第31卷 第3期 海 洋 环 境 科 学 Vol. 31, No. 3
2012年6月 MARINE ENVIRONMENTAL SCIENCE June 2012

山东半岛典型海湾中烷基酚及双酚A的分布特征

黄卫国[1,3],唐建辉[1],陈颖军[1],潘晓辉[1],刘东艳[1],张 干[2]

(1. 中国科学院 海岸带环境过程重点实验室 烟台海岸带研究所,山东 烟台 264003; 2. 中国科学院广州地球化学研究所有机地球化学国家重点实验室, 广东 广州 510640; 3. 中国科学院研究生院,北京 100049)

摘 要: 烷基酚和双酚A是环境中最常见的内分泌干扰物。本研究对烟台四十里湾和套子湾以及青岛胶州湾表层海水中的壬/辛基酚(NP/OP)、壬/辛基酚单聚氧乙烯醚(NP_1EO/OP_1EO)以及双酚A(BPA)的浓度水平进行分析,结果显示: NP和NP_1EO是最主要的污染物,河口和港口是海湾中污染物浓度最高的区域。总体而言,四十里湾中各污染物的浓度最高,其次为胶州湾,套子湾最低,与国内其他海湾区域相比,污染状况处于中等水平。相对于2005年,胶州湾水体中的烷基酚浓度明显降低。文章同时分析了几个湾的主要入海河流河水样品以及烟台污水处理厂出厂水样,发现污水处理厂出水是烟台四十里湾烷基酚的主要来源。在三个海湾中,烷基酚的分布主要受河流输入、生活污水排放和港口经济活动影响,同时,洋流和潮汐的稀释作用对污染物分布有明显影响。

关键词: 烷基酚; 双酚A; 内分泌干扰物; 山东半岛

中图分类号: X142 **文献标识码**: A **文章编号**: 1007-6336(2012)03-0358-06

Distribution characteristics of alkylphenols and bisphenol A in surface waters from typical bays around Shandong Peninsula

HUANG Wei-guo[1,3], TANG Jian-hui[1], CHEN Ying-jun[1], PAN Xiao-hui[1], LIU Dong-yan[1], ZHANG Gan[2]

(1. Key Laboratory of Coastal Environmental Processes, Yantai Institute of Coastal Zone Research, CAS, Yantai 264003, China; 2. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, CAS, Guangzhou 510640, China; 3. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Alkylphenols (APs) and bisphenol A (BPA) are typical endocrine disruptors that ubiquitously exist in the environment. Concentrations of NP, OP, NP_1EO, OP_1EO and BPA were analyzed in the surface water of Sishili Bay (SSB), Taozi Bay (TZB), Jiaozhou Bay (JZB) and their adjacent rivers and effluents from wastewater treatment plants (WWTPs) in Shandong peninsula. The results showed that NP and NP_1EO were the dominant pollutants. Most pollutants showed the highest level in the estuaries and port regions in the three bays. In general, the order of AP and BPA concentrations was SSB, JZB and TZB in descending order. Compared with other costal regions, levels of AP and BPA in this study were around the median. The levels of APs in JZB in 2010 in this study were significantly lower than that in 2005 in a previous study. Effluents from the two WWTPs were found to be the major sources of AP and BPA in SSB. Among the three bays, the distributions of AP and BPA were most influenced by the riverine outflow, domestic wastewater discharge, and industrial activities in port region. Meanwhile, ocean currents and tidal activities were also significantly influenced their distributions.

Key words: AP; BPA; endocrine disrupting chemicals(EDCs); Shandong Peninsula

烷基酚(AP)是烷基酚聚氧乙烯醚(APnEO)的合成原料,也是APnEO在环境中主要的降解产物。APnEO作为全球第二大非离子表面活性剂,主要用于洗涤剂、乳化剂等[1],2009年全球年产量估计为70万t[2],其中约80%为壬基酚聚氧乙烯醚(NPnEO),20%为辛基酚聚氧乙烯醚(OPnEO)[3]。双酚A(BPA)是重要的化工原料,主要用于生产聚碳酸酯、环氧树脂等高分子材料[4],2009年全球年产量超过500万t[5],在日常生活中广泛用于罐

收稿日期: 2011-01-09, **修订日期**: 2011-03-20

基金项目: 山东省科技发展计划项目(2007GG2QT06018); 中国科学院知识创新工程项目(KZCX2-YW-Q07-04)

作者简介: 黄卫国(1985-),男,广东阳江人,硕士研究生,主要研究方向为海洋化学, E-mail: wghuang08@163.com

通讯作者: 唐建辉, E-mail: jhtang@yic.ac.cn

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

头食品包装、饮料瓶、奶瓶等[4]。壬基酚(NP) 、辛基酚(OP) 、壬基酚单聚氧乙烯醚(NP_1EO) 、辛基酚单聚氧乙烯醚(OP_1EO) 、双酚 A(BPA) 都有毒性和雌激素效应,特别是 NP、OP 和 BPA 具有强的雌激素效应,被普遍认为是代表性的环境内分泌干扰物[1,4]。

烷基酚和双酚 A 在环境中的分布是探讨其地球化学行为及生态风险效应的基础,国内在这方面的研究大多集中于沉积物[6-8],水体研究相对较少且多集中于淡水环境[7,9-11],海洋环境中的研究报道不多。本文调查了位于山东半岛蓝色经济区南北三个海湾(烟台四十里湾和套子湾及青岛胶州湾) 表层海水以及附近主要入海河流河水中 NP、OP、NP_1EO、OP_1EO 及 BPA 的浓度分布情况,为进一步研究其地球化学行为及生态风险评估提供参考。

1　材料与方法

1.1　区域背景

山东半岛是我国第二大经济大省—山东省的核心经济区。调查的四十里湾和套子湾是烟台市两个临近的海湾,中间被芝罘岛分隔。套子湾沿岸为烟台经济开发区,有夹河在此入海; 四十里湾沿岸为烟台主城区,分布有主要港口码头,为烟台重要水产养殖场所,有辛安河在此东部入海。胶州湾是山东半岛南部一个半封闭海湾,有大沽河、海泊河、墨水河等河流在此入海,并通过一个 3 km 宽的湾口与黄海相通,湾口东、西两边分别为青岛主城区和黄岛经济开发区。

1.2　样品采集

2010 年 4 月,用不锈钢采水器在四十里湾、套子湾及胶州湾共 55 个站点及胶州湾六条河流 8 个站位采集表层水样,2010 年 11 月在烟台采集夹河与辛安河河水以及两个污水处理厂出厂水样品共 4 个(站位设置如图 1 所示) 。水样保存于 1 L 棕色玻璃瓶中。采样前,玻璃瓶先后用浓硫酸/重铬酸钾洗液、自来水和去离子水清洗。采样时,用水样涮洗采样瓶三次。样品采集后马上加入硫酸酸化至 pH = 2.0 左右,样品运回实验室后,立即经 GF/F 玻璃纤维膜(Whatman) 过滤,再用 SPE 小柱萃取水样中的目标物,水样一周内处理分析完毕。

1.3　实验材料

标样 4-t-NP、4-t-OP、4-t-NP_1EO、4-t-OP_1EO、BPA、回收率指示物 4-n-NP、硅甲基衍生化试剂 MSTFA 及内标菲-D10 均购自 Sigma-Aldrich。SPE 柱(ENVI-CHROM P) 购自 Supelco,丙酮、正己烷、二氯甲烷均为分析纯,购自科密欧,使用之前经玻璃仪器重蒸。所有玻璃仪器使用前在 450℃灼烧 4 h。

1.4　样品预处理

过滤后的水样加入 100 ng 回收率指示物,摇匀后进行固相萃取,SPE 柱先用丙酮活化(6 mL × 3) ,再用 pH = 2 的超纯水淋洗(4 mL × 3) ,水样以不超过 8 mL/min 流经

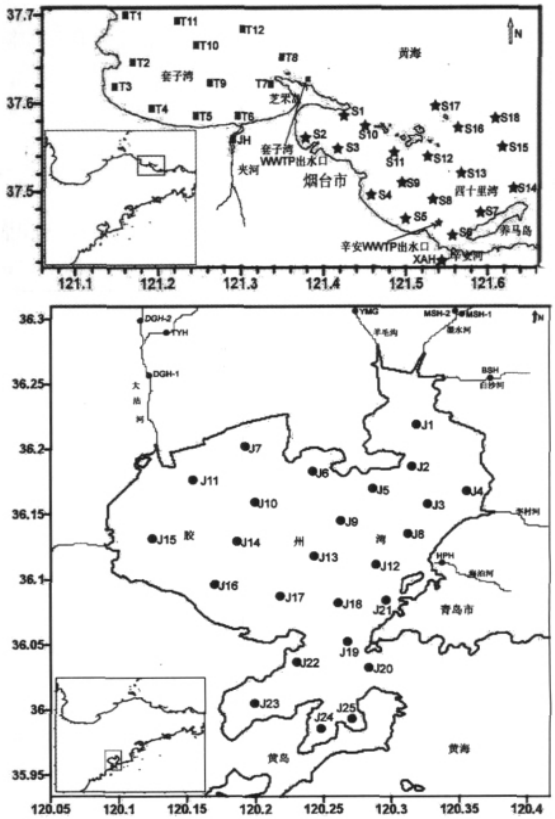

图 1　研究区域及采样站位

Fig. 1 Study area and sampling stations

SPE 柱,萃取完成后用 6 mL pH = 2 的超纯水淋洗,萃取前后称量装水样玻璃瓶重量,以此得到萃取体积。将 SPE 柱用离心机离心去水(3 000 r/min,2 min) ,用 12 mL 4∶1 V/V) 二氯甲烷: 正己烷洗脱,将洗脱液氮吹浓缩至干,用 150 μL 丙酮重溶,加入 100 ng 菲-D10 做内标后,加入 30 μL MSTFA 混合均匀使衍生化完全,最后加入 250 μL 正己烷,用 GC/MS 分析定量。

1.5　分析条件

分析仪器: Agilent 7890/5975C-GC/MS,毛细管柱为 DB5MS(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm) 。

升温程序: 80℃保持 1 min,然后 10℃/min 升温至 280℃保持 2 min; 不分流进样,进样体积 1 μL,进样口温度 250℃,AUX 280℃,采用 SIM 扫描。扫描离子 NP: 207、221、193、179, OP: 207、278、208, NP_1 EO: 251、265、279、307, OP_1 EO: 251、322、252, BPA: 357、358、372,菲-D10: 188。

1.6　质量保证与控制

向 1 L pH = 2 的超纯水中加入 NP、OP、NP_1EO、OP_1EO 和 BPA,含量分别为 250、50、250、50 和 50 ng,平行 3 个样,平均回收率分别为 77.9%、52.8%、82.2%、72.9% 和 88.0%,相对标准偏差为 6.0%、13.3%、6.4%、12.4% 和 10.2%。NP、OP、NP_1EO、OP_1EO 和 BPA 的仪器检测限(S/N = 3) 分别为 2.9、0.9、7.4、1.3 和 1.3 pg/μL,考虑到回收率和浓缩倍数,确定它们的方法检测限分别为 5.0、1.0、10.0、

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

1.5、1.0 ng/L。在样品分析过程中,每隔11个样品进行溶剂空白与过程空白以控制样品分析,整个实验流程和实际样品相同。每个分析样品都添加回收率指示物(4-n-NP),用于检测样品的预处理与分析及基质的影响。

2 结果与讨论

2.1 烷基酚类及BPA的浓度分布

2.1.1 四十里湾、套子湾和胶州湾中的浓度分布

表层海水中NP、OP、NP_1EO、OP_1EO和BPA的浓度分布分别见表1和图2。

表1 四十里湾、套子湾和胶州湾中AP、AP_1EO、BPA含量比较

Tab. 1 Concentrations of AP, AP_1EO and BPA in surface water of Sishili Bay, Taozi Bay and Jiaozhou Bay

研究区域	MDL	NP	OP	NP1EO	OP1EO	BPA
		5.0	1.0	10.0	1.5	1.0
四十里湾	最大值	75.6	3.2	82.5	3.7	36.4
	最小值	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL
	平均值	36.3	1.7	27.6	<MDL	12.9
	中值	48.5	1.9	26.2	<MDL	14.2
套子湾	最大值	72.2	2.1	14.6	<MDL	2.8
	最小值	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL
	平均值	28.5	1.2	<MDL	<MDL	1.3
	中值	28.3	1.2	<MDL	<MDL	1.3
胶州湾	最大值	212.9	21.7	187.7	12.6	36.6
	最小值	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL
	平均值	28.4	2.5	17.5	1.5	3.3
	中值	17.6	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL

注:浓度单位为ng/L,MDL为方法检测限,计算平均值时浓度低于检测限的站位取一半检测限值计算。

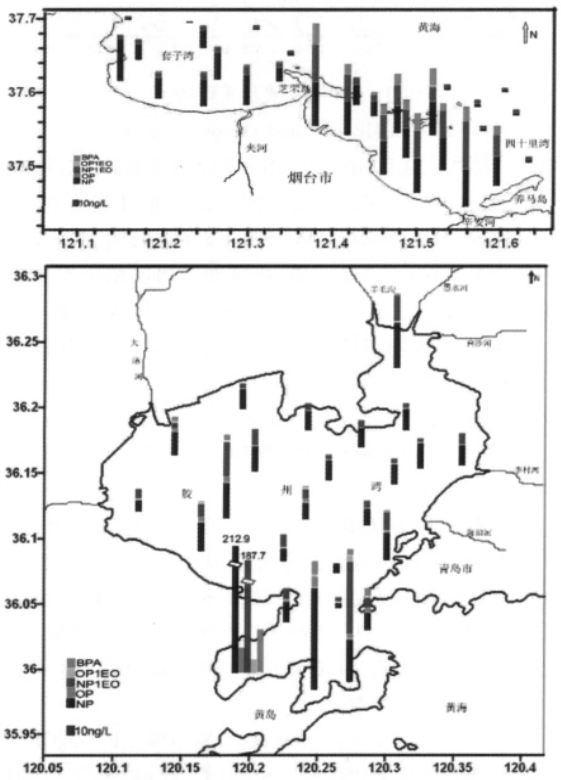

图2 四十里湾及套子湾、胶州湾表层水体中AP、AP_1EO和BPA的浓度分布

Fig. 2 Distributions of AP, AP_1EO and BPA in the surface seawater of Sishili Bay, Taozi Bay and Jiaozhou Bay

如表1和图2所示,NP、OP、NP_1EO、OP_1EO、BPA在四十里湾18个站位中的浓度分别为<MDL-75.6、<MDL-3.2、<MDL-82.5、<MDL-3.7、<MDL-36.4 ng/L,在套子湾12个站位中则分别为<MDL-72.2、<MDL-2.1、<MDL-14.6、<MDL、<MDL-2.8 ng/L,在胶州湾25个站位中的浓度分别为<MDL-212.9、<MDL-21.7、<MDL-187.7、<MDL-12.6、<MDL-36.6 ng/L。尽管胶州湾中污染物的最高浓度远高于四十里湾及套子湾,但根据平均值和中值,总体上看,胶州湾中烷基酚类和双酚A的含量水平较四十里湾低,但高于套子湾。在四十里湾和套子湾这两个半开放的海湾中,烷基酚类和双酚A浓度呈现近岸高、离岸低的趋势。四十里湾中的AP_1EO和BPA明显高于临近的套子湾。胶州湾则在河口、港口区存在浓度高值及湾口呈现浓度低值的特征。

三个海湾中,四十里湾、胶州湾和套子湾的烷基酚类和双酚A的含量水平依次降低。其中原因可能有:一,尽管胶州湾的相关河流中污染物浓度较高,但采样为4月份(枯水期),河流基本处于断流状态,进入各湾的河水较少甚至没有,由河水带入海湾的污染物总量较少。而四十里湾受套子湾和辛安河两个污水处理厂的影响,入海污染物的总量较大;二,胶州湾东岸有一部分虽为城市居住区,但主要居住区位于胶州湾东部的黄海沿岸,这里的生活污水可能直接排入到黄海,生活污水带入的污染物较四十里湾少;三,胶州湾经过多年的综合治理,由各排污口入海污染物总量明显降低。2009年青岛颁布通过《青岛市海洋环境保护规定》,该规定禁止向胶州湾排放工业废水和生活污水,禁止新建或扩建严重污染海洋环

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

境的工业项目等。这一点也由我们在 2010 年 4 月检测的 NP 浓度(均值 28.4 ng/L) 比 Fu 等人于 2005 年 4 月检测的浓度(均值 45.7 ng/L) [12] 低而佐证。

2.1.2　各湾入海河流及 WWTPs 中污染物的浓度分布

四十里湾、套子湾和胶州湾入海河流中 NP、OP、NP_1EO、OP_1EO 和 BPA 的浓度分布见表 2。

表 2　四十里湾、套子湾及胶州湾入海河流及烟台污水处理厂出水中 AP、AP_1EO 和 BPA 的浓度分布

Tab. 2 Concentrations of AP, AP_1EO and BPA in the adjacent rivers around Sishili Bay, Taozi Bay and Jiaozhou Bay and WWTPs in Yantai

采样站位	NP	OP	AP	NP1EO	OP1EO	AP1EO	BPA
辛安河	120.4	2.4	122.8	207.9	23.8	231.7	195.8
夹河	295.9	9.7	305.6	338.7	13.0	351.7	119.9
套子湾 WWTP	662.1	10.5	672.6	1 094.8	35.9	1 130.7	195.9
辛安河 WWTP	366.2	6.3	372.5	407.7	43.4	451.1	29.6
海泊河	1 946.1	73.5	2 019.6	1 451.0	95.4	1 546.4	1 772.4
白沙河	494.9	20.7	515.6	136.2	23.8	160	311.5
桃源河	311.0	3.4	314.4	251.2	10.6	261.8	129.5
大沽河 -1	385.5	47.0	432.5	543.4	42.2	585.6	408.3
大沽河 -2	138.8	2.0	140.8	< MDL	13.8	13.8	25.4
羊毛沟	293.4	2.1	295.5	409.6	27.3	436.9	41.3
墨水河 -1	1 854.3	53.6	1 907.9	4 261.5	92.4	4 353.9	617.5
墨水河 -2	469.6	9.8	479.4	672.2	19.1	691.3	76.7

注: 以上浓度单位为 ng/L,MDL 为方法检测限,AP 为 ∑(NP + OP) ,AP_1EO 为 ∑(NP_1EO + OP_1EO) 。

如表 2 所示,除 NP_1EO 在大沽河-2 低于检测限之外,NP、OP、NP_1EO、OP_1EO 和 BPA 在各河流及污水处理厂出水均检出。从表中看出,胶州湾入海河流中的污染物浓度普遍高于四十里湾及套子湾。在胶州湾六条河流中,海泊河和墨水河为污染最严重的两条河流,其 NP、OP、NP_1EO、OP_1EO 和 BPA 浓度分别达到了 1 946.1、73.5、1 451.0、95.4、1 772.4 ng/L 和 1 854.3、53.6、4 261.5、92.4、617.5 ng/L,甚至高过了烟台市污水处理厂出水中的浓度。

2.2　影响烷基酚类及双酚 A 浓度分布的因素

2.2.1　四十里湾和套子湾中烷基酚和双酚 A 影响因素

在四十里湾,烟台港 AP(NP + OP) 浓度最高(S2, 78.3 ng/L) ; 辛安河河口 AP_1EO (NP_1EO + OP_1EO) 的浓度最高(S6,82.5 ng/L) ; BPA 在 S12 站位浓度最高为36.4 ng/L。套子湾各站位中,AP 最高浓度出现在八角港(T3, 72.2 ng/L) ; AP_1EO在夹河河口(T6,14.6 ng/L) ; BPA 在 T7,为 2.8 ng/L。入海河流的河口站位中的 NP、OP、NP_1EO、OP_1EO 和 BPA 浓度基本高于相应海湾中的最高值。而辛安河和夹河河水中的烷基酚浓度也明显高出近海,因此可以推断出河流为该区域污染物的一个重要输入源。港口出现浓度高值的一个原因也可能与停泊在港口包括客轮、渔船在内的轮船排放生活污水有关。烟台套子湾污水处理厂日处理包括开放区的工业废水和城区生活污水约为 23 万 m^3,辛安河污水处理厂的日处理量约为 6 万 m^3。这两个污水处理厂的出水都排放入海,结合其出厂水中高浓度的烷基酚(套子湾 WWTP: AP, 672.6 ng/L; 辛安河 WWTP: AP, 372.5 ng/L) ,可以得出污水处理厂是烟台近海烷基酚的主要来源。

另外,四十里湾中 NP_1EO 及 BPA 的浓度明显高于临近的套子湾,可能与输入总量及稀释效应有关。虽然烟台开发区位于套子湾顶,但开发区的生活污水和工业污水都通过排污管道收集到套子湾污水处理厂进行处理,很少直接通过河流排入套子湾,而四十里湾沿岸为主要居民区,情况复杂,生活污水除通过排污系统到污水处理厂进行处理外,还有部分可能直接排入湾内,并且四十里湾受套子湾和辛安河污水处理厂出水的影响,因而污染物的入海总量比套子湾大。另外,由于该区域洋流为从西北流向东南[13] ,四十里湾刚好被芝罘岛及湾外几个海岛阻挡,形成一个相对封闭的系统,使得四十里湾受洋流和潮汐的影响小于套子湾,海水交换速度明显慢于套子湾,污染物的稀释效果差于套子湾,最终造成四十里湾中 NP_1EO 和 BPA 明显高于套子湾。

2.2.2　胶州湾中烷基酚和双酚 A 影响因素

胶州湾中各化合物最高浓度均出现在黄岛新港区(J23) ,其次为位于湾的西南区域(J24 和 J25) 。该区域出现污染物浓度最高值,可能与该区域的地形和临岸工业区有关。该区域海湾呈舌状,J23 位于舌尖处,海水交换差,污染物稀释效果也差,同时该区域临岸为黄岛工业区,临岸有造船厂、修船厂和炼油厂等可能大量使用 AP-nEO 表面活性剂的企业,大量含 APnEO 表面活性剂的使用可能增加该区域污染物的输入量,致使该区域出现污染物高值。

胶州湾西北区域(J11、J14 和 J16) 为大沽河河口区,浓度较高。大沽河为输入胶州湾径流量最大的河流,大沽河下游(大沽河-1) NP、OP、NP_1EO、OP_1EO 和 BPA 浓度分别为 385.5、47.0、543.4、42.2 和 408.3 ng/L。大沽河支流桃源河中的 NP、NP_1EO 和 BPA 浓度达到 311.0、251.2和 129.5 ng/L,该浓度值与大沽河下游较接近而且

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

明显高于另一支流(大沽河-2)。这说明桃源河是大沽河中NP、NP_1EO、BPA的一个主要输入源,但桃源河和大沽河的另一支流的OP、OP_1EO与大沽河下游相比浓度均较低,这说明该上下游之间河段有OP、OP_1EO输入源,可能与附近的工业排放有关,具体原因有待进一步的深入研究。

胶州湾东北区域(J1)为白沙河、墨水河和羊毛沟入海河口区,这些河流中的污染物浓度均较大,特别是其中墨水河,其NP、OP、NP_1EO、OP_1EO和BPA浓度分别高达1 854.3、53.6、4 261.5、92.4和617.5 ng/L。同时,该区域深入陆地,海水交换也非常差,海水稀释效果差于湾内其它地方,致使该区域污染物浓度高。

另外,位于湾口处的站位如J17、J18和J19,在整个胶州湾中烷基酚处于最低水平,为10 ng/L左右。这可能与该区域是胶州湾中洋流最复杂、余流强度最大有关[14]。该区域海水交换速度快,最大能达到13.2 cm/s,污染物稀释迅速,致使NP、OP、NP_1EO、OP_1EO和BPA的浓度都较低。但该区域附近的站位J20污染物浓度比较高,NP、OP和BPA分别达到14.1、3.7和17.8 ng/L,可能与该站位靠近附近的团岛污水处理厂有关。

2.3 AP特征及生态风险

四十里湾、套子湾和胶州湾中AP含量分别为<MDL-78.3、<MDL-72.2和<MDL-234.7 ng/L,其中OP的检出率分别为67%、58%和44%。在可检测到OP的站点中,OP/AP的百分比除胶州湾的J20外,均小于20%,其中小于10%的站点占大多数;在河流样品中,OP/AP的百分比都小于10%。这与全球APnEO年产量中NPnEO占约80%、OPnEO占20%的数据偏差较大[1,3],这表明本研究的区域所用的APnEO主要为NPnEO,与珠江三角洲、渤海湾相关研究类似[11,15]。

目前关于烷基酚和双酚A的生物毒理性研究比较集中于壬基酚,辛基酚和双酚A的毒理学研究相对比较缺乏。本文研究的山东半岛三个海湾中,壬基酚的浓度在大多数站位是处于几十ng/L的水平,虽然没有达到虹鳟鱼性反转最低浓度1 000 ng/L[16],但连接海湾的海泊河和墨水河中壬基酚浓度达到1 946 ng/L和1 854 ng/L,同时海湾中多数站位比较接近甚至超过(如J23)牡蛎(*C. gigas*)内分泌干扰作用的最低浓度100 ng/L[17],若考虑到辛基酚和双酚A等可能的联合雌激素效应作用,对该区域的生物危害更大,因此该区域潜在的生态风险不容忽视。

2.4 与国内其他海域比较

我国水体环境中的烷基酚、双酚A研究比较集中于河流、湖泊、水库等淡水环境,海洋环境中的研究报导还不多。本研究涉及的的三个海湾中,NP基本处于几十ng/L的水平,最高达212.9 ng/L;OP基本为ng/L水平,最高为21.7 ng/L;BPA也为ng/L水平,最高是36.6 ng/L。同国内其它海洋环境比较,NP浓度稍低于夏季的渤海湾(33~132 ng/L)[15]和夏季的长江口(14.1~173.9 ng/L)[18]、低于冬季的北黄海辽宁近岸(15.1~762.7 ng/L)[19]和旱季的深圳近海沿岸(53.1~1 776.8 ng/L)[20],但高于洪季的伶仃洋(nd~39 ng/L)[21];OP浓度稍低于夏季的渤海湾(nd~14 ng/L)[15],高于洪季的伶仃洋(nd~9 ng/L)[21];BPA浓度远低于夏季的珠江口(1 170~3 920 ng/L)[22]。本研究的河流中,NP基本处于几百ng/L的水平,最高达1 946.1 ng/L;OP基本为几十ng/L水平,最高为73.5 ng/L;BPA为几百ng/L水平,最高是1 772.4 ng/L,同国内其他河流比较,NP浓度低于夏季的嘉陵江、长江重庆段(1 550~6 850 ng/L)[9]和夏季的黄河兰州段(240~2 100 ng/L)[23],与夏季的海河相当(160~429 ng/L)[15],但高于洪季的珠三角水系(<20~129.8 ng/L)[11]和春季黄河入海口(15.7~148.6 ng/L)[24];OP浓度与夏季海河相当(18~56 ng/L),高于洪季的珠三角水系(<2~2.9 ng/L);BPA浓度低于夏季珠江横门水道(1 070~1 730 ng/L)[22],与夏季的海河相当(19.1~8 300ng/L)[10]。

Fu等[12]在2005年1月、4月和7月检测分析了胶州湾内12个站位表层水和沉积物中烷基酚浓度的季节变化。本研究中胶州站位分布与Fu等人布设的站位基本一致,覆盖了胶州湾的大部分海域。利用SPSS18.0软件,对胶州湾2005年4月12个站位与2010年4月份21个站位表层水样中NP的浓度进行方差分析(ANOVA),结果表明2010年的NP浓度显著低于2005年($P<0.001$)。这也一定程度上反应了青岛市近几年对胶州湾污染综合治理措施的效果明显。

不同的区域有不同的来源和特征,即使在同一区域,不同时间污染物的浓度也差异很大。不同研究的采样时间不一致,研究结果很难直接比较。本文的比较研究只反映烷基酚及双酚A在不同区域的浓度范围,同时为本研究区域中的污染物浓度水平提供参考。总体来看,本研究区域的烷基酚及双酚A污染状况比起国内其他相同环境,处于中等水平。

3 结 论

(1) 山东半岛南北区域使用的APnEO主要为NPnEO,该区域的烷基酚和双酚A除通过河流进入海洋环境外,港口也是一个明显的输入源。在烟台四十里湾中,污水处理厂的出水是其主要的来源。污染物的入海总量和洋流、潮汐导致的海水稀释效果是影响烷基酚类和双酚A在该近海环境中分布的重要因素。

(2) 本研究中四十里湾的AP_1EO和BPA明显高于套子湾,原因可能与该区域的排放总量及海洋洋流影响有关。

(3) 本研究中胶州湾的烷基酚和双酚A呈港口、河口浓度高值,湾口浓度低值,原因可能与附近工业及河流等输入,同时也与该区域海水交换速度有关。对于2005年,

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

胶州湾中的 AP_1EO 和 BPA 浓度明显降低,说明该区域的海洋环境综合治理措施取得了明显效果。

(4) 研究区域中近海环境 NP 浓度为 < MDL ~ 212.9 ng/L,OP 为 < MDL ~ 21.7 ng/L,NP_1EO 为 < MDL ~ 187.7 ng/L,OP_1EO 为 < MDL ~ 12.6 ng/L,BPA 为 < MDL ~ 36.6 ng/L; 相关河流 NP 浓度为 120.4 ~ 1 946.1 ng/L,OP 为 2.0 ~ 73.5 ng/L,NP_1EO 为 < MDL ~ 4 261.5 ng/L,OP_1EO 为 10.6 ~ 95.4 ng/L,BPA 为 25.4 ~ 1 772.4 ng/L,相对于国内其它区域,烷基酚类污染物总体处于中等水平,个别站位存在较高的生态风险。

参考文献:

[1] YING G G, WILLIAMS B, KOOKANA R. Environmental fate of alkylphenols and alkylphenol ethoxylates-a review [J]. Environment International, 2002, 28(3): 215-226.

[2] EGANHOUSE R P, PONTOLILLO J, GAINES R B, et al. Isomer-Specific determination of 4-nonylphenols using comprehensive two-Dimensional Gas Chromatography/Time-of-Flight Mass Spectrometry [J]. Environmental Science & Technology, 2009, 43(24): 9306-9313.

[3] ISOBE T, NISHIYAMA H, NAKASHIMA A, et al. Distribution and behavior of nonylphenol, octylphenol, and nonylphenol monoethoxylate in Tokyo metropolitan area: Their association with aquatic particles and sedimentary distributions [J]. Environmental Science & Technology, 2001, 35(6): 1041-1049.

[4] SUZUKI T, NAKAGAWA Y, TAKANO I, et al. Environmental fate of bisphenol-a and its biological metabolites in river water and their xeno-estrogenic activity [J]. Environmental Science & Technology, 2004, 38(8): 2389-2396.

[5] 钱伯章. 双酚 A 的国内市场分析 [J]. 上海化工, 2010, 35(4): 35-37.

[6] CHEN B, MAI B X, DUAN J C, et al. Concentrations of alkylphenols in sediments from the Pearl River Estuary and South China Sea, South China [J]. Marine Pollution Bulletin, 2005, 50(9): 993-997.

[7] XU J, WANG P, GUO W, et al. Seasonal and spatial distribution of nonylphenol in Lanzhou Reach of Yellow River in China [J]. Chemosphere, 2006, 65(9): 1445-1451.

[8] ZHANG X, LI Q, LI G, et al. Levels of estrogenic compounds in Xiamen Bay sediment, China [J]. Marine Pollution Bulletin, 2009, 58(8): 1210-1216.

[9] 邵 兵, 胡建英, 杨 敏. 重庆流域嘉陵江和长江水环境中壬基酚污染状况调查 [J]. 环境科学学报, 2002, 22(1): 12-16.

[10] JIN X L, 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.

[11] 段菁春, 陈 兵, 麦碧娴, 等. 洪季珠江三角洲水系烷基酚污染状况研究 [J]. 环境科学, 2004, 25(3): 48-52.

[12] FU M, LI Z, GAO H. Distribution characteristics of nonylphenol in Jiaozhou Bay of Qingdao and its adjacent rivers [J]. Chemosphere, 2007, 69(7): 1009-1016.

[13] LIANG S, NAKATSUJI K, SUN Z, et al. Residual circulation system and its driving mechanism the Bohai Sea [R]. Hangzhou: International Conference on Estuaries and Coasts, 2003: 888-902,

[14] 王玉海. 胶州湾潮致余环流与水道-沙脊演化 [J]. 水道港口, 2010, 31(5): 370-372.

[15] 沈 钢, 张祖麟, 余 刚, 等. 夏季海河与渤海湾中壬基酚和辛基酚污染的状况 [J]. 中国环境科学, 2005, 25(6): 733-736.

[16] JOBLING S, SUMPTER J P. Detergent components in sewage effluent are weakly oestrogenic to fish: An in vitro study using rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) hepatocytes [J]. Aquatic Toxicology, 1993, 27(3-4): 361-372.

[17] E NICE H, THORNDYKE M C, MORRITT D, et al. Development of crassostrea gigas larvae is affected by 4-nonylphenol [J]. Marine Pollution Bulletin, 2000, 40(6): 491-496.

[18] 傅明珠, 李正炎, 王 波. 夏季长江口及其临近海域不同环境介质中壬基酚的分布特征 [J]. 海洋环境科学, 2008, 27(6): 561-565.

[19] 刘文萍, 石晓勇, 王晓波, 等. 北黄海辽宁近岸水环境中壬基酚污染状况调查及生态风险评估 [J]. 海洋环境科学, 2009, 28(6): 664-667.

[20] LIU Y, GUAN Y, TAM N, et al. Influence of rainfall and basic water quality parameters on the distribution of endocrine-disrupting chemicals in coastal area [J]. Water, Air, &Soil Pollution, 2010, 209(1): 333-343.

[21] 陈 兵, 麦碧娴, 杨清书, 等. 伶仃洋水和沉积物中烷基酚的分布特征 [J]. 华南理工大学学报: 自然科学版, 2006, 34(5): 11-14.

[22] 董 军, 李向丽, 梁锐杰. 珠江口地区水体中双酚 A 污染及其与环境因子的关系 [J]. 生态与农村环境学报, 2009, 25(2): 94-97.

[23] 侯绍刚, 徐 建, 汪 磊, 等. 黄河 (兰州段) 水环境中壬基酚及壬基酚聚氧乙烯醚污染的初步研究 [J]. 环境化学, 2005, 24(3): 251-254.

[24] 孙培艳, 李正炎, 王鑫平, 等. 黄河入海口壬基酚污染分布特征 [J]. 海岸工程, 2007, 26(3): 17-22.

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net