

深圳主要河流中雌激素污染调查

梁栋 宗栋梁

(深圳市水质检测中心, 广东 深圳 518055)

摘要: 调查了深圳市10条主要河流雌激素污染现状, 结果表明, 双酚A在深圳市河流中28个监测点中27个点有检出, 检出率96.4%, 质量浓度为未检出~6.042 $\mu\text{g/L}$; 17 β 雌二醇(E2)在深圳市河流中28个监测点中8个点有检出, 检出率28.6%, 质量浓度为未检出~0.0116 $\mu\text{g/L}$, 能检出的17 β 雌二醇(E2)值大都在0.0015 $\mu\text{g/L}$ ~0.0039 $\mu\text{g/L}$ 之间; 雌三醇(E3)仅在1个监测点(新洲河河口)有检出, 对壬基酚均未检出。

关键词: 河水; 环境激素; 雌激素; 深圳

中图分类号: X832

文献标识码: B

文章编号: 1006-2009(2013)02-0029-04

Pollution Investigation of Estrogen in Major Rivers of shenzhen

LIANG Dong ZONG Dong-liang

(Shenzhen Water Quality Testing Center, Shenzhen, Guangdong 518055, China)

Abstract: The status of 10 major rivers estrogen pollution in Shenzhen city was investigated. The results showed that, in total 28 monitoring points in Shenzhen city rivers, bisphenol A were detected in 27 points, with a detection rate of 96.4%, and the concentration ranged from not detected to 6.042 $\mu\text{g/L}$. With a detection rate of 28.6%, the concentration of 17 β -estradiol (E2) varied from not detected to 0.0116 $\mu\text{g/L}$, and the detected concentration were between 0.0015 $\mu\text{g/L}$ ~0.0039 $\mu\text{g/L}$, Female three alcohol (E3) was detected only in the 1 monitoring points (Xinzhou River). The nonylphenol were not detected.

Key words: Riverwater; Environmental hormone; Estrogen; Shenzhen

雌激素可分为天然雌激素和环境雌激素2大类。天然雌激素主要由卵巢合成分泌, 包括雌二醇、雌三醇和雌酮等; 环境雌激素包括人工合成的烷雌酚、炔雌醇和烷基酚类等^[1]。随着人类活动的增加, 大量的工业、农业和生活废弃物排入水中, 使水体受到污染, 雌激素对水质的污染也日趋加重。文献[2-3]对珠江广州河段及其临近河段表层沉积物中烷基酚的分析结果表明, 珠江广州河段表层沉积物壬基酚(NP)的最高含量接近NP对小虾的亚急性最低效应浓度, 并且大部分辛基酚含量超过了对淡水螺致死的作用浓度值标准。对武汉市6个湖泊和2条主要河流分别设立了6个采样点, 其中8个样品中检出BPA, 其质量浓度为0.009 $\mu\text{g/L}$ ~0.199 $\mu\text{g/L}$ ^[4]。李正炎等对西瓦湖及其临近河流中的双酚A浓度的研究发现, 西瓦湖及其临近河流中的双酚A浓度远高于世界其

他地区, 而且超过了生物效应的临界浓度^[5]。结果表明, 雌激素已在世界范围内对水质造成了污染, 一方面其难以在水中降解; 另一方面因常规给水与污水处理工艺对其去除能力有限, 而通过生物富集放大作用, 对水生动物和人类的危害作用不容低估。

目前国内GC-MS法主要应用于水中烷基酚类雌激素的测定^[6-7], 而在水中内源性雌激素的应用研究方面少见报道。现应用气质联用法建立了一种同时测定水中环境雌激素(壬基酚和双酚A)及内源性雌激素(17 β 雌二醇和雌三醇)的分析方

收稿日期: 2012-12-10; 修订日期: 2013-03-10

基金项目: 深圳市科技计划基金资助项目(SYF200646403); 深圳市水利建设基金资助项目(25073317003)

作者简介: 梁栋(1984—), 广东深圳人, 女, 助理工程师, 大专, 从事水质检测工作。

法 检测指标为壬基酚、双酚 A、 17β 雌二醇、雌三醇,采用液液萃取-气相色谱/质谱法分析深圳市河流中雌激素污染水平。

1 调查方法

1.1 采样时间和地点

采样时间为 2009 年 2 月 16 日—2009 年 2 月 23 日,深圳 2 月份处于枯水期。

采样点为全市 10 条主要河流:深圳河、布吉河、大沙河、茅洲河、观澜河、西乡河、龙岗河、坪山河、福田河及新洲河,见图 1。

监测断面的选择依据是深圳市环保局每年公布的“深圳市环境状况公报”中河流水质分析中的河流断面。每条河流设置 1~3 个监测断面,每个断面在主流处水面以下 0.5 m 处设一采样点,共设置 28 个监测断面。每个断面的主流线上设置 1 个采样点,水面以下 0.3 m~0.5 m 处。共 28 个水样。

水样以干净棕色玻璃瓶采集,采样瓶不得用水样预洗。水样采集后于 4 °C 冷藏,并在 72 h 内完成萃取,萃取后 40 d 内完成分析。

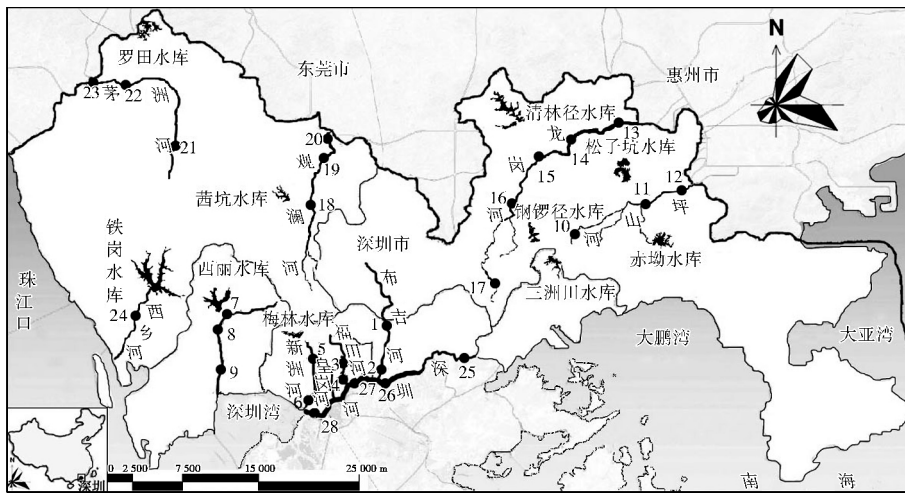


图 1 深圳河流调查监测点

Fig. 1 Shenzhen river monitoring points

1.2 雌激素测定

采用液液萃取-气相色谱/质谱法测定壬基酚、双酚 A、 17β 雌二醇、雌三醇。标准物质中雌二醇(E2)、雌三醇(E3)、壬基酚(NP)、双酚 A(BPA) 4 种标准品:均购于美国 AccuStandard 公司。

1.2.1 水样的预处理

1.2.1.1 水样的萃取和浓缩

取 500 mL 水样,用 HCl 调节 pH 值=3。用二氯甲烷分两次萃取,每次 15 mL。二氯甲烷经无水硫酸钠脱水,收集萃取液,用氮吹仪吹干。

1.2.1.2 衍生化

(1) 在吹干后的蒸发管中加入 100 μ L 的吡啶(pyrine),摇动将壁上的物质溶解下来,再加入 200 μ L 的 BETFA(含 1% D TMCS) 溶液,摇匀。

(2) 将蒸发管密封好。设置水浴温度在 70 °C,待到 70 °C 后,放入蒸发管,水浴时间约 60 min。

主要仪器为气相色谱-质谱联用仪(Agilent 6890 N/5973 N)。色谱柱:HP-5MS,30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μ m;汽化室温度:280 °C;柱箱温度:100 °C 保持 1 min,以 10 °C/min 升至 200 °C,以 15 °C/min 升至 260 °C,再以 3 °C/min 升至 280 °C 保持 2 min;柱流量:1.5 mL/min;进样量:5 μ L 不分流进样;离子源温度:230 °C;传输线温度(接口温度):280 °C;扫描方式:SIM;溶剂延迟:5 min。用二氯甲烷做稀释剂,配制质量浓度为 10 μ g/L、20 μ g/L、50 μ g/L、100 μ g/L、200 μ g/L、500 μ g/L、1 000 μ g/L、2 000 μ g/L 的标准使用溶液,在 4 °C 可存放半个月。各取 1 mL 于 10 mL 的蒸发管中,和萃取后的水样一起氮吹浓缩、衍生化、GC/MS 检测。

1.2.2 定量分析

(1) 各目标化合物的保留时间为壬基酚(NP)

11. 606 min, 双酚 A (BPA) 13. 951 min、雌二醇 (E2) 17. 261 min、雌三醇(E3) 19. 487 min。

(2) 壬基酚(NP) 第一特征离子 179, 第二特征离子 292; 双酚 A(BPA) 第一特征离子 357, 第二特征 372; 雌二醇(E2) 第一特征离子 285, 第二特征离子 416; 雌三醇(E3) 第一特征离子 311, 第二特征离子 345。

(3) 500 mL 超纯水加入混合标准储备液, 使各目标化合物质量浓度均为 0. 16 $\mu\text{g/L}$, 同样品进行同样的预处理与气相质谱分析, 进行回收率测定。得出 4 - 壬基酚和 17 β 雌二醇回收率为 81% ~

119%; 双酚 A 和雌三醇的回收率为 55% ~ 62%。

(4) 气质联用法工作曲线质量浓度为 10 $\mu\text{g/L}$ ~ 2 000 $\mu\text{g/L}$, 均设置 5 种浓度, 4 种雌激素工作曲线的相关系数 r^2 为 0. 997 ~ 1. 000。4 种雌激素出峰附近均无干扰, 且 4 个峰相互之间间隔较远。

2 结果与分析

深圳 10 条主要河流对壬基酚等 4 种环境激素的检出结果见表 1。其中 17 β 雌二醇、雌三醇、对壬基酚、双酚 A 的检出限分别为 0. 001 3 $\mu\text{g/L}$, 0. 005 $\mu\text{g/L}$, 0. 000 3 $\mu\text{g/L}$, 0. 000 3 $\mu\text{g/L}$ 。

表 1 深圳主要河流水体中的对壬基酚、双酚 A、雌二醇、雌三醇 $\mu\text{g/L}$
Table 1 Main rivers of Shenzhen water in the nonyl phenol bisphenol A estradiol estrone three alcohol $\mu\text{g/L}$

序号	编号	采样地点	对壬基酚(NP)	双酚 A(BPA)	雌二醇(E2)	雌三醇(E3)
1	301	布吉河草埔	—	0. 552	—	—
2	302	布吉河人民桥	—	0. 431	—	—
3	303	福田河田面村	—	0. 339	—	—
4	304	福田河河口	—	0. 067	—	—
5	305	新洲河红荔路西	—	0. 047	0. 002	—
6	306	新洲河河口	—	0. 023	—	0. 005
7	307	大沙河大学城	—	—	—	—
8	308	大沙河珠光桥	—	0. 010	—	—
9	309	大沙河大冲桥	—	0. 024	0. 003	—
10	310	坪山河碧岭	—	0. 277	0. 003	—
11	311	坪山河红花潭	—	0. 259	0. 011 6	—
12	312	坪山河上洋	—	0. 759	0. 003 9	—
13	313	龙岗河吓陂	—	4. 161	—	—
14	314	龙岗河低山村	—	6. 042	—	—
15	315	龙岗河新西村	—	5. 344	—	—
16	316	龙岗河葫芦围	—	4. 937	—	—
17	317	龙岗河西坑	—	0. 296	0. 001 7	—
18	318	观澜河竹村	—	0. 290	—	—
19	319	观澜河放马埔	—	0. 224	—	—
20	320	观澜河企坪	—	0. 143	—	—
21	321	茅洲河光明农场	—	1. 091	0. 001 7	—
22	322	茅洲河燕川	—	0. 726	—	—
23	323	茅洲河共和村	—	1. 246	0. 001 5	—
24	324	西乡河水闸	—	0. 094	—	—
25	325	深圳河径肚	—	0. 117	—	—
26	326	深圳河罗湖桥	—	1. 105	—	—
27	327	深圳河砖码头	—	0. 186	—	—
28	328	深圳河河口	—	0. 039	—	—

2. 1 双酚 A

由表 4 可见, 双酚 A 在深圳市河流 28 个监测点中有 27 个有检出, 检出率 96. 4%, 质量浓度为未检出 ~ 6. 042 $\mu\text{g/L}$, 平均值为 1. 030 $\mu\text{g/L}$ 。深圳市河流中的双酚 A 污染处于较高的程度, 一般是国外地表水中双酚 A 含量的几十倍 ~ 几百

倍^[8]。但在《生活饮用水卫生标准》(GB 5749 - 2006) 中, 规定双酚 A 的限值为 0. 01 mg/L , 如按照此评价标准, 深圳市河流中双酚 A 的质量浓度还未超标。

2. 2 17 β 雌二醇(E2)

17 β 雌二醇(E2) 在深圳市河流中 28 个监测

点中有8个有检出,检出率28.6%,质量浓度为未检出~0.0116 μg/L,能检出的17β雌二醇(E2)值大多为0.0015 μg/L~0.0039 μg/L;雌三醇(E3)仅在1个监测点(新洲河河口)有检出。对壬基酚(NP)在深圳市河流中28个监测点中均未检出。

17β-雌二醇(E2)是一种常见的天然雌激素,普遍存在于各类水体环境中,被认为是最具潜在影响、作用最强烈的环境内分泌干扰物之一,具有污染范围广、危害大等特点,即使在极低的质量浓度下(1.0 ng/L)也会对生物体产生明显的影响,对水生生物的急性毒性EC₅₀值为19 ng/L~26 ng/L。比较可知,深圳河流中的E2污染已经对水中的生物产生明显影响,但是尚未对水生生物产生急性毒性^[9]。

英国的3条河流地表水检出雌二醇0.27 ng/L~2.5 ng/L,日本109条河流中检出E2的平均质量浓度为2.1 ng/L。比较可知,深圳河流中的E2浓度与英国和日本等河流中E2的含量接近^[10]。

双酚A已经被欧盟一些国家列入优先污染物(priority pollutant)的黑名单。据报道,珠三角地区鱼塘表层水体中双酚A质量浓度为0.96 μg/L~4.51 μg/L,平均值为3.29 μg/L^[11];天津海河中双酚A质量浓度为0.019 μg/L~0.106 μg/L,平均值为0.034 μg/L^[12]。深圳市河流中双酚A的污染程度较高,由于双酚A在自然水体中很容易生物降解,水温20℃左右时,在微生物生长旺盛的水体中BPA的半衰期约为5 d,因此,深圳河流中的双酚A的初始浓度值可能更高。

[参考文献]

- [1] 陈正夫,朱坚,周亚康. 环境激素的分析与评价[M]. 北京:化学工业出版社,2004:10-15.
- [2] 许雷,冉勇,龚剑,等. 珠江广州河段及其邻近河流表层沉积物中烷基酚的污染状况[J]. 生态环境,2007,16(6):1615-1619.
- [3] 范奇元,金泰. 我国部分地区环境中壬基酚的检测[J]. 中国公共卫生,2002,18(11):1372-1373.
- [4] 薛晓飞,吴峰,邓南圣. 关于武汉地区河流与湖泊中内分泌干扰物的调查与分析[J]. 洛阳大学学报,2005,20(4):33-36.
- [5] 李正炎,LI D H. 西瓦湖及其邻近河流中双酚A的浓度分布[J]. 海洋湖沼通报,2004,2:30-35.
- [6] 魏慧斌,林金明. 环境雌激素检测方法研究进展[J]. 生命科学仪器,2005,3(5):8-10.
- [7] 张立将,尹立红,浦跃朴. 环境内分泌干扰物检测方法研究进展[J]. 环境与职业医学,2005,22(2):156-159.
- [8] 周鸿,张晓健,王占生. 水环境中常见的雌激素之一——双酚A[J]. 中国给水排水,2003,19(2):26-27.
- [9] 杨再福,赵晓祥. 环境雌激素对水生生物的影响研究进展[J]. 生态环境,2005,14(1):108-112.
- [10] 张秀珍,张世娟,宫向红. 雌激素对水生生物的影响及其检测方法研究进展[J]. 海洋湖沼通报,2010(3):79-85.
- [11] 董军. 珠三角地区鱼塘水体中双酚A污染及其生态风险评估[J]. 中国生态学报,2009,17(6):1240-1244.
- [12] JIN X,JIANG G B,HUANG G L,et al. Determination of 4-tert-octylphenol,4-nonylphenol and bisphenol A in surface waters from the Haihe River in Tianjin by gas chromatography-mass spectrometry with selected ion monitoring [J]. Chemosphere,2004,56(11):1113-1119.

本栏目责任编辑 李文峻

• 简讯 •

美国碳排放降至1994年以来最低水平

美国能源情报署发布的一份新报告显示,2012年美国能源消费导致的CO₂排放量下降至了1994年以来的最低水平。

据美国环保网站 mongabay.com 报道,评估结果显示去年有53亿t CO₂排放来自煤炭、天然气和石油消费,相比2011年下降了3.7%,同时相比排放量创下60亿t高峰值的2007年则下降了12.1%。美国能源情报署认为,天然气消费的上升和煤炭消耗的下降是温室气体排放量下降的首要原因。

“2012年排放量跌幅最大的是煤炭,煤炭几乎完全用于发电。”美国能源情报署在其官网上发文表示,“在2012年,特别是春季和初夏,低价的天然气引起了天然气发电机和燃煤发电机之间的竞争。较低的天然气价格导致燃煤发电量下降,并提高了天然气发电量。天然气是一种较为低碳的发电燃料,这使得发电业从最为高碳的化石燃料(煤)转向最为低碳的化石燃料(天然气)。”

煤炭排在2012年下降了11.3%,而天然气排放则上升了4.4%。煤炭排放相比2005年的高点下降了近四分之一。

美国能源情报署还提到导致排放量下降的其他因素。2012年是美国有记录以来最热的一年,冬季变暖减少了运输燃料的需求,也有助于降低CO₂排放。

美国CO₂排放量居世界第二,仅次于中国。

摘自 www.jshb.gov.cn 2013-04-15