

胶州湾及其邻近河流中壬基酚等有机污染物的分布特征*

李正炎 傅明珠 卫东

(中国海洋大学海洋环境与生态教育部重点实验室 青岛 266100)

提要 为分析青岛胶州湾及其邻近河流中的壬基酚(NP)及其短链氧乙烯醚母体化合物、壬基酚单氧乙烯醚(NP1EO)和壬基酚二氧乙烯醚(NP2EO)的污染状况和分布特征,在研究区域内设置了 17 个站位分别采集了海水和沉积物样品,样品经萃取、浓缩、净化后采用气质联用仪测定各污染物的浓度。胶州湾水体中的 NP、NP1EO 和 NP2EO 的浓度分别为 20.2—268.7、11.2—200.4 和 4.8—32.5ng/L。胶州湾沉积物中上述 3 种污染物的浓度分别为 3.6—299.3、3.8—25.2 和 4.9—103.2ng/g。胶州湾邻近河流中的污染物浓度远远高于湾内,其中墨水河的污染最严重,水体和沉积物中 NP 的浓度分别达到 28656 ng/L 和 31704ng/g。与世界其他海湾 NP 等污染物的浓度相比,胶州湾属于严重污染地区之一,已经超出了其生物效应临界浓度。研究区域内 50%的站位中 NP 浓度已经超过导致扇贝苗死亡的临界浓度,10%的站位已经超过引起雄性鱼类雌性化的临界浓度。

关键词 壬基酚,壬基酚聚氧乙烯醚,内分泌干扰物,胶州湾

中图分类号 P931

壬基酚聚氧乙烯醚(Nonylphenol Ethoxylates, NPnEO)是一类非离子表面活性剂,目前在全球范围内被广泛应用于洗涤剂、杀虫剂、塑料添加剂、纺织助剂以及造纸和油田化学品中。全世界 NPnEO 的年使用量约为 4×10^5 t, 中国约为 4×10^4 t, 占到世界总使用量的 10% (王宏等, 1999)。NPnEO 主要通过工业和生活污水的排放进入环境, NPnEO 在环境中不稳定,在光和微生物的作用下容易逐渐失去乙氧基形成壬基酚寡聚氧乙烯醚,并最终形成壬基酚二氧乙烯醚(nonylphenol diethoxylate, NP2EO)、壬基酚单氧乙烯醚(nonylphenol monoethoxylate, NP1EO)和壬基酚(nonylphenol, NP)。降解产物与其母体化合物相比,水溶性降低,毒性增大,稳定性增加,从而带来严重的环境问题(Ying *et al.*, 2002)。更引人关注的是,这些降解产物,尤其是壬基酚,属于内分泌干扰物质,会导致鱼类等生物的雄性个体出现雌性化特征(Luo *et al.*, 2005)。

目前,欧美等发达国家已经开展了壬基酚及其寡聚氧乙烯醚的污染研究,但研究区域主要集中于污水处理厂附近的水体及可能受到污染的内陆河流,海洋环境中的研究很少。国内对壬基酚的研究十分有限,目前主要有邵兵等(2002)对长江和嘉陵江重庆河段水体中壬基酚的污染状况分析和段菁春等(2004)对珠江三角洲水系壬基酚污染状况的研究;对北方海域还未见有壬基酚污染的报道。

胶州湾位于山东半岛南部,是一个典型的半封闭海湾,汇入胶州湾的河流主要有大沽河、白沙河、李村河、墨水河及海泊河等。青岛市的工业区主要位于胶州湾的东北岸,工业和生活污水随各水系汇入湾内,导致了水质的恶化。由于胶州湾对于青岛及其周边地区的养殖业及港口经济具有重要意义,而我国目前还没有相关的法律法规限制壬基酚聚氧乙烯醚的使用和排放,因此有必要研究胶州湾内壬基酚等内分泌干扰物的污染状况。

*国家自然科学基金项目, 40676067 号; 山东省环境保护科技项目, 2004049 号。李正炎, 博士, 副教授, E-mail: zhen-
gyan@ouc.edu.cn

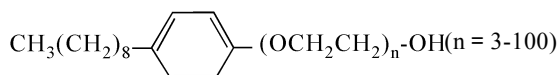
收稿日期: 2006-01-12, 收修改稿日期: 2007-03-09

1 站位布设和实验方法

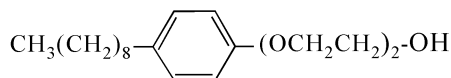
1.1 标样与试剂来源

壬基酚(NP)、壬基酚单氧乙烯醚(NP1EO)和壬基酚二氧乙烯醚(NP2EO)购自 Sigma-Aldrich(化合物结构式见图 1); 内标物萘-d8、苊-d10、菲-d10、衍生化试剂 BSTFA(bis(trimethyl-silyl)acetamide)购自 Chem Service; 正己烷、丙酮(均为农残级)购自 Tedia; Florisil(60—100 目)购自迪马公司; 甲醇、二氯甲烷(均为 HPLC 级)购自天津科密欧。

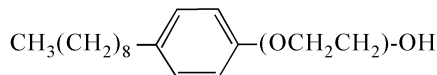
1. 壬基酚聚氧乙烯醚(NpnEO)



2. 壬基酚二氧乙烯醚(NP2EO)



3. 壬基酚单氧乙烯醚(NP1EO)



4. 壬基酚(NP)

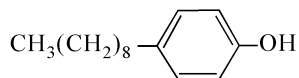


图 1 壬基酚等污染物的分子结构式

Fig.1 Molecule formulae of nonylphenol and other pollutants

1.2 站位布设与样品采集

本次研究在胶州湾内设置 12 个站位, 在附近 5 条河流的下游位置分别设置采样站位(图 2), 于 2004 年 12 月 2—8 日分别采集表层水样和沉积物样。用玻璃采样瓶在每个站点采集 1L 水样, 水样立即用 GF/F 膜过滤, 过滤后的水样加入 6mol/L 的盐酸调节至 pH 2, 以抑制微生物活动。每个站位采集约 200g 表层沉积物, 置于玻璃瓶内。采样途中样品放在加冰块的保温箱内。样品运回实验室后, 过滤后的水样于 4℃ 保存, 并于 3 日内完成萃取和分析。悬浮物和表层沉积物样品置于 -20℃ 的冰柜中保存, 并于一个月内完成分析。

1.3 样品萃取

壬基酚等有机物的萃取和浓缩的详细方法见文献(Li *et al*, 2004a)。方法简述如下:

水样 过滤后的水样加入替代标准(bisphenol A-d14)后, 用二氯甲烷萃取, 萃取液经旋转蒸发仪浓缩, 用丙酮置换溶剂后加入 BSTFA 衍生化, 然后加

入内标定容, 最后经岛津气质联用仪(GC-MSQP2010 型)进行分离与定量。

沉积物样品 称取约 3g 表层沉积物于 Teflon 离心管中, 加入替代标准, 再加入盐酸调节 pH<1, 然后用二氯甲烷萃取离心三遍, 合并萃取液, 用氮吹仪浓缩, 用丙酮置换溶剂并加铜粉除硫后, 加入 BSTFA 进行衍生化, 再通过 Florisil 柱净化, 用正己烷洗脱, 洗脱液浓缩后加入内标定容, 最后经 GC-MS 定量分析。

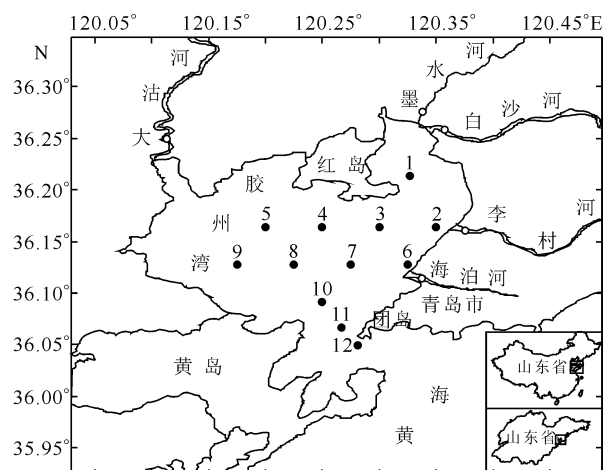


图 2 胶州湾内 12 个站位和邻近河流中 5 个站位的分布

Fig.2 Map showing 12 sampling sites within the Jiaozhou Bay and 5 sites in nearby rivers

1.4 GC-MS 分析条件

本次研究采用气质联用仪对目标化合物进行定性和定量分析。样品通过岛津 AOC-5000 型自动进样器进样, 进样口温度为 280℃, 进样模式为不分流, 进样量为 1μl; 分析物通过 DB-5(30m×0.25mm×0.25μm)毛细管色谱柱进行分离; 质谱分析采用选择离子模式(SIM), 离子激发电压为 70eV。

2 研究结果

2.1 胶州湾及其邻近河流水体中壬基酚等污染物的浓度分布

胶州湾内水体中 NP 的浓度介于 20.2—268.7ng/L 之间, 平均浓度为 84.0ng/L, 最高浓度出现在 1 号站位, 最低浓度出现在 8 号站位(图 3)。胶州湾东北部海域(1、2、3、6 号站位)的壬基酚浓度最高, 从东部往西部 NP 浓度逐渐降低, 但最西部的站位(5 号和 9 号)NP 浓度又略有升高, 可能是受到大沽河河流输入的影响。胶州湾南部海域(10—12 号站位)由于处于湾

口, 水交换条件好, 因此 NP 浓度普遍较低 (<40ng/L)。胶州湾水体中 NP1EO 的浓度介于 11.2—200.4 ng/L 之间, 平均浓度为 68.1ng/L; NP2EO 浓度介于 4.8—232.5 ng/L 之间, 平均浓度为 85.4ng/L(表 1), NP1EO 和 NP2EO 的分布特征与 NP 相似。

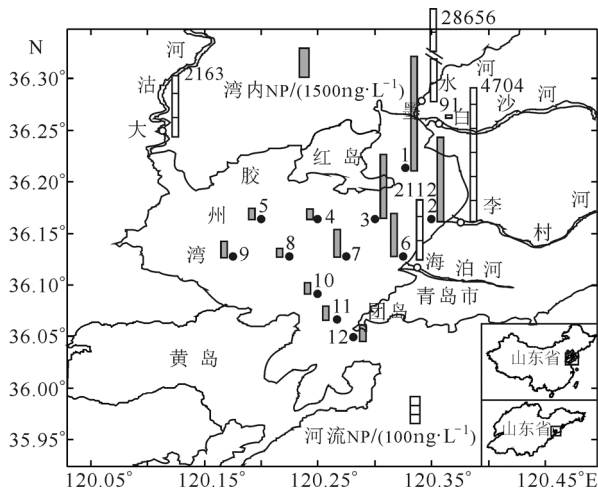


图3 2004年12月胶州湾及其邻近河流表层水体中壬基酚(NP)的浓度分布

Fig.3 Distribution of nonylphenol in surface water of Jiaozhou Bay and its adjacent rivers in December 2004

胶州湾邻近河流中 NP 等污染物的浓度除了白沙河外均远远高于湾内, 各河流水体中 NP 的浓度位于 90.6—28655.8ng/L, 平均浓度为 7545ng/L, 是湾内平均浓度的 90 倍(图 3)。河流水体中 NP1EO 的浓度位于 59.3—13298.1ng/L, 平均浓度为 4438.1ng/L; NP2EO 的浓度介于 17.8—12920.0ng/L 之间, 平均浓度为 3618.6ng/L。

2.2 胶州湾及其邻近河流沉积物中壬基酚等污染物的浓度分布

由于其水溶性小, NP 等污染物容易被吸附在悬浮体上, 然后转移到沉积物中, 因此沉积物是 NP 等污染物的归宿之一, 其浓度远高于水体浓度(表 1)。沉积物中 NP 的分布规律与水体相似, 均呈现东北部海域最高、东部高于西部、北部高于南部的分布格局。但胶州湾门口附近的 12 号站位 NP 的浓度较高 (87.6ng/g), 这可能是由于该站位靠近团岛污水处理厂之故。胶州湾水体中 NP1EO 的浓度介于 3.8—25.2 ng/g 之间, 平均浓度为 11.0ng/g; NP2EO 浓度介于 4.9—103.2ng/g 之间, 平均浓度为 40.4ng/L, NP1EO 和 NP2EO 的空间分布特征与 NP 相似。

汇入胶州湾的各河流的沉积物中 NP 的最高浓度 (31703.5ng/g) 出现在墨水河, 最低浓度 (48.0ng/g) 出

表 1 胶州湾及其邻近河流中 NP、NP1EO 和 NP2EO 的浓度分布

Tab.1 Concentrations of NP, NP1EO and NP2EO in water and sediment of Jiaozhou Bay and its adjacent rivers

站位	水体 (ng/L)			沉积物 (ng/g)		
	NP	NP1EO	NP2EO	NP	NP1EO	NP2EO
1	268.7	200.4	232.5	54.1	10.0	103.2
2	197.8	189.5	215.3	299.3	22.1	26.3
3	149.4	147.4	194.8	34.4	8.4	5.5
4	24.7	14.9	4.8	12.2	7.1	4.9
5	26.4	12.7	17.9	16.7	3.8	7.6
6	101.0	99.0	141.8	131.0	25.2	35.2
7	64.3	57.5	74.8	23.2	16.1	39.6
8	20.2	11.2	11.9	8.3	6.7	25.1
9	38.0	20.9	24.4	3.6	4.8	16.9
10	26.2	15.1	20.6	12.1	5.0	12.7
11	33.1	22.5	43.7	NA*	NA	NA
12	38.6	25.9	42.2	87.6	11.7	14.9
白沙河	90.6	59.3	17.8	48.0	18.0	2.4
海泊河	2112.1	3528.6	796.1	21092.3	71.9	173.4
大沽河	2162.5	1364.4	1662.4	110.8	23.8	15.3
李村河	4704.2	3940.3	2696.8	602.3	92.9	12.5
墨水河	28655.8	13298.1	12920.0	31703.5	493.1	151.5

* NA, Not Analyzed

现在白沙河, 河流沉积物中 NP 的平均浓度为 10711.4ng/g。各河流沉积物中 NP1EO 的浓度位于 18.0—493.1ng/g, 平均浓度为 139.9ng/g; NP2EO 的浓度介于 2.4—173.4ng/g 之间, 平均浓度为 71.0ng/g。

3 讨论

胶州湾内 NP、NP1EO 和 NP2EO 具有相似分布特征, 均呈现东北岸水域最高, 东高西低, 北高南低的规律, 这种分布格局首先是由于胶州湾邻近河流污染源输入的影响, 因为 NP 等污染物不易挥发, 主要通过污废水的排放进入环境。青岛市的工业区主要分布在胶州湾的东北岸, 附近的河流主要在胶州湾的东北岸入海, NP 等污染物通过这些河流输入胶州湾。本文所涉及的 5 条河流中, 除白沙河外, NP 的浓度均超过 2000ng/L, 其中墨水河中的 NP 浓度最高, 达 28656 ng/L, 说明径流输入是胶州湾内 NP 等酚类污染物的主要来源。胶州湾内 NP 的分布格局也受到湾内的潮流和内海环流系统的影响, 因为平流输运和稀释扩散是支配湾内污染物浓度分布的最主要因子(万修全等, 2003)。胶州湾内存在一个流速缓慢的顺时针环流系统, 在其影响下, 污染物趋向于往东南方向运移, 往西的输送能力则比较微弱。本研究中所得的 NP 分布特征与万修全等(2003)用三维对流 - 扩散模型得出的 COD 高值集中于湾内东侧的结论一致, 与 PAH 等有机污染物的分布特征也比较相似(杨永亮等 2003), 说明潮流对沿岸海域污染物的迁移和分散起重要作用。

与国内已有的研究报道相比, 胶州湾邻近河流中的 NP 的浓度远远高于珠江三角洲水系(<20—100ng/L)(段菁春等, 2004), 与长江和嘉陵江重庆河段的浓度(1550—6850ng/L)相当(邵兵等, 2002)。与国外研究资料相比, 青岛近岸河流中的 NP 污染也相当严重, 美国 30 条河流中 NP 的浓度为 <110—640ng/L(Naylor *et al.*, 1992); 加拿大淡水系统中壬基酚的平均浓度为 209ng/L(Bennie *et al.*, 1997); 英国工业污染较严重的 6 条河流中 NP 的浓度为 <200—53000 ng/L(Blackburn *et al.*, 1995); 日本河流中 NP 的浓度为 50—1080 ng/L(Isobe *et al.*, 2001), 韩国 Shihwa 湖中的 NP 浓度介于 31.3—86.6ng/L 之间, 平均浓度为 61.0ng/L(Li

et al., 2004b), 韩国汉江中的 NP 浓度位于 17.3—71.4 ng/L 之间, 平均浓度为 43.2 ng/L(Li *et al.*, 2004a)。胶州湾中 NP 的浓度总体上要高于西瓦湖, 与汉河的污染情况相当。目前韩国政府已经意识到 NP 污染对生态环境和人民健康的危害, 并且开展了 Shihwa 湖和汉江中 NP 污染的生态风险评估和环境治理。青岛胶州湾内的水动力条件明显好于 Shihwa 湖, 但胶州湾内的 NP 平均浓度却比 Shihwa 湖高出 50%。青岛地区的海泊河、李村河、墨水河和大沽河中 NP 的浓度也远远高于汉江, 同时也高于美国、加拿大等国的河流, 而与英国污染严重的河流相当。

毒理学研究表明, 当 NP 浓度超过 10ng/L 时就会抑制某些甲壳类生物的附着(Billinghurst *et al.*, 1998); 当 NP 浓度超过 100ng/L 时就能抑制扇贝幼苗的发育并增加幼苗的死亡率(Nice *et al.*, 2000); 当 NP 浓度超过 1000ng/L 时, 就会导致某些鱼类的雄性个体发育出雌性特征(Luo *et al.*, 2005)。为了进一步评估胶州湾内及其邻近河流水体中 NP 的生态风险, 把各站位中的 NP 浓度按照由低到高的顺序排序, 然后以 NP 浓度为横坐标(浓度以对数形式表示), 各浓度的累积频率为纵坐标, 绘制 NP 浓度的累积频率分布图, 见图 4。图中 100ng/L 的竖线表示能引起扇贝苗死亡的浓度, 1000ng/L 的竖线表示能引起雄性鱼类雌性化的浓度。由该累积频率分布图可见调查区域内 50% 的站位中 NP 浓度已经超过导致扇贝苗死亡的临界浓度, 10% 的站位中 NP 浓度已经超过引起雄性鱼类雌性化的浓度, 某些河流中的 NP 浓度甚至超过引起雄性鱼类雌性化浓度的几十倍。另外 NP1EO 和 NP2EO 也

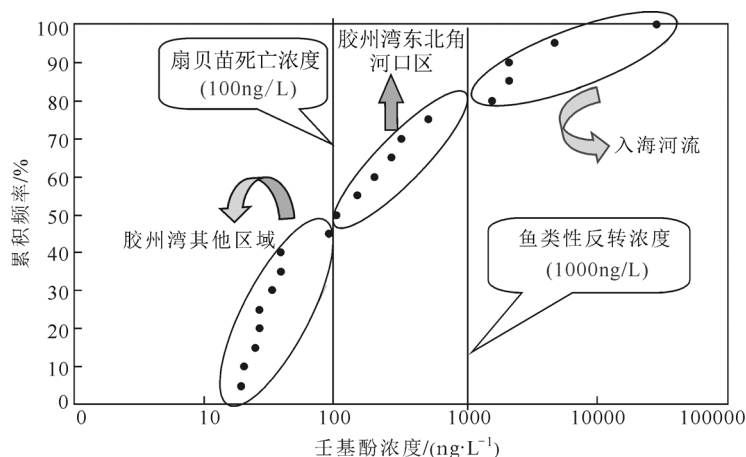


图 4 胶州湾及其邻近河流水体中壬基酚的累积频率分布图
Fig.4 The cumulative percentage of nonylphenol in waters of Jiaozhou Bay and its adjacent rivers

属于内分泌干扰物质, 其活性是 NP 的 0.67 倍(Miles *et al*, 1999), 如果考虑到这些污染物的联合作用, 它们对当地生物的潜在威胁更大。而且沉积物中 NP 的浓度高于水体, 因此胶州湾中的生物尤其是底栖生物可能已经受到 NP 等内分泌干扰物质的危害, 具体的受危害种群和危害程度还有待于进一步的研究。

参 考 文 献

- 万修全, 鲍献文, 吴德星等, 2003. 胶州湾及其邻近海域潮流和污染物扩散的数值模拟. 海洋科学, 27: 31—36
- 王 宏, 沈英娃, 1999. 烷基酚聚氧乙烯醚类物质的环境雌激素效应. 中国环境科学, 19: 427—431
- 杨永亮, 麦碧娴, 潘 静等, 2003. 胶州湾表层沉积物中多环芳烃的分布及来源. 海洋环境科学, 22: 38—43
- 邵 兵, 胡建英, 杨 敏, 2002. 重庆流域嘉陵江和长江水环境中壬基酚污染状况调查. 环境科学学报, 22: 12—16
- 段青春, 陈 兵, 麦碧娴等, 2004. 洪季珠江三角洲水系烷基酚污染状况研究. 环境科学, 25: 48—52
- Bennie D T, Sullivan C A, Lee H B *et al*, 1997. Occurrence of alkylphenols and alkylphenol mono- and diethoxylates in natural waters of the Laurentian Great Lakes basin and the upper St. Lawrence River. *Science of the Total Environment*, 193: 263—275
- Billinghurst Z, Clare A S, Fileman T *et al*, 1998. Inhibition of barnacle settlement by the environmental oestrogen 4-nonylphenol and the natural oestrogen 17 β -oestradiol. *Marine Pollution Bulletin*, 36: 833—839
- Blackburn M A, Waldock M J, 1995. Concentrations of alkylphenols in rivers and estuaries in England and Wales. *Water Research*, 29: 1623—1629
- Isobe T, Nishiyama H, Nakashima A *et al*, 2001. Distribution and behavior of nonylphenol, octylphenol and nonylphenol monoethoxylate in Tokyo metropolitan area: their association with aquatic particles and sedimentary distributions. *Environmental Science and Technology*, 35: 1041—1049
- Li D H, Oh J R, Park J M, 2003. Direct extraction of alkylphenols, chlorophenols and bisphenol A from acid-digested sediment suspension for simultaneous gas chromatographic-mass spectrometric analysis. *Journal of Chromatography A*, 1012: 207—214
- Li D H, Kim M S, Shim W J *et al*, 2004a. Seasonal flux of nonylphenol in Han River, Korea. *Chemosphere*, 56: 1—6
- Li Z Y, Li D H, Oh J R *et al*, 2004b. Seasonal and spatial distribution of nonylphenol in Shihwa Lake, Korea. *Chemosphere*, 56: 611—618
- Luo Q, Ban M, Ando H *et al*, 2005. Distinct effects of 4-nonylphenol and estrogen-17 β on expression of estrogen receptor α gene in smolting sockeye salmon. *Comparative Biochemistry and Physiology*, 140: 123—130
- Miles S R, Pierens S, Nichols L K *et al*, 1999. Effects of waterborne exposure to 4-nonylphenol and nonylphenol ethoxylate on secondary sex characteristics and gonads of fathead minnows (*Pimephales promelas*). *Environmental Research*, 80: 122—137
- Naylor C G, Mieure J P, Adams W J *et al*, 1992. Alkylphenol ethoxylates in the environment. *Journal of American Oil Chemistry Society*, 69: 695—703
- Nice H E, Thorndyke M C, Morrith D *et al*, 2000. Development of *Crassostrea gigas* larvae is affected by 4-nonylphenol. *Marine Pollution Bulletin*, 40: 491—496
- Ying G G, Williams B, Kookana R, 2002. Environmental fate of alkylphenols and alkylphenol ethoxylates- a review. *Environment International*, 28: 1—12

DISTRIBUTION OF NONYLPHENOL IN JIAOZHOU BAY AND ITS ADJACENT RIVERS

LI Zheng-Yan, FU Ming-Zhu, WEI Dong

(Key Lab of Marine Environmental Science and Ecology, Ministry of Education, Ocean University of China, Qingdao, 266100)

Abstract Pollution and distribution of nonylphenol (NP), nonylphenol monoethoxylate (NP1EO) and nonylphenol diethoxylate (NP2EO) in Jiaozhou Bay and its adjacent rivers were studied. Water and sediment samples were collected from 17 stations in the study area. The samples were extracted, concentrated and purified. Each pollutant species was quantified with GC-MS. The concentrations of NP, NP1EO, and NP2EO in surface waters of Jiaozhou Bay ranged 20.2—268.7, 11.2—200.4 and 4.8—232.5ng/L, and in the sediments 3.6—299.3, 3.8—25.2 and 4.9—103.2ng/g, respectively. The contamination in the adjacent rivers was much more serious than inside the bay. Moshui River is most seriously polluted reaching nonylphenol concentrations of 28656 ng/L and 31704 ng/g in water and sediment, respectively. Compared with other bays in the world, Jiaozhou Bay is one of the most polluted areas, with the concentrations exceeding the threshold biological effect level, building potential risks on local organisms.

Key words Nonylphenol, Nonylphenol ethoxylates, Endocrine disrupting chemicals, Jiaozhou Bay