

养殖水域悬浮沉积物对几种酚类环境激素污染物的吸附行为

程军蕊, 高 鹏, 戴慧雪, 杨妍丽

(宁波大学 建筑工程与环境学院, 浙江 宁波 315211)

摘要: 采用高效液相色谱法研究了宁波市象山港某养殖场悬浮沉积物对壬基酚、辛基酚及双酚 A 3 种酚类环境激素的吸附行为。结果表明: 壬基酚、辛基酚及双酚 A 在悬浮沉积物上的吸附是一个复合动力学过程, 吸附量具有波动特征; 吸附等温线可用 Henry 线性分配模型及 Freundlich 模型进行数学描述; 沉积物对 3 种酚类环境激素的平衡吸附量大小为壬基酚>辛基酚>双酚 A; 有机质含量影响壬基酚、辛基酚及双酚 A 在沉积物中的吸附行为, 3 种沉积物的平衡吸附量大小表现为加腐殖酸沉积物>沉积物原样>去除有机质的沉积物; 酚类环境激素在沉积物中的浓度积累增大了养殖水域底栖生物的接触风险。

关键词: 养殖水域; 悬浮沉积物; 酚类环境激素; 吸附行为

中图分类号: X131.3

文献标志码: A

文章编号: 1001-5132 (2013) 02-0089-05

酚类化合物中的壬基酚(NP)、辛基酚(OP)和双酚 A(BPA)可引起生物体的“雌性效应”和畸变^[1-3], 是典型的环境激素污染物。环境中壬基酚和辛基酚主要来源于烷基酚聚氧乙烯醚(APEOs)的降解作用^[4], APEOs 广泛用于家用洗涤剂、农药制剂以及其他领域^[5]。双酚 A 是合成聚碳酸酯、环氧树脂及聚砜等的重要原料^[6]。随着石油化工、纺织印染、塑料、医药等行业的迅猛发展, 上述几种环境激素广泛分布于水体^[7-9]、土壤^[8]、底泥沉积物^[10]、污水处理厂出水^[11]及生物体^[12]中。养殖水域悬浮沉积物因富含腐殖质和粘土矿物而具有较强的吸附特性, 影响环境激素在水域多介质环境中迁移、转化、生物富集等过程。由于这几种典型酚类环境激素污染物具有疏水性、脂溶性及可降解性差等特点, 痕量浓度的污染物可通过食物链经生物富集达到较高的浓度水平, 给水产养殖带来一定的生态风险^[13]。因此, 研究悬浮沉积物对环境激素的吸附行为, 确定其最大吸附容量及吸附经验常数, 可为建立风险预警模型, 正确评估酚类环境激素对健康的危害, 制定合理有效的防治方案提供理论依据。

象山港是宁波市重要水产养殖分布区, 陆源

排污及网箱养殖是象山港水体及沉积物受污染的主要原因。笔者以宁波市象山港某养殖场悬浮沉积物为吸附剂, 对壬基酚、辛基酚、双酚 A 等几种典型酚类环境激素污染物的吸附行为及有机质含量的影响等内容进行了研究。

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 试剂与仪器

试剂: 甲醇、乙腈、甲基叔丁基醚(美国 Tedia 公司)均为 HPLC 级试剂; 超纯水, 标准品 4-n-NP(100.0%)、4-t-OP(99.5%)、BPA(98.5%)均购自德国 Dr. Ehrenstorfer 公司; 其他试剂均为分析纯。

仪器: Dionex P680 高效液相色谱仪, 包括四元泵、在线真空脱气泵、紫外检测器、柱温箱和自动化进样器(美国 Dionex 公司); 氮吹仪(HN132, 海能公司); 超声波萃取仪(Kudos-SK 2200H); 固相萃取装置(Mediawax-12); 玻璃纤维滤膜(0.45 μm); Milli-Q 纯水系统(法国 Millipore 公司)。

1.1.2 悬浮沉积物

悬浮沉积物于 2011 年 6 月采自宁波市象山港

某养殖场, 养殖场泥沙浓度最高达 $0.1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 用无扰动采泥器采集沉积物样品, 装于棕色玻璃瓶中, 运回实验室。取表层 2 cm 的沉积物, 经风干、玻棒压散、过 20 目筛网, 于 4°C 条件下保存备用。悬浮沉积物理化性质见表 1。

表 1 沉积物理化性质

pH	阳离子交换量/ ($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$)	粘粒/ %	粉粒/ %	砂粒/ %	铁氧化物/ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)
8.21	11.5	60	23	12	16.96
锰氧化物/ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	铝氧化物/ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	TOC/ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	TP/ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	TN/ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	
0.48	0.30	39.40	0.42	0.92	

1.2 实验方法

1.2.1 吸附动力学实验

于锥形瓶中加入 2.0 g 风干的悬浮沉积物样品, 经湿热灭菌处理。取一定体积的壬基酚、辛基酚、双酚 A 标准贮备液配制浓度为 $20 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的混合吸附溶液, 滴加几滴叠氮化钠溶液以抑制微生物分解, 吸附液经超声混合均匀后取 100 mL 加入锥形瓶中, 盖塞密封后在 25°C 条件下避光振荡。设定吸附时间为 0、0.1、0.3、0.5、1.0、2.0、4.0、8.0、12.0、16.0、20.0、24.0、48.0 h, 定时取悬浊液离心分离, 取上清液 1.0 mL 经活化的固相萃取柱净化, 用 5 mL 甲基叔丁基醚分两步洗脱并收集洗脱液, 洗脱液用氮气吹干后, 用乙腈定容至 1.0 mL, 过 $0.22 \mu\text{m}$ 滤膜, 上机测定吸附溶液中各污染物的浓度。同时设置不加悬浮沉积物的空白对照实验, 每组吸附实验各设 2 个平行实验。根据(1)式计算吸附量:

$$q_t = (C_0 - C_t)V/W, \quad (1)$$

式中, q_t 为 t 时刻吸附剂上的吸附质的浓度, C_0 为水相中吸附质的初始浓度, C_t 为水相中的吸附质浓度, V 为水相体积, W 为吸附剂的量。

1.2.2 吸附平衡实验

于 5 只锥形瓶中分别加入 2.0 g 风干的悬浮沉积物, 经湿热灭菌处理。配制浓度分别为 5、10、15、20、 $25 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的壬基酚、辛基酚和双酚 A 混合吸附溶液, 各取 100 mL 分别加入锥形瓶中, 盖塞密封后在 25°C 条件下避光振荡 24 h, 待吸附完全后, 取吸附溶液离心分离, 分别测定上清液和沉积物中各污染物的浓度。同时设置不添加沉积物

的空白对照实验, 每组吸附实验各设 2 个平行实验。吸附量计算方法同 1.2.1。

1.2.3 有机质对平衡吸附容量的影响

取一定量悬浮沉积物原样于烧杯中水浴加热, 向烧杯中滴加浓 H_2O_2 使之与悬浮沉积物中的有机质进行反应, 加热蒸去水分, 再继续滴加蒸干, 反复处理 2 d 后低温烘干, 制得去除有机质的悬浮沉积物。向悬浮沉积物原样中加入腐殖酸, 添加量为 $30 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 混合均匀制得添加有机质的悬浮沉积物。于 3 组锥形瓶中分别加入原悬浮沉积物、去有机质的悬浮沉积物、添加腐殖酸的悬浮沉积物各 2.0 g, 分别加入浓度为 5、10、15、20、 $25 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的壬基酚、辛基酚、双酚 A 混合吸附溶液进行吸附实验, 测定吸附平衡时吸附液和沉积物中 3 种物质的浓度, 考察沉积物中有机质对平衡吸附容量的影响。实验条件、沉积物及吸附液的处理方法、吸附量的计算方法同 1.2.1。

1.2.4 目标污染物的检测方法

壬基酚、辛基酚、双酚 A 的浓度检测用 P680 高效液相色谱仪测定, 液相色谱柱为 Phenomenex Luna C18 柱($250 \text{ mm} \times 4.60 \text{ mm i.d.}$, $5 \mu\text{m}$, 100 Å); 流动相为 $V(\text{乙腈}):V(\text{水}) = 80:20$; 流速为 $1.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$; 柱温为 25°C ; 检测波长为 230 nm; 进样量 $50 \mu\text{L}$ 。采用保留时间定性, 外标法定量, 检测方法对 NP 的最低定量限为 $0.2 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$, OP 为 $0.2 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$, BPA 为 $0.04 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$, 方法线性范围较宽。

2 结果与讨论

2.1 沉积物对酚类环境激素的吸附动力学过程

实验所用壬基酚及辛基酚吸附液用甲醇助溶, 悬浮沉积物对壬基酚、辛基酚及双酚 A 的吸附动力学曲线见图 1 所示。

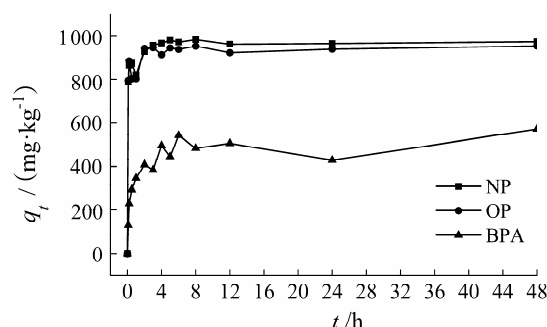


图 1 悬浮沉积物对 NP、OP 及 BPA 的吸附曲线

根据实验结果, 吸附 10 min 时, 吸附液中 NP 和 OP 已分别降至原浓度的 21.6% 和 20.6%, 去除率达 88% 以上, BPA 降至原浓度的 85%。吸附 4 h 时, NP 和 OP 分别降为原浓度的 3% 和 5.7%, BPA 为 50.3%, 为吸附速率较快的阶段; 4 h 以后, 吸附液浓度变化较慢, 8 h 以后吸附达到平衡。悬浮沉积物对 NP 和 OP 的吸附速率大于对 BPA 的吸附速度。为进一步了解吸附过程, 采用假一级动力学模型对吸附实验数据进行拟合。具体公式为:

$$\ln q_e - \ln(q_e - q_t) = Kt,$$

式中: q_e 表示吸附达平衡时吸附剂上吸附质的浓度, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; K 为假一级吸附速率常数, h^{-1} ; t 为时间, h 。

吸附速率数模拟结果见表 2。悬浮沉积物对 NP、OP 及 BPA 的吸附量用一级反应速率方程进行模拟, 表现为吸附速率相关系数较低, 说明污染物在悬浮颗粒物上的吸附是一个复合的动力学过程, 这与悬浮固相介质中颗粒的次级结构有关, 污染物在水相和团聚体间的吸附过程不仅包括水与团聚体内小孔隙壁间的物质交换, 且包括污染物在团聚体小孔隙静水中的扩散过程。所以在吸附实验的前 8 h, 由于水溶液中污染物迅速扩散到悬浮沉积物颗粒的小孔隙中, 而导致溶液中 NP、OP 和 BPA 的浓度降低。随着时间的延续, 孔隙中的污染物又扩散到水溶液中导致吸附液中污染物的浓度升高, 因此表现出实验过程吸附量有波动特征。

表 2 悬浮沉积物对 NP、OP 及 BPA 的假一级动力学模型吸附速度常数

参数	$K/(\text{h}^{-1})$	R^2	$q_e/(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$
NP	0.72	0.887	974.5
OP	0.61	0.720	953.8
BPA	0.27	0.720	571.3

2.2 沉积物对酚类环境激素的吸附等温线

25 °C 条件下悬浮沉积物对 NP、OP 及 BPA 吸附平衡曲线见图 2。由实验结果可知, 悬浮沉积物对 3 种物质的平衡吸附量(q_e)随着吸附平衡浓度(C_e)

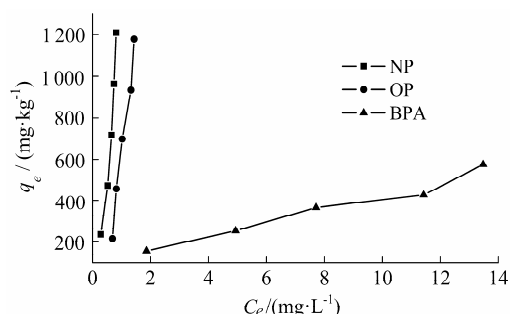


图 2 悬浮沉积物对 NP、OP 及 BPA 的吸附等温线

的增大而增大。将实验数据用 Henry 线性分配模型、Freundlich 模型进行拟合, 拟合结果见表 3。从表 3 可以看出, 悬浮沉积物对 3 种酚类环境激素的吸附等温线均可以用 Henry 线性分配模型以及 Freundlich 吸附模型进行数学描述。悬浮沉积物对 NP、OP 和 BPA 的吸附容量为 $\text{NP} > \text{OP} > \text{BPA}$, BPA 在悬浮颗粒物表面的吸附量较小, NP 及 OP 的吸附量较大。这与吸附质的性质、浓度、颗粒物的物质组成及粒度分布等因素有关。NP 的辛醇-水分配系数为 4.48, OP 为 4.12, BPA 为 3.4^[14-15]。对于同类物质, 辛醇-水分配系数越大, 在水中的溶解度越低, 越容易被沉积物所吸附, 在吸附过程中吸附质与悬浮颗粒物间可能同时存在着各种作用力, 如范德华力、氢键力、偶极间力、疏水键力、配位基交换和化学键等, 其吸附机理实际上非常复杂。

2.3 有机质含量的影响实验

悬浮沉积物中的有机质以腐殖质为主, 腐殖质在结构上的显著特点是含有大量苯环、羟基、醇基及酚基, 与环境中的有机物之间的作用包括吸附效应及溶解效应。以原悬浮沉积物、去除有机质的悬浮沉积物及添加有机质的悬浮沉积物为吸附剂, 进行吸附平衡实验, 吸附等温线见图 3~图 5。

实验结果表明, 3 种酚类环境激素在 3 种悬浮沉积物上的吸附行为有较明显的差异。相比原悬浮沉积物, 去除有机质后, 沉积物对 3 种环境激素的平衡吸附量有所下降, 在实验浓度范围内, NP 大

表 3 悬浮沉积物对 NP、OP 及 BPA 的等温吸附模型

吸附质	Henry 线性分配模型		Freundlich 模型	
	模型方程	相关系数 R^2	模型方程	相关系数 R^2
NP	$q_e = 1775.4C_e - 351.1$	0.934	$\lg q_e = -2.04 + 0.64 \lg C_e$	0.970
OP	$q_e = 1173.2C_e - 544.8$	0.978	$\lg q_e = -1.24 + 0.45 \lg C_e$	0.941
BPA	$q_e = 33.6C_e + 90.4$	0.967	$\lg q_e = -3.09 + 1.56 \lg C_e$	0.972

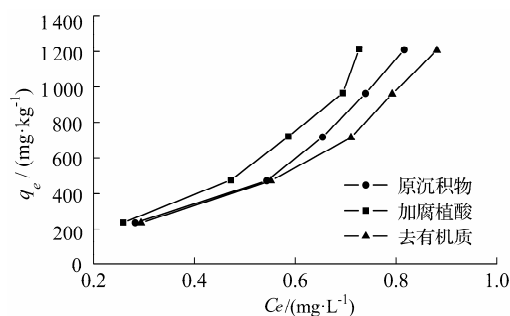


图3 3种悬浮沉积物对NP的吸附等温线

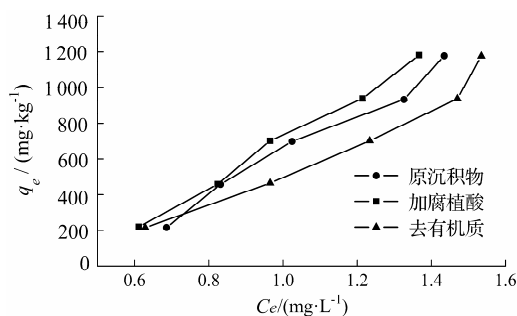


图4 3种悬浮沉积物对OP的吸附等温线

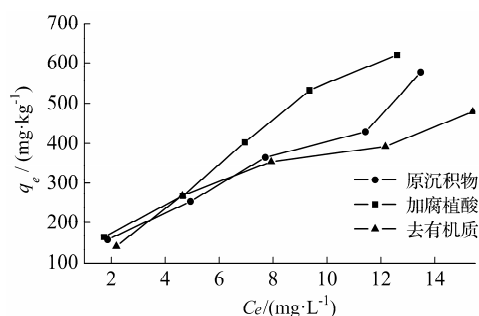


图5 3种悬浮沉积物对BPA的吸附等温线

约减少了9.6%~16.1%, OP减少了约0.9%~23.9%, BPA的减少量小于17.8%。而添加了有机质的沉积物, 腐殖酸先被吸附到悬浮颗粒物中, 增加了固相有机质的含量, 对NP、OP及BPA的平衡吸附量有所上升, NP大约增加了20.8%~24.7%, OP增加了8.8%~36.3%, BPA增加量小于20.9%。根据有关研究^[16], 颗粒物从水中吸附有机物的量与颗粒物中有机质含量密切相关, 当有机物在水中的含量增高接近其溶解度时, 憎水性有机物在颗粒物上的吸附等温线仍为直线, 与本次实验结论基本一致, 故可推测有机质分配作用与粘土矿物的化学吸附作用是沉积物吸附这几种环境激素的主要作用机制, 有机质的分配作用符合线性模型, 与粘土矿物的作用倾向非线性吸附。对于痕量有机污染物, 沉积物中的粘土矿物同样可以因强烈的吸附作用使

几种酚类环境激素固定于沉积物中。

3 结论

3种酚类环境激素在悬浮沉积物上的吸附是一个复合的动力学过程, 吸附过程与悬浮沉积物非均一固相介质的次级结构及吸附质的化学结构有关。沉积物对壬基酚、辛基酚有较强的吸附能力, 对双酚A的吸附能力相对较差, 吸附等温线可用Henry模型及Freundlich模型进行描述, 吸附平衡容量与吸附质的性质、浓度及沉积物的组成等因素有关。其中有机质含量对3种酚类环境激素在沉积物上吸附行为的影响均较明显, 人为添加有机质的悬浮沉积物, 相对于原悬浮沉积物及去除有机质的沉积物, 其对3种酚类环境激素的平衡吸附量最高。由于养殖水域悬浮沉积物中有机质含量丰富, 由污染源排放到水体中的酚类环境激素, 被悬浮颗粒物强烈吸附, 再经由絮凝、沉降作用, 在底泥沉积物中产生浓度积累, 由此增大了底栖鱼类、虾、蟹、贝类等与酚类环境激素污染物的接触风险, 会给水产养殖以及人类健康带来不利影响。

参考文献:

- [1] Renée K B. Effect of the endocrine disrupter nonylphenol on the marine copepod *Tisbe battagliai*[J]. Science of The Total Environment, 1999, 233(1/3):33-46.
- [2] Nimrod A C, Benson W H. Environmental estrogenic effects of alkylphenol ethoxylates[J]. Crit Rev Toxicol, 1996, 26(3):335-364.
- [3] Steinmetz R, Brown N G, Allen D L, et al. The environmental estrogen bisphenol A stimulates prolactin release in vitro and in vivo[J]. Endocrinology, 1997, 138(5):1780-1786.
- [4] Sheahan D A, Brighty G C, Daniel M, et al. Reduction in the estrogenic activity of a treated sewage effluent discharge to an english river as a result of a decrease in the concentration of industrially derived surfactants environmental[J]. Toxicology and Chemistry, 2002, 21(3): 515-519.
- [5] Lewis M A. The effects of mixtures and other environmental modifying factors on the toxicities of surfactants to freshwater and marine life[J]. Water Res, 1992, 26(8):1013-1023.
- [6] Staples C A, Dorn P B, Klecka G M, et al. A review of the environmental fate, effects, and exposures of bisphenol

- A[J]. *Chemosphere*, 1998, 36(10):2149-2173.
- [7] Berryman D, Houde F, DeBlois C, et al. Nonylphenolic compounds in drinking and surface waters downstream of treated textile and pulp and paper effluents: A survey and preliminary assessment of their potential effects on public health and aquatic life[J]. *Chemosphere*, 2004, 56(3):247-255.
- [8] 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.
- [9] 李正炎, 傅明珠, 王馨平, 等. 冬季胶州湾及其周边河流中酚类环境激素的分布特征[J]. *中国海洋大学学报*, 2006, 36(3):451-455.
- [10] Li F S, Jun T, Yutaka S, et al. Vertical distribution of nonylphenol ethoxylates and their derivatives in sediments of a freshwater reservoir[J]. *Water, Air & Soil Pollution*, 2008, 189(1/4):265-277.
- [11] Lee H B, Thomas E P. determination of 4-nonylphenol in effluent and sludge from sewage treatment plants[J]. *Anal Chem*, 1995, 67(13):1976-1980.
- [12] Soares A, Guieysse B, Jefferson B, et al. Nonylphenol in the environment: A critical review on occurrence, fate, toxicity and treatment in wastewaters[J]. *Environment International*, 2008, 34(7):1033-1049.
- [13] Staples C, Mihaich E, Carbone J, et al. A weight of evidence analysis of the chronic ecotoxicity of nonylphenol ethoxylates, nonylphenol ether carboxylates, and nonylphenol[J]. *Hum Ecol Risk Assess*, 2004, 10(6):999-1017.
- [14] Marijan A, Walter G. Aqueous solubility of alkylphenols and alkylphenol polyethoxylates[J]. *Chemosphere*, 1993, 26(8):1461-1470.
- [15] Marijan A, Walter G. Partitioning of alkylphenols and alkylphenol polyethoxylates between water and organic solvents[J]. *Chemosphere*, 1993, 26(8):1471-1478.
- [16] Samuel W K, Kenneth R M. Sorption dynamics of hydrophobic pollutants in sediment suspensions[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 1985, 4(4): 469-479.

Sorption Behavior of Several Phenolic Endocrine Disruptors to Suspended Sediments in Aquaculture Water

CHENG Jun-rui, GAO Peng, DAI Hui-xue, YANG Yan-li

(Faculty of Architectural, Civil Engineering and Environment, Ningbo University, Ningbo 315211, China)

Abstract: Using the method of high performance liquid chromatography, sorption of nonylphenol (NP), octylphenol (OP) and bisphenol A (BPA) to suspended sediments is investigated, which was collected from aquaculture water in the Xiangshan Bay, Ningbo. The results indicate that the sorption of NP, OP and BPA in the suspended sediments is a complex dynamic process characterized with fluctuating sorption amount. Both Henry linear partition model and Freundlich model were employed for data fitting of the sorption isotherms of NP, OP and BPA. The equilibrium sorption capacities of the three endocrine disruptors are sorted in the ascending order: nonylphenol>octylphenol>bisphenol A. The influence of organic matters on equilibrium sorption capacity was examined, indicating that the suspended sediments with organic matter addition have a larger sorption capacity, followed by the original suspended sediments, the suspended sediments without organic matter had a minimum sorption capacity. This study provides important evidence that phenolic endocrine disruptors can be accumulated in sediments, and the exposure to these endocrine disruptors may increase the risks of health and safety of aquatic organisms such as benthic fish, shrimp, crab, and shellfish.

Key words: aquaculture water; suspended sediments; phenolic endocrine disruptor; sorption behavior

(责任编辑 史小丽)