177
4.3.2	运行参数对 EE ₂ 降解反应的影响	178
4.3.3	无机阴离子对 EE ₂ 降解反应的影响	187
4.3.4	有机物对 EE ₂ 降解反应的影响	194
4.3.5	EE ₂ 降解过程中雌激素活性的变化	198
4.4	过渡金属催化臭氧氧化水中微量有机污染物效能与机理	201
4.4.1	铝(羟基)氧化物催化臭氧氧化臭味物质效能研究	201
4.4.2	表面性质在催化臭氧氧化臭味物质过程中的作用	209
4.4.3	吸附作用对催化臭氧氧化过程的影响	213
4.4.4	铝氧化物催化臭氧氧化臭味物质机理探讨	218
	参考文献	220
第 5 章	城市水系统全流程回用理念与分析优化	222
5.1	城市水回用的历史回顾与意义	222
5.1.1	世界水资源及我国水资源现状	222
5.1.2	城市水回用的概念及回用方式	225
5.1.3	我国城市水回用的历史回顾	226
5.1.4	国外水回用的经验与启示	229
5.1.5	城市水回用的效益与意义	231
5.2	基于健康循环理论的水回用理念	232
5.2.1	健康循环基本概念与理论	232
5.2.2	基于健康循环的水处理与利用新模式	235
5.3	基于健康理念的污泥处理与处置新模式	239
5.3.1	自然界营养素循环	239
5.3.2	水资源与自然生态系统中营养素循环关系	244
5.3.3	污泥处置新模式探讨	247
5.4	城市污水回用系统分析与优化	250
5.4.1	城市污水回用系统	250
5.4.2	城市污水回用系统的建立与组成	257
5.4.3	城市污水回用系统模型的形成与求解	264
5.4.4	城市污水回用系统的优化	274
	参考文献	276
第 6 章	MBR 对城市水深度处理与回用机制及动力学特性	278
6.1	MBR 处理污水运行效能与工程参数	278

6.1.1	北方寒冷地区 MBR 处理城市生活污水效能与工程参数	278
6.1.2	UAFB-缺氧-好氧 MBR 组合工艺处理生活污水效能	288
6.1.3	MBR 处理中药废水效能与工程参数	293
6.1.4	MBR 处理蛋白废水运行效能与工程参数	300
6.1.5	低温时低强度超声波强化 SMBR 处理污水效能	303
6.2	MBR 处理污水的同时硝化反硝化(SND)机制	315
6.2.1	MBR 中同时硝化反硝化理论基础	315
6.2.2	不同 DO 条件下 MBR 中同时硝化反硝化机制	316
6.2.3	不同 HRT 和 SRT 条件下 MBR 中同时硝化反硝化机制	317
6.3	MBR 中膜污染与膜清洗机制	317
6.3.1	MBR 中膜污染与膜清洗策略理论基础	317
6.3.2	微生物群落结构对 MBR 运行效能及膜污染的影响	323
6.3.3	不同策略膜污染清洗效果	323
6.4	MBR 中动力学特性	326
6.4.1	MBR 中有机物降解与微生物增殖动力学模型	326
6.4.2	MBR 中膜污染数学模型	350
6.4.3	基于人工神经网络的 MBR 运行参数优化数学模型	354
6.4.4	基于 ASM 的 MBR 碳氮同时去除数学模型	371
6.4.5	矩阵中未知系数的计算	390
6.4.6	组分动力学方程	391
	参考文献	401
第 7 章	城市水回用系统健康风险分析与水生命周期评价	403
7.1	城市水回用系统健康风险分析	403
7.1.1	危害鉴定	403
7.1.2	剂量反应-分析	404
7.1.3	暴露评价	405
7.1.4	风险评定	406
7.2	城市水回用系统中微污染物的检测与健康风险分析	406
7.2.1	常规污染物和病原微生物的风险分析	406
7.2.2	内分泌干扰物的检测与健康风险分析	409
7.2.3	城市水回用系统风险应对	410
7.3	水生命周期评价	415
7.3.1	目标和范围确定	415
7.3.2	清单分析	415
7.3.3	影响评价	415

7.3.4 改进评价	416
参考文献	416
第8章 河网城市水体污染源识别及污染物释放规律	417
8.1 河网城市水体污染源识别	417
8.1.1 工业点源污染	418
8.1.2 城市生活污水直排与污水处理厂尾水排放	421
8.1.3 面源污染	425
8.1.4 内源污染	431
8.1.5 结语	433
8.2 河网城市水体内源释放规律及其对水质的影响机制	434
8.2.1 试验方法及装置	434
8.2.2 底泥磷的吸附特性	436
8.2.3 底泥磷释放规律及其影响要素研究	438
8.2.4 结语	451
8.3 近郊农业面源污染变化规律及其影响机制研究	451
8.3.1 近郊围网养殖试验区域选择	451
8.3.2 围网养殖期水体氮、磷变化规律及富营养化特征	452
8.3.3 围网养殖污染负荷估算	456
8.3.4 围网养殖污染控制指标与磷响应模型	462
8.3.5 结语	465
8.4 城市地表径流污染变化规律及控制研究	465
8.4.1 研究区域与污染特征分析	466
8.4.2 城市气象与降雨水文特征	468
8.4.3 径流污染物的变化规律	469
8.4.4 城市降雨径流污染对河道水质的影响	472
8.4.5 城市面源控制方法	477
8.4.6 结语	483
参考文献	484
第9章 城市水体富营养化及其控制机制	486
9.1 河网城市水体复氧作用与控制机制研究	486
9.1.1 河网水体的复氧与耗氧动力学研究	486
9.1.2 沉水植物在河网河道中复氧作用研究	494
9.1.3 河道曝气技术的复氧作用研究	502
9.1.4 结语	510
9.2 水生植物对富营养化湖泊底泥中磷迁移转化的控制机制	510

9.2.1	城市湖泊富营养化水体中生源要素的植物净化机制	510
9.2.2	不同水动力条件下沉水植物的氮净化机制	512
9.2.3	不同水动力条件下沉水植物的磷净化机制	516
9.2.4	结语	521
9.3	河网城市水体富营养化的生物调控作用	521
9.3.1	河网城市水体生态系统的基本组成、网链关系	521
9.3.2	河网城市富营养化水体生态问题及其特征	526
9.3.3	河网城市重污染水体治理的生物调控集成技术	531
9.3.4	河网城市水体富营养化的生物调控及其效果评估——案例分析	541
9.3.5	结语	548
	参考文献	548
第10章	城市水系水动力条件对污染物迁移转化规律及其数值模拟	550
10.1	水动力条件下富营养化及污染物去除规律研究	550
10.1.1	不同季节条件下的底质、流速对 TP 和 TN 去除效果的影响	552
10.1.2	不同季节条件下的底质、流速对有机物变化的影响	556
10.1.3	底质、流速和温度与藻属及数量关系研究	558
10.1.4	富营养化时河道中 DO 的 24h 变化及黑白瓶试验	560
10.1.5	结语	562
10.2	城市河网及浅水湖泊水量、水质耦合模型及污染物总量控制模式	562
10.2.1	城市河网的水量、水质耦合模型	563
10.2.2	城市浅水湖泊的水量水质模型	573
10.2.3	污染物总量控制模式	580
10.2.4	结语	581
10.3	城市地区河网及浅水湖泊污染物的迁移转化数值模型的应用研究	582
10.3.1	城市地区河网污染物的迁移转化数值模型的应用研究	582
10.3.2	城市浅水湖泊污染物的迁移转化数值模型的应用研究	598
10.3.3	结语	613
	参考文献	613

第 1 章 雌激素在城市水系统分布规律及去除机制

随着城市化进程的加快,越来越多的污染物进入城市水系统中。尽管大部分可以经过水体自净和水处理去除,但某些微污染物仍能长期存在于城市水体中。雌激素是一类典型的内分泌干扰物(endocrine disrupting chemicals, EDC),不仅具有持久性和难降解特性,而且在 ng/L 水平上就能导致动物内分泌紊乱及雌性化的趋势,因此对城市水质保障和生态安全构成很大的威胁。本章以城市水体中普遍存在的雌激素为研究对象,重点探讨了典型城市水源水体和市政污水中雌激素的污染现状及时空分布规律;通过室内模拟实验,着重考察了市政污水处理过程中雌激素的去除机制等关键科学技术问题。

本章内容包括雌激素在污水处理厂的分布、污水系统中的去除机制、工艺系统中的去除效能对比、松花江流域的分布特征等,不仅对明确城市水体的水质安全具有理论指导意义,而且对城市水质安全保障技术的开发和应用也提供了技术支持。

1.1 雌激素在城市污水处理厂的分布

1.1.1 研究与分析方法

1. 确定研究目标物

内分泌干扰物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,主要包括固醇类激素、表面活性剂、工业化合物、杀虫剂和食品添加剂^[1]。环境内分泌干扰物的存在及其对人和动物的危害性都已得到证实,而且内分泌干扰物种类繁多,分布广泛。有报道称,每升水中含有几纳克雌二醇当量^①的 EDC 便会造成鱼类的生殖系统紊乱,对于人类可能导致不孕不育、自然流产等生殖危害,引起人类精液质量下降,乳腺癌、卵巢癌、前列腺癌等肿瘤的发病率升高^[2]。

近年来,雌激素类和烷基酚类内分泌干扰物因广泛存在于城市水系统中而引起人们的极大关注。雌激素分为天然雌激素和合成雌激素两大类,主要通过人体和生物体以排泄的方式进入环境。它们在自然界中较为普遍,危害也较大,即使在

① 可参考本书 1.3.3 节相关内容。

极低浓度下(1 ng/L),也会对生物产生很大的影响^[3]。我国是人口和农业大国,由天然和人工产生的雌激素造成的环境、生态危害问题不容忽视,对其进行深入研究十分必要。而烷基酚类物质主要来源于表面活性剂,普遍应用于人们的日常生活中。由此,我们选择了 8 种典型的内分泌干扰物作为研究的目标,评价其在市政污水处理厂中的分布和归趋。它们的基本信息如图 1-1 所示。

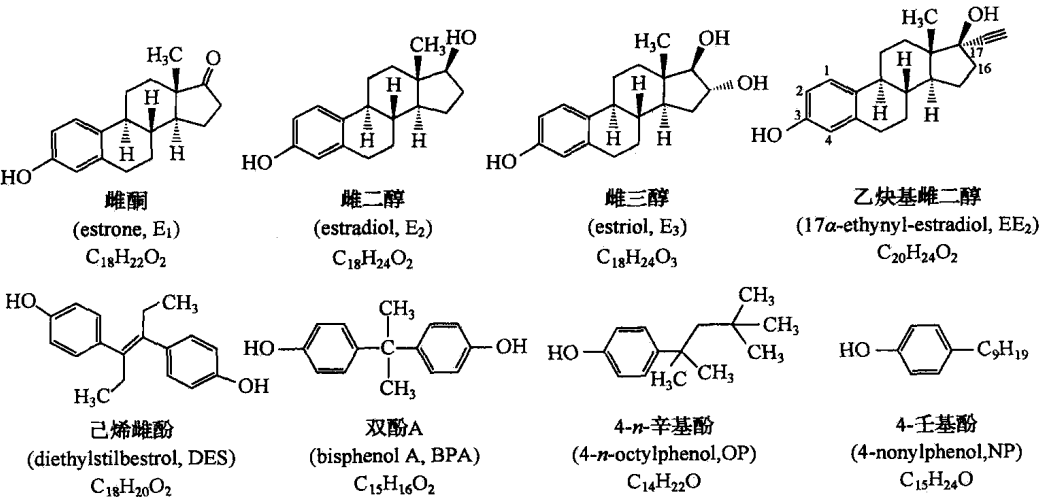


图 1-1 所选择目标物的基本信息

通常以雌激素活性来评价内分泌干扰的效应。以 REC₁₀ (相对于 E₂ 作用 10% 的有效浓度) 表示化学物质的相对雌激素活性, 即在给定的酵母双杂交系统中, 被测化学物表现出 E₂ 最高雌激素活性效应的 10% 时被测化学物质的浓度。所选择的八种典型的内分泌干扰物雌激素活性见表 1-1。

表 1-1 8 种内分泌干扰物的雌激素活性

化合物	REC ₁₀ /(mol/L)	化合物	REC ₁₀ /(mol/L)
E ₁	3×10 ⁻¹⁰	BPA	3×10 ⁻⁶
E ₂	3×10 ⁻¹⁰	DES	2×10 ⁻¹⁰
EE ₂	2×10 ⁻¹⁰	OP	1.4×10 ⁻⁷
E ₃	3×10 ⁻⁷	NP	1.8×10 ⁻⁷

数据来源: 文献[4]和文献[5]。

2. 分析方法的确立

本研究中需要分析的样品主要是含有内分泌干扰物的水样, 需要针对具体样品建立预处理和分析方法。

下面介绍水样中雌激素的分析方法。

在进行污泥吸附、生物降解、光解及高级氧化阻断技术实验时,所采用的污染物浓度较高,此时水样中雌激素可以用高压液相色谱进行直接测定(样品经过 $0.45\mu\text{m}$ 滤膜过滤),色谱条件:SHIMAPZU VP-ODS-C18柱($15\text{cm}\times 46\text{mm}$, $5\mu\text{m}$),流动相为乙腈:水=50:50(体积比),流速为 $1.0\text{mL}/\text{min}$,紫外检测器波长为 280nm ,进样体积为 $20\mu\text{L}$ 。 E_1 、 E_2 和 EE_2 的保留时间分别为 6.52min 、 4.62min 和 5.88min ,其色谱图如图1-2所示。根据各个样品的标准曲线,进行定量。

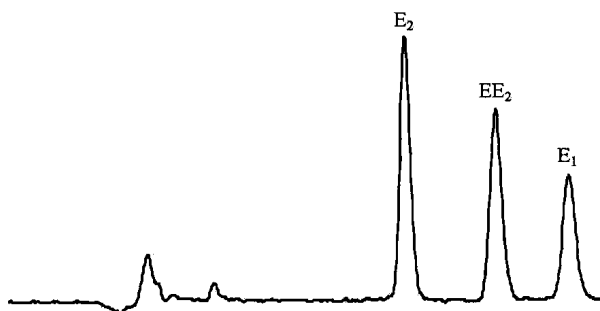


图1-2 三种雌激素的液相色谱图

当进行内分泌干扰物在反应工艺中迁移转化实验时,由于所采用的污染物浓度较低,不能直接定量,需要对水样进行前处理才能进行分析,目前采用较多的方法是固相萃取浓缩。

固相萃取的主要步骤是:水样经 $0.45\mu\text{m}$ 滤膜过滤去除颗粒物后,运用 Oasis HLB SPE (200mg , 6mL)柱进行固相萃取。首先 SPE 柱用 5mL 乙酸乙酯预处理,再用 5mL 甲醇浸泡 5min ,用 15mL 盐酸($\text{pH}=3$)以 $1\sim 2\text{mL}/\text{min}$ 流速过柱,然后将一定量水样以 $10\text{mL}/\text{min}$ 的速度萃取,再用 10mL 超纯水-甲醇(9:1)洗柱,真空干燥 30min 后将分析物用 10mL 乙酸乙酯以 $1\text{mL}/\text{min}$ 流速洗入 20mL 小瓶中,经无水硫酸钠脱水后,在 45°C 用氮气流缓慢浓缩至 1mL 。部分样品用于转基因酵母毒性测试,评价水样的雌激素活性;部分样品进行衍生化。

衍生化的主要步骤是:将标样或浓缩液移入 $200\mu\text{L}$ 小管,加入 $30\text{ngE}_2\text{-d}_4$ 内标,于温和氮气流中进一步蒸发至干,残余物加入 $50\mu\text{L}$ 乙酸乙酯和 $100\mu\text{L}$ MST-FA,于 70°C 下反应 30min ,衍生物冷却至室温后用 GC-MS 分析。

GC-MS 分析:将衍生化后的混合标准溶液进样 $2.0\mu\text{L}$ 。以衍生物特征离子和保留时间定性,峰面积定量。以目标化合物离子的峰面积与内标离子峰面积的比值对标准品加入量求线性回归方程。

仪器及条件:HP6890-5973N 气相色谱-质谱仪,HP-5MS 毛细管柱($30\text{m}\times 0.25\mu\text{m}\times 0.25\text{mm. id.}$)。GC 条件:以氦气为载气,恒流流速为 $1.0\text{mL}/\text{min}$,进样

口温度为 250℃,升温程序:初始温度为 100℃,保持 1 min,然后以 10℃/min 升至 200℃,再以 3℃/min 升至 280℃并保持 2 min。不分流方式进样,进样体积为 2.0 μ L。MS 条件:接口温度为 280℃,离子源温度为 250℃,电离方式为 EI,电子轰击能量为 70 eV,溶剂延迟时间为 3 min,以全扫描模式(m/z 为 50~550)定性或选择离子监测模式定量。

图 1-3 是 8 种内分泌干扰物混合标样的 SIM GC-MS 谱图。

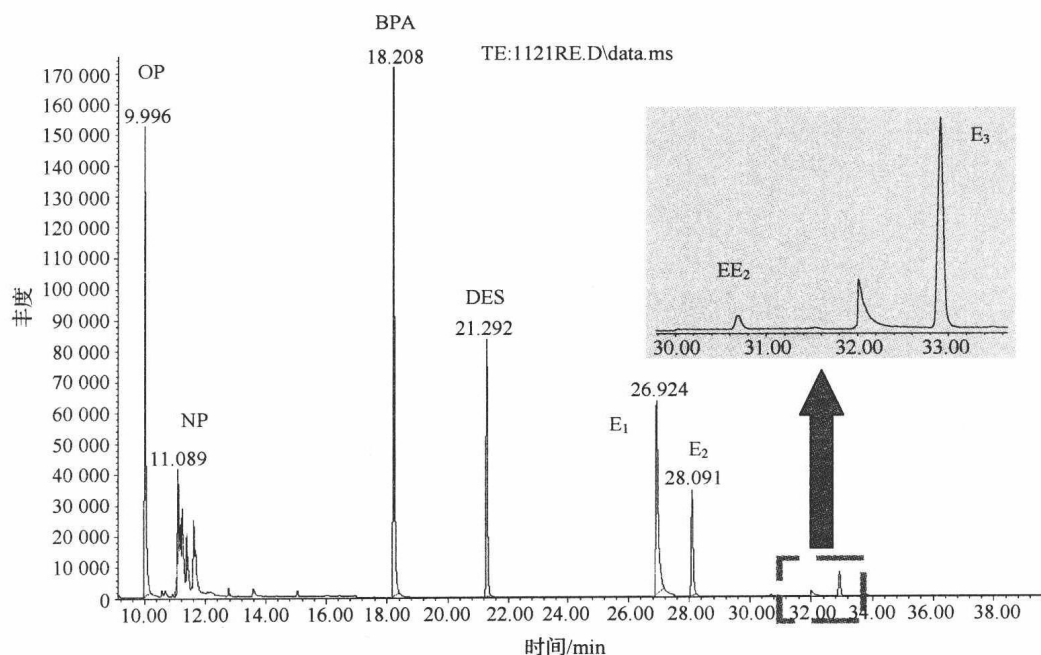


图 1-3 8 种内分泌干扰物混合标样的 SIM GC-MS 谱图

8 种内分泌干扰物的标准曲线见表 1-2。

表 1-2 8 种内分泌干扰物的标准曲线

物质种类	浓度/(mg/L)	方程式	R^2
E ₁	0.005~1.000	$y=2239.2x-49550$	0.9983
E ₂	0.005~1.000	$y=733.99x-14991$	0.9984
EE ₂	0.005~1.000	$y=316.07x-8515.9$	0.9972
E ₃	0.005~1.000	$y=134.6x-1551.1$	0.9992
DES	0.005~1.000	$y=2191.4x-27336$	0.9993
BPA	0.005~1.000	$y=5910.2x+15293$	0.9995
OP	0.005~1.000	$y=4602.4x-19944$	0.9997
NP	0.005~1.000	$y=5522x+78358.5$	0.9994