

值得注意的環境荷爾蒙-壬基苯酚環境分佈與調查初探

前言

化學物質被人類廣泛的發明、生產與利用，帶來了方便的生活，然而化學產品從生產到使用甚至到廢棄的過程都無可避免的會釋放到環境中，容易造成表水、地下水、空氣、土壤的污染。在過去環境污染物的研究當中，主要是針對物質的毒性如：半數致死劑量(LD50)、半數致死濃度(LC50)或致癌因子等特性作探討，在國內外報章雜誌或專業期刊也不難見到各種污染物所造成的環境傷害的報告，例如：綠牡蠣、鎘米、甚至令人聞之色變的世紀之毒戴奧辛...等，這些都是常見的環境污染，可由直接觀察的巨觀到藉由檢測的微觀。

當科學進入分子層面探討時，過去未曾察覺的環境污染因子即被發現了，而且已經悄悄的影響我們許久，這類因子的影響不似其他的因子來得直接，亦非以直接的毒性對生物造成影響，而是有著更深遠的效果，具有模仿、加強、干擾、拮抗生物體內賀爾蒙的正常活動，當這一類的物質進入生物體內，會行成假性賀爾蒙產生類似賀爾蒙的作用或干擾原本的內分泌機制，被通稱為「外因性內分泌干擾化學物質 (Environmental Endocrine Disrupting)」。日本為了使大眾更易瞭解，由環境廳在1997年7月的報告中，提出74種疑似能干擾生物體內分泌之化學物質，並把這類物質通稱為「環境賀爾蒙 (Environmental Hormones)」，其中「壬基苯酚」(Nonylphenol簡稱NP)即為日本環境廳所公告的一種。

壬基苯酚之特性與來源

「壬基苯酚」(Nonylphenol)，在工業生產中壬基酚主要是在酸催化劑存在下使酚和壬烯(nonene)行烷化作用(alkylation)而得。純品為無色透明液體，由於壬基端是由22種壬基的同分異構物所形成不同種類的支鏈，因此「壬基苯酚」本身並非純物質，工業上主要作為界面活性劑烷基苯酚聚乙氧基醇類(alkylphenol polyethoxylate, APEO)的疏水基端。

界面活性劑之所以能展現界面活性，主要是因為具備雙性(amphiphilic)構造，一端為極性親水端，一為非極性疏水端，多為清潔劑與乳化劑等產品之原料。界面活性劑分為陰離子型、陽離子型、兩性型與非離子型，其中APEO屬於非離子型界面活性劑，在APEO中親水端由1-40單位的聚乙氧基醇(Ethoxylate(EO))聚合物所構成，疏水端則由烷基苯酚(APs)構成，APs中以「壬基苯酚」(nonylphenol)與辛基苯酚(octylphenol)為主，約各佔工業生產的80%與20%，以「壬基苯酚」(nonylphenol)所構成的APEO為「壬基苯酚」聚乙氧基醇類化合物(NPnEOs)，工業生產與商業使用中以NP8EO-NP13EO為大宗，作為清潔劑及乳化劑用於紙漿、編織製品、塗料、黏著物、皮革製品橡膠與塑膠的生產。

「壬基苯酚」(Nonylphenol)主要用於NPnEOs的生產，並不會直接被排放到環境中，因此環境中的「壬基苯酚」(Nonylphenol)主要是透過NPnEOs之代謝產物經由微生物的好氧與厭氧分解所形成(圖一)，在分解的過程中「壬基苯酚」聚乙氧基醇類(NPnEOs)的乙基醇基(EO)，將因分解而逐漸縮短，最後行成不具乙基醇基的「壬基苯酚」(Nonylphenol)。由於缺乏聚乙氧基醇的親水基端，「壬基苯酚」(Nonylphenol)的水溶性極低(Kow=4.5)，因此被排放到環境中不易被微生物分解，在許多國家的河川檢測中都有發現此類物質的存在，「壬基苯酚」本身的毒性並不高，然而其結構與雌性激素類似，因此在研究與環境觀察中已被證實為環境賀爾蒙，在歐洲已有14個國家於1992年達成協議全面停止「壬基苯酚」類等界面活性劑的使用。

壬基苯酚聚乙氧基醇類(NPnEO)與壬基苯酚(Nonylphenol)環境分布

NPnEO等物質由於每年全球使用數量龐大，在環境河水、地下水、土壤與廢水處理廠中都能輕易的檢測到此類物質。

污水處理廠(Sewage Treatment Plants)

NPnEOs用來作為乳化劑、清潔劑被使用後，在進入環境前會與其他污水進入污水處理廠(STP)處理。調查中發現NPnEO進入污水處理廠處理前因物、化、生物等因子而有初步的分解，主要進入污水處理廠NPnEO的EO已低於20單位，1983-1985年Marijan Ahel, Markus Koch等人對NPnEOs在瑞士境內污水處理場含量與環境分佈做深入調查，發現經一級處理的污水主要含NP4EO-NP14EO，經生物處理後則長鍊NPnEO(n=3-18)則不再存在，主要殘留NP1EO、NP2EO及其氧化物NP1EC、NP2EC(圖一)，若再經厭氧消化「壬基苯酚」(Nonylphenol)將會是最終的代謝產物，由於這些物質多為親油性物質，多半吸附在底泥、污泥濃度高達數十到數千ppm之譜(表一)，所以NPnEO在污水處理廠中並未能完全分解。具研究顯示有80%以上的NPnEO無法在污水處理廠中完全礦化，而是透過吸附作用於污泥上以得移除，污水處理廠中的NPnEO含量也隨著季節與一日作息有所關連，一般來說冬天的NP、NP1EO、NP2EO大於夏天的含量，而一日當中則與清晨與傍晚的累積量最高。

河水(River water)

由於已經歷經多次處理，廢水中經由污水處理廠排放到河水中的NPnEO以短鍊(EO < 4 unit)為主(表二)，調查顯示河水中主要含有的NPnEO物質分別為：NP、NP1EO、NP2EO、NP1EC、NP2EC。而比較污水處理廠放流水與河水的NPnEO含量也發現，NPnEO(n > 3)由佔放流水21%轉變為35%、NPnEC則由51%提高為85%，而NP則由5%降低至2.5%，由於河水中微生物好氧分解旺盛，使得NPnEC大幅提高，以量化計算NP1EC約1.0-45µg/L、NP2EC 2.0-71µg/L、NP1EO 0.3-

69 $\mu\text{g/L}$ 、NP2EO 0.3-30 $\mu\text{g/L}$ 、NP則為0.3-45 $\mu\text{g/L}$ ，NP1EO、NP2EO及NP由於溶水性低(表三)，在河川的濃度相較於污泥及河底泥來得少。

表一：各國污水處理廠NpEO、NP含量

污水處理廠 (STP)所在地	進流水 ($\mu\text{g/L}$)	放湧水 ($\mu\text{g/L}$)	厭氧活性污泥 (mg/kg d.w.)	調查年份
瑞士 .Zurich	20-47/NP, 400-2200/NPEO	8/NP, 49/NP1EO .44/NP2EO	1000/NP, 79/NP1EO	1985
瑞士	21-57/NP, 81-254/NP1, 2EO, 7-14/NPEC	1-14/NP, 20-158/NP1, 2EO 71-330/NPEC	150-2200/NP	1986 1987
德國	10-15/NP .2-10/NP1EO .2-10/NP2EO	1-2/NP .1-7/NP1EO .10/NP2EO	130-400/NP .5-40/NP1EO, ≤ 3 /NP2EO	1987
美國, Carolina	1600-2500/NPEO	1-2.5/NP .50-100/NPEO		1990
美國	1130-2400/NPEO	43-103/NPEO	1.8-2.8/NP	1992
義大利	5700-9000/NPEO, 600-1100/NPEC	400-480/NPEO, 500-1600/NPEC	210/NP .NPEO, 40/NPEC	1993
義大利	2.7-7.5/NP, 64-115/NPEO	0.7-2.6/NP, 4.7-9.7/NPEO		1994
西班牙 .Barcelona			20-350/NP	1994
加拿大 .Toronto		1.0-15.1/NP	137-470/NP	1995

表二：河水中NPnEO、NP含量

國家/河川	濃度 ($\mu\text{g/L}$)	調查年份
南斯拉夫, Sava	0.7/NP 0.4/NP1EO 0.2/NP2EO 5.0/NPEC	1991
德國	0.038-0.05/NP	1992
瑞士, Glatt	0.3-45/NP 0.3-69/NP1EO 0.3-30/NP2EO 1.0-45/NP1EC 2.0-71/NP2EC	1994
英國 6 條河川	0.2-180.0/NP	1995
美國 30 條河川	0.11-0.64/NP 0.06-0.6/NP1EO 0.07-1.2/NP2EO	1996
加拿大 35 條河川	0.01-0.92/NP 0.02-7.8/NP1EO 0.02-10/NP2EO	1997

表三：NP1EO、NP2EO及NP水溶特性

名稱	水溶性 ($\text{mg/l } 20.5^\circ\text{C}$)	Log Kow
Nonylphenol (NP)	5.43	4.48
Nonylphenol ethoxylate (NP1EO)	3.02	4.17
Nonylphenol diethoxylate (NP2EO)	3.38	4.21

地下水(Ground Water)

地下水的NPnEO來源主要由河水滲入土層帶入地下水中，地下水中的NPnEO含量多寡與河水相似，依次是NP2EC > NP1EC > NP2EO > NP1EO > NP，在瑞士Glatt流域的檢測報告中，「壬基苯酚」類物質會隨著地下水移動，最遠可達距河岸14公尺處，平均含量NP 4.1-0.3 $\mu\text{g/L}$ 、NP1EO 7.5-0.1 $\mu\text{g/L}$ 、NP2EO 8.2-0.1 $\mu\text{g/L}$ 、NP1EC 14.7-4.5 $\mu\text{g/L}$ 、NP2EC 24.7-5.1 $\mu\text{g/L}$ ，物質能被帶動的範圍與其水溶性有極大的正相關性，NP僅能流動至具河岸2.5公尺、NP2EC則能至14公尺處，地下水「壬基苯酚」類含量也隨著季節不同有所變化，與河水相同冬天的含量大於夏天，從作為飲用地的地下水中也能偵測到「壬基苯酚」類物質的存在，NP含量約在0.15-0.96 $\mu\text{g/L}$ 之間(表四)。

表四：國外地下飲用水含「壬基苯酚」類物質含量

國家/地點	濃度 (u gL-1)	調查年份
德國.Scheswig Holstein	0.15-0.047/NP	1992
美國.New Jersey.	0.077/NP1EO 0.147/NP2EO	1992
羅馬	0.061-0.12/NPEOs	1995
瑞士	0.96-0.2/NP	1995

河底泥(Sediments)

河水中的「壬基苯酚」類物質隨著物理、生物等作用，使得EO的減少漸漸失去其界面活性劑的特性，水溶性大為降低，如：NP、NP1EO、NP2EO的Kow皆大於4，無法溶於水中「壬基苯酚」類則多以吸附的方式存留於河底泥中。國外實驗調查顯示河底泥的NP、NP1EO、NP2EO含量是河水的10-1000倍以上(表五)，其中以NP的含量為最多甚至可高達72ppm，NPnEC由於底泥屬厭氧環境因此鮮少測得。

表五：河底泥含「壬基苯酚」類物質含量

國家/地點	濃度 (u gL-1)	調查年份
義大利.Lagoon of Venice	0.1-5.6/NP 0.2-6.6/NP1EO 0.1-1.5/NP2EO	1990
瑞士.Glatt	0.19-13.1/NP 0.1-8.85/NP1EO 0.0802.72/NP2EO	1990
美國.	<0.003-2.96/NP 0.002-0.175/NP1EO	1992
埃及.Nile estury	0.019-0.44/NP	1994
美國.Wisconsin	0.026-1.04/NP 0.005-0.22/NP1EO	1996
加拿大	0.17-72/NP <0.015-38/NP1EO <0.015-6/NP1EO	1997
德國	0.1-10/NP	1997

國內現況

目前我國非離子型界面活性劑年使用量約為46,000公噸，佔清潔劑使用量的三分之一。而日本1997年使用量為48,000公噸，但日本人口是台灣的5.5倍，可見台灣居民對於清潔劑之使用過於泛濫，環保署環境檢驗所乃於去年選定全省北、中、南及東部的40條河川，進行全面調查，107個的水樣中檢出54.2%含「壬基苯酚」，檢測值介於ND(<0.47µg/L)至50.0µg/L之間，陽性樣品的平均值為4.87µg/L，99點小於無顯著影響濃度(NOEC)之6.08µg/L，相當92.5%，48點小於預估無顯著影響濃度(PNEC)之0.608µg/L，相當44.9%。可見台灣河川與其他先進國家相同，亦已有部分河川受NP之污染，在各國紛紛以法令歸範及勸導的方式來禁止「壬基苯酚」使用，環保署也呼籲國人，清潔劑要適量使用，同時也要選用具有環保標章的產品。

結語

雖然「壬基苯酚」對於生物的影響、賀爾蒙特性及其機制，目前仍有許多不明之處，然而許多研究顯示，少量的「壬基苯酚」便足以影響生物生殖與生理等現象，因此在聯合國環境計畫(UNEP)中，已將其列入「持久性毒物清單」。相較於國外，國內河川「壬基苯酚」含量有偏高的趨勢，面對此種潛在污染的衝擊，值得國人注意。

參考文獻

- Ahel, M. and Giger, W. 1993. Partitioning of alkylphenols and alkylphenol polyethoxylates between water and organic solvents. Chemosphere, 26: 1471-1478
- Reinhard, M and Goodman, N. 1982. Occurrence of brominated alkylphenol polyethoxy carboxylates in mutagenic waste water concentrates. Environ. Sci. Technol., 16: 351-362.

3. Sharpe, T.M., Fisher, J.S., Millar, M.M., Jobling, S. and Sumpter, J.P. 1995. Gestational and lactational exposure of rats to xenoestrogens results in reduced testicular size and sperm production, *Environ. Health Perspect.*, 103:1136-1143.
4. Maruan Ahel, Walter Giger and Christian Schaffner. 1994. Behavior of alkylphenol polyethoxylate surfactants in the aquatic environment-II occurrence and transformation in rivers. *Water Res.*, 28:1143-1152.
5. D.T. Bennie, C.A. Sullivan, H-B. Lee, T.E. Peart, R.J. Magurie. 1997. Occurrence of alkylphenol mono- and diethoxylates in natural waters of the Laurentian Great Lakes basin and the upper St. Lawrence River. *The science of the total environment*, 193:263-275.
6. Soto, A.M., Justicia, H. and Wray, J.W. 1991. Para-Nonylphenol an estrogenic xenobiotic release from modified polystyrene, *Environ. Health.*, 92, 167-173
7. Giger, W.; Ahel, M.; Koch, M.; Laubscher, H.U.; Schaffner, C.; Schneider, J. *Water Sci. Technol.*, 1987, 19, 449.
8. Jorn Thiele, Klaus Gunther, and Milan Johann Schwuger. 1997. Alkylphenol ethoxylates: trace analysis and environmental behavior. *Water Res.* 97:3247-3272.
9. Ding, Wang-Hsien, Tzing, Shin-Haw, Lo, Jun-Hui. 1999. Occurrence and concentrations of aromatic surfactants and their degradation products in river waters of Taiwan. *Chemosphere.* 38:2597-2606.

東吳大學微生物學系 行政院環保署環境檢驗所 游呈祥 張碧芬 袁紹英

本網頁於097/06/03編輯發行，最新檢視日期：102/03/01。
【資料內容為已確認之文件，非屬應即時更新之統計資訊】

