

莱州湾海域表层沉积物中双酚 A 的分布特征*

刘慧慧^{1,2,3} 徐英江^{1,2,3} 邓旭修⁴ 宫向红^{1,2,3} 宋秀凯^{1,2,3} 张焕君^{1,2,3}
田秀慧^{1,2,3} 黄会⁵ 张秀珍^{1,2,3**}

(1. 山东省海洋水产研究所, 烟台, 264006; 2. 山东省海洋生态修复重点实验室, 烟台, 264006;
3. 山东省渔业环境监测中心, 烟台, 264006; 4. 烟台山水海产有限公司, 烟台, 264006;
5. 上海海洋大学食品学院, 上海, 201306)

双酚 A(BPA)学名 2,2'-二(4-羟基苯基)丙烷,是一种重要的有机化工原料,广泛应用于聚碳酸酯和环氧树脂的制造,也被用作多种塑料(如 PVC 塑料)的稳定剂和抗氧化剂.城市污水和工业废水及其污泥、地表河流和垃圾渗滤液中常有检出.由于其具有雌激素活性,可以干扰人和动物体内正常的激素分泌,所以它在环境中的分布特征也备受关注.本研究采用气相色谱质谱法对在莱州湾海域 37 个站位采集到的表层沉积物进行双酚 A 浓度检测,进而对该海域表层沉积物污染状况进行科学评价,为科学治理海域污染提供基础数据.

1 材料与方 法

1.1 仪器与色谱条件

气相色谱质谱联用仪(6890N-5973i, Agilent, USA),色谱柱:HP-5,30 m×0.25 mm(i.d.)×0.25 μm,柱温:120℃保持 2 min,以 15℃·min⁻¹升至 250℃,以 5℃·min⁻¹升至 300℃,保持 5 min;载气:高纯氮气,流量:1.0 mL·min⁻¹;进样口温度:250℃;进样方式:不分流进样,不分流时间 1 min,进样量:1 μL.

质谱条件:离子源:EI;离子源温度:230℃;四极杆温度:150℃;接口温度:280℃;溶剂延迟:7 min;定性离子:620、331、315,定量离子:605.

外标法定量,分别以标准品浓度和峰面积为横、纵坐标,绘制标准曲线,计算样品中双酚 A 浓度.

1.2 实验方法

2011年5、10月,在莱州湾海域以均匀布设原则,设置了 37 个站位,由西向东,有北向南依次排列.采用抓斗式采泥器(0.1 m²)采集,每个站位采集约 100 g 表层(3 cm 厚度以内)沉积物.

称取 10 g 自然风干后的样品于具塞三角瓶中,加 20 mL 甲醇超声提取 20 min,将提取液转移至鸡心瓶,残渣重复提取 1 次,合并两次提取液于 40℃ 旋转蒸发至干,用 2 mL 环己烷溶解残留物,过预先用 10 mL 环己烷活化的石墨化碳固相萃取小柱,10 mL 环己烷-丙酮混合液(1:1)洗脱,收集洗脱液,N₂吹干.加入 70 μL 丙酮和 30 μL 七氟丁酸酐衍生 30 min,N₂吹干,用正己烷定容至 0.5 mL,待测.

1.3 质量保证 QA/QC

空白沉积物中加标回收率 72.8%—85.6%,相对标准偏差为 6.9%,以 S/N = 10 计,方法定量限为 0.3 μg·kg⁻¹.

2 结果与分析

2.1 莱州湾表层沉积物中双酚 A 的分布特征

2011年5月监测结果显示,莱州湾表层沉积物中双酚 A(BPA)浓度介于 ND—2.85 μg·kg⁻¹(干重)之间,平均浓度 0.66 μg·kg⁻¹,最高浓度出现在小清河入海口附近海域的 S 21 站位(2.85 μg·kg⁻¹;37°40'N,119°30'E),其次是莱州湾东部沿岸的 S 20 站位(2.83 μg·kg⁻¹;37°41'N,120°13'E).10月结果显示,双酚 A(BPA)浓度介于 ND—2.50 μg·kg⁻¹(干重)之间,平均浓度为 0.48 μg·kg⁻¹,最高浓度同样出现在 S 21 站位(2.50 μg·kg⁻¹),其次是 S 20 站位(1.57 μg·kg⁻¹),各站位监测结果如图 1、表 1 所示.本研究结果表明,莱州湾近岸、河口附近海域是莱州湾表层沉积物中双酚 A 浓度较高区域.

2.2 莱州湾双酚 A 潜在生态风险评估

本研究调查海域表层沉积物中双酚 A 含量介于 ND—2.85 μg·kg⁻¹之间,平均含量 0.57 μg·kg⁻¹,高于渤海(ND—

2012年4月5日收稿.

* 水生动物营养与饲料泰山学者岗位资助(2007—2012);国家海洋公益性行业科研专项(200805031、200905019、201105013);山东省科学技术发展计划(2012GHY11517)资助.

** 通讯联系人, Tel:0535-6958168;E-mail:zx0535501@126.com

$1.44 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)^[1], 低于马山湾($2.7\text{--}50.3 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)^[2]及威尼斯泻湖($2.0\text{--}118 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)^[3], 处于中等污染状态. 毒理学研究表明, 双酚 A 对泥螺(*P. antipodarum*) 胚胎生成的四周半效应浓度(EC_{50})为 $5.67 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 10% 效应浓度(EC_{10}) 仅为 $0.19 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ^[4], 本研究监测站点的双酚 A 含量数据, 5 月和 10 月分别有 31 个和 15 个超过 EC_{10} . 因此, 目前莱州湾表层沉积物中双酚 A 含量已经可以对底栖生物群构成危害.

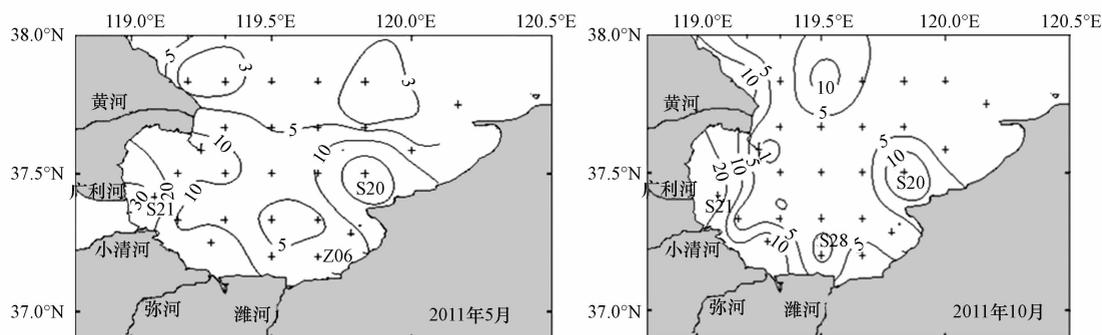


图 1 2011 年 5、10 月莱州湾表层沉积物中双酚 A 分布示意图 ($\times 10^{-1} \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)

表 1 2011 年 5、10 月莱州湾各采样点表层沉积物中双酚 A 含量 ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)

站位	经纬(E,N)	5 月	10 月	站位	经纬(E,N)	5 月	10 月	站位	经纬(E,N)	5 月	10 月
S01	118°20', 37°80'	0.53	N. D.	S14	119°17', 37°15'	1.19	N. D.	S27	119°40', 37°30'	1.62	1.37
S02	118°20', 37°75'	0.36	N. D.	S15	119°20', 37°60'	0.68	N. D.	S28	119°40', 37°20'	0.62	N. D.
S03	118°40', 37°80'	N. D.	1.31	S16	119°20', 37°50'	1.24	1.21	S29	119°40', 37°12'	0.86	0.76
S04	118°40', 37°72'	N. D.	N. D.	S17	119°20', 37°40'	1.13	N. D.	Z01	119°50', 37°50'	0.33	N. D.
S05	118°60', 37°80'	0.43	1.21	S18	119°20', 37°30'	0.75	0.48	Z02	119°50', 37°40'	0.80	N. D.
S06	118°60', 37°69'	0.45	0.53	S19	119°20', 37°20'	1.08	N. D.	Z03	119°50', 37°30'	0.35	N. D.
S07	118°65', 37°25'	N. D.	N. D.	S20	119°30', 37°50'	2.83	1.57	Z04	119°50', 37°20'	N. D.	0.43
S08	118°69', 37°69'	0.31	N. D.	S21	119°30', 37°40'	2.85	2.50	Z05	119°51', 37°17'	0.40	0.32
S09	118°70', 37°30'	0.42	0.50	S22	119°30', 37°30'	0.92	0.32	Z06	119°60', 37°50'	N. D.	N. D.
S10	119°10', 37°20'	0.75	N. D.	S23	119°30', 37°20'	0.76	N. D.	Z07	119°60', 37°35'	0.43	N. D.
S11	119°12', 37°60'	0.48	0.33	S24	119°30', 37°12'	0.41	N. D.	Z08	119°70', 37°45'	N. D.	0.41
S12	119°12', 37°50'	0.52	N. D.	S25	119°40', 37°50'	0.42	N. D.				
S13	119°15', 37°35'	0.40	N. D.	S26	119°40', 37°40'	0.82	N. D.				

3 结论

(1) 2011 年 5 月莱州湾表层沉积物中双酚 A 浓度介于 ND— $2.85 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 近岸海域含量高, 总体呈现南高北低、西高东低分布格局. 2011 年 10 月双酚 A 浓度介于 ND— $2.50 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间, 较 5 月份数据稍低, 浓度较高区域向北扩展.

(2) 所监测 37 个站位中, 5、10 月分别有 31 个和 15 个站位双酚 A 浓度超过泥螺胚胎生成的四周 EC_{10} , 已经可以对本区域底栖生物构成危害.

关键词: 莱州湾, 双酚 A, 沉积物, 气相色谱质谱法.

参 考 文 献

- [1] 邵亮, 边海燕, 李正炎. 夏季渤海表层沉积物中壬基酚和双酚 A 的分布特征与潜在生态风险[J]. 海洋环境科学, 2011, 30(2): 158-161
- [2] Khim J S, Kannan K, Villeneuve D L, et al. Characterization and distribution of trace organic contaminants in sediment from Masan Bay, Korea: 1. Instrumental Analysis[J]. Environment Science and Technology, 1999, 33(23): 4199-4205
- [3] Pojana G, Gomiero A, Jonkers N, et al. Natural and synthetic endocrine disrupting compounds (EDCs) in water sediment and biota of a coastal lagoon[J]. Environment International, 2007, 33: 929-936
- [4] Duft M, Schulte Oehlmann U, Weltje L, et al. Stimulated embryo production as a parameter of estrogenic exposure via sediments in the freshwater mudsnail *Potamopyrgus antipodarum*[J]. Aquat Toxicol, 2003, 64(4): 437-449