

DOI:10.7524/AJE.1673-5897.20190125002

殷伟, 范德玲, 汪贞, 等. 天津市地表水体与沉积物中7种高关注酚类化合物的污染特征与生态风险分析[J]. 生态毒理学报, 2020, 15(1): 230-241

Yin W, Fan D L, Wang Z, et al. Pollution characteristics and ecological risks of 7 phenolic compounds of high concern in the surface water and sediments of Tianjin, China [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2020, 15(1): 230-241 (in Chinese)

天津市地表水体与沉积物中7种高关注酚类化合物的污染特征与生态风险分析

殷伟¹, 范德玲², 汪贞², 古文², 周林军², 刘济宁², 王冬梅^{3,#}, 石利利^{1,2,*}

1. 南京信息工程大学环境科学与工程学院, 南京 210044

2. 生态环境部南京环境科学研究所, 南京 210042

3. 天津市固体废物及有毒化学品管理中心, 天津 300191

收稿日期: 2019-01-25 录用日期: 2019-06-25

摘要: 为探究地表水体与沉积物中酚类化合物的污染分布特征和生态风险, 选择天津市3个水源地与6条主要河流, 采集了26个地表水样与6个沉积物样品, 利用固相萃取与超声萃取、高效液相色谱-串联质谱法(HPLC-MS/MS)测定了水样及沉积物中1-萘酚(1-naphthol)、壬基酚(nonylphenol, NP)、双酚A(bisphenol A, BPA)、2-苯基苯酚(biphenyl-2-ol)、3,4-二氯酚(3,4-dichlorophenol)、四溴双酚A(tetrabromobisphenol A, TBBPA)和对叔丁基苯酚(p-tert-butylphenol, PTBP)等7种高关注酚类化合物的浓度水平, 并应用物种敏感性分布(species sensitivity distribution, SSD)法和熵值法(ecological risk quotient, RQ)评估7种酚类化合物水环境和沉积物的生态风险。结果表明, 地表水样中7种酚类化合物均全部检出; 其中壬基酚的检出浓度最高, 其次为四溴双酚A、对叔丁基苯酚、1-萘酚、2-苯基苯酚、3,4-二氯酚和双酚A。沉积物中酚类化合物的污染分布规律与水样相似, 除双酚A外的目标物全部检出。其中, 壬基酚浓度比其他物质浓度高2个数量级。风险评估结果显示, 壬基酚对水环境与沉积物存在不可接受的风险; 而四溴双酚A、对叔丁基苯酚、1-萘酚、2-苯基苯酚、3,4-二氯酚和双酚A则对环境具有较低风险或者存在一定的风险。

关键词: 酚类化合物; 天津; 生态风险; 物种敏感性分布; 地表水; 沉积物

文章编号: 1673-5897(2020)1-230-12 中图分类号: X171.5 文献标识码: A

Pollution Characteristics and Ecological Risks of 7 Phenolic Compounds of High Concern in the Surface Water and Sediments of Tianjin, China

Yin Wei¹, Fan Deling², Wang Zhen², Gu Wen², Zhou Linjun², Liu Jining², Wang Dongmei^{3,#}, Shi Lili^{1,2,*}

1. School of Environmental Science and Engineering, Nanjing University of Information Science & Technology, Nanjing 210044, China

2. Nanjing Institute of Environmental Sciences of Ministry of Ecology and Environment, Nanjing 210042, China

3. Tianjin Municipal Solid Wastes and Toxic Chemicals Management Center, Tianjin 300191, China

Received 25 January 2019 accepted 25 June 2019

Abstract: In order to detect the distribution and ecological risk of phenolic compounds in the surface water and

基金项目: 国家重点研发计划项目(2018YFC1801601)

作者简介: 殷伟(1992—), 女, 硕士, 研究方向为化学品风险评估, E-mail: 18761800167@163.com

* 通讯作者(Corresponding author), E-mail: sll@nies.org

共同通讯作者(Co-corresponding author), E-mail: tjwangdongmei@126.com

sediments, 26 surface water samples and 6 sediment samples were collected from 3 water sources and 6 main rivers in Tianjin City. These water and sediment samples with the high concentration levels of 7 phenolic compounds, such as 1-naphthol, nonylphenol, bisphenol A, biphenyl-2-ol, 3,4-dichlorophenol, tetrabromobisphenol A, and p-tert-butylphenol, were determined by solid phase extraction, ultrasonic extraction and high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (HPLC-MS/MS). Meanwhile, the ecological risks of 7 phenolic compounds in the water environment and sediments were estimated by the species sensitivity distribution (SSD) and ecological risk quotient (RQ). The results showed that 7 phenolic compounds were all detected in the surface water samples and the concentration of nonylphenol was the highest in these samples, as followed by tetrabromobisphenol A, p-tert-butylphenol, 1-naphthol, 2-phenylphenol, 3,4-dichlorophenol, and bisphenol A. In the meantime, the distribution of these phenolic compounds in the sediments was similar as water samples and all these compounds, except bisphenol A, were detected. Among them, the concentration of nonylphenol was two orders of magnitude higher than that of other substances. Risk assessment results displayed that the nonylphenol exhibited an unacceptable risk to water environment and sediments, while tetrabromobisphenol A, p-tert-butylphenol, 1-naphthol, 2-phenylphenol, 3,4-dichlorophenol and bisphenol A showed a low or certain risk to the environment.

Keywords: phenolic compounds; Tianjin City; ecological risk; species sensitivity distribution; surface water; sediment

随着人类工农业生产活动愈加频繁,酚类化合物已成为水体中常见的有机污染物。美国环境保护局(United States Environmental Protection Agency, US EPA)的优先控制污染物清单中列有酚类化合物^[1],我国于 1989 年将其作为优先控制污染物。至 2018 年底欧盟将具有生殖毒性或内分泌干扰性的对叔丁基苯酚、壬基酚和双酚 A 等列入高关注物质清单。有研究表明,酚类化合物不容易自然降解,可通过不同的途径或食物链在组织、细胞和器官中积累;抑制水生生物的生长,高度干扰鱼类及其胚胎内分泌功能或导致细胞死亡^[2]。因此,这些化合物可以进一步导致对水生系统的急性或慢性影响。我国的三峡库区^[3]、黄浦江^[4]、部分饮用水源地^[5]以及长江沿岸化工园土壤和底泥中^[6]均检测出多种酚类化合物,阿根廷用作饮用水源水的圣马丁运河中亦检测出酚类的存在^[7],甚至在母乳中检出了 0~10 800 ng·L⁻¹ 的酚类物质^[8]。酚类化合物在我国环境中的残留状况、污染特征及生态风险应引起高度关注。

天津市位于华北平原海河五大支流汇流处,随着社会经济的快速发展,工业、生活和养殖业等的污染排放量显著增加,使得该地区河流污染日趋严重。据天津市全境生产与使用化学品的初步筛查与分析,天津市 161 家化工企业中有 20 多家企业涉及生产或使用酚类物质。因此,本论文将壬基酚、双酚 A、1-萘酚、2-苯基苯酚、3,4-二氯酚、四溴双酚 A 和对叔丁基苯酚这 7 种酚类化学品作为研究对象,采

用高效液相色谱-串联质谱法(HPLC-MS/MS),对天津地区的地表水与沉积物中 7 种目标酚类化合物进行了测定,并对其分布特征及生态风险进行了分析,以期为天津市酚类化学品的环境风险管控提供科学参考和数据支持。

1 材料与方法 (Materials and methods)

1.1 样品采集

水样:在天津市于桥水库、尔王庄水库和天津南水北调曹庄子泵站等水源地设置 3 个采样点位(TJW01、TJW02 和 TJW03),在 6 条主要河流(大沽排污河、独流减河、蓟运河、南运河、永定新河及海河)设置 23 个采样点位(TJW04、TJW05、TJW06、TJW07、TJW08、TJW09、TJW10、TJW11、TJW12、TJW13、TJW14、TJW15、TJW16、TJW17、TJW18、TJW19、TJW20、TJW21、TJW22、TJW23、TJW24、TJW25 和 TJW26,如图 1 所示),分别采集取水口水样(均采自水面下方 10~20 cm 处)于 1 L 于棕色玻璃瓶内,每个点位采样 3 份。

沉积物样:选择蓟运河、南运河、海河、独流减河以及渤海入海口,设置 6 个沉积物采样点位(TJS01、TJS02、TJS03、TJS04、TJS05 和 TJS06),如图 1 所示。使用抓斗采样器采集河床底泥,每个点位采集 3 份样品,每份样品约 2 kg。样品采集后于冷藏条件下送至实验室,在 4 °C 条件冷藏并在 5 d 内完成样品前处理。



图1 采样点示意图

Fig. 1 Sampling sites of Tianjin

1.2 仪器与试剂

HPLC-MS/MS (LC: Agilent Technologies 1290 Infinity; MS/MS: AB SCIEX QTRAP 4500, 美国); 电子天平 (Mettler XS205, Mettler Toledo, 瑞士); 氮吹仪 (ANPEL, 安谱); KQ-300 GDV 温控超声仪 (昆山舒美, 中国); Sigma 3K15 高速冷冻离心机 (Sigma-Aldrich, 德国); Heating Bath B-300 Base 旋转蒸发仪 (BUCHI, 瑞士); IKA Vortex3 旋涡混匀器 (IKA, 德国); 色谱柱为 ZORBAX Eclipse Plus C18 Column (150 mm×2.1 mm, 3.5 μm, Agilent, 美国); Visiprep 24TM DL 固相萃取装置 (Supelco, 美国); HLB 固相萃取柱 (5 mg, 6 mL, Waters, 美国)。

甲醇 (色谱纯, MERCK, 德国); 乙腈 (色谱纯, MERCK, 德国); 二氯甲烷 (色谱纯, MERCK, 德国); 正己烷 (色谱纯, MERCK, 德国); Milli-Q 纯水 (Millipore, 美国)。

标准品: 1-萘酚 (99%)、壬基酚 (99%)、双酚 A (99%)、2-苯基苯酚 (99%)、3,4-二氯酚 (98.5%)、四溴双酚 A (98%) 以及对叔丁基苯酚 (95%) 均购自河北百灵威超精细材料有限公司。

1.3 样品处理

水样: 真空抽滤过 0.45 μm 孔径玻璃纤维膜, 准确量取 500.0 mL 经预处理的水样, 过预先用甲醇活化的 Oasis HLB 6 cc 小柱进行固相萃取, 上样速度

约为 5.0 mL·min⁻¹。上样后, 用 10.0 mL 超纯水淋洗 HLB 小柱, 抽干后用 10.0 mL 甲醇洗脱, 洗脱液经 N₂ 吹至干, 然后用甲醇定容至 1.00 mL, 涡旋 1 min, 待 HPLC-MS/MS 分析。

沉积物: 采用四分法缩分沉积物样品, 并经真空冷冻干燥后过 20 目筛。取 5.0 g 经预处理的沉积物样品置于 50.0 mL 聚四氟乙烯离心管, 加入 25.0 mL V(二氯甲烷): V(正己烷) 为 4:1 的提取液, 超声提取 15 min 后, 于 5 000 r·min⁻¹ 条件下离心分离 5 min, 将有机相转移至梨形瓶, 重复提取 3 次, 合并提取液, 旋蒸 (水浴温度 40 °C) 至 <1.00 mL, N₂ 吹干后加入 1.00 mL 乙腈复溶, 过 0.22 μm 滤膜后待 HPLC-MS/MS 分析。

1.4 仪器条件

1.4.1 液相色谱

采用 ZORBAX Eclipse Plus C18 色谱柱 (150 mm×2.1 mm, 3.5 μm), 流动相为乙腈/水 (0.05% 氨水) 按一定梯度比例混合的溶液 (表 1), 柱温 30 °C, 流速 0.3 mL·min⁻¹, 进样体积 5.0 μL。

1.4.2 质谱条件

负离子模式, 采用电喷雾离子源 (ESI)、多反应离子监测 (multiple reaction monitoring, MRM) 扫描定量分析目标物, 气帘气压 35 000 Pa, 喷雾气压 450 000 Pa, 辅助加热气压 413 688 Pa, 源温度 500 °C, 离子

表 1 酚类目标化合物测定时的洗脱梯度
Table 1 Gradient elution program for the analysis of the phenols

时间/min Time/min	流速/($\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$) Flow rate/($\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$)	流动相 ^a Mobile phase ^a	
		A/%	B/%
0	300	99	1
2.0	300	99	1
3.0	300	70	30
6.0	300	60	40
9.0	300	60	40
15.0	300	40	60
19.0	300	20	80
24.0	300	20	80
28.0	300	1	99
33.0	300	1	99
33.1	300	99	1
35.0	300	99	1

注:^a A 为 0.05% (体积分数) 氨水溶液, B 为乙腈。

Note: ^a A is 0.05% (volume fraction) ammonia solution in water; B is acetonitrile.

化电压 5 500 V。

1.5 质量保证和质量控制(QA/QC)

整个分析过程设置方法空白、加标空白、平行样进行质量控制和质量保证,每 10 个样品添加 1 个基质空白、1 个样品重复和 1 个基质加标回收质控样。目标化合物采用混合标样外标法定量,工作曲线的相关系数均 >0.998 。预处理土壤作为加标空白,无目标化合物检出。纯水和沉积物空白样品中酚类化合物加标回收率测定结果分别为 81% ~ 132%、79% ~ 145%,相对标准偏差分别为 8.41% ~ 16.59%、5.04% ~ 16.07%,方法空白均未检出目标化合物。以信噪比 $S/N=3$ 计算仪器检出限(LOD),以信噪比 $S/N=10$ 作为仪器定量限(LOQ),仪器 LOD 为 $0.03 \sim 1.82 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,LOQ 为 $0.10 \sim 6.00 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$;水体和沉积物中各目标化合物的 LOQ 分别为 $0.20 \sim 12.0 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.02 \sim 1.20 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

实验所用锥形瓶、梨形瓶等玻璃器皿均在丙酮溶剂中浸泡,105 °C 下烘干,同时尽量避免使用塑料容器。

1.6 生态风险评估方法

生态风险评估(ecological risk assessment, ERA)是分析和评估环境污染物引起的不利生态效应可能性的过程^[9],通过浓度阈值或风险熵来量化污染物对环境的生态危害^[10];确定在不同风险水平下 $p\%$

物种受影响(HC_p)、即保护 $(1-p)\%$ 物种时的危害浓度^[11],一般采用 5% 危害浓度(hazardous concentration 5%, HC_5), HC_5 指影响不超过 5% 的物种即可以保护 95% 以上的物种时对应的浓度^[12-13]。

生态风险评估方法步骤:(1)毒性数据获取与处理;(2)物种敏感性分布(species sensitivity distribution, SSD)曲线拟合及 HC_5 的计算;(3)预测无效应浓度(predicted no effect concentration, PNEC)和风险熵(RQ)的计算。7 种酚类化合物的毒性数据来自美国环保局 ECOTOX 数据库(<https://cfpub.epa.gov/ecotox/>)以及相关文献。对于同一物种有多个数据的情况,采用其所有浓度数据的几何平均值^[10]。由于相关的慢性毒性数据较少,故主要选取急性毒性效应终点值半致死浓度值(lethal concentration 50, LC_{50})或半数效应浓度值(concentration for 50% of maximal effect, EC_{50})构建 SSD 曲线^[14]。将毒性数据值进行对数转换,并由小到大进行排序,设定相应的序数 i 。根据序数计算出累积概率 P (计算公式为 $P=i/(N+1)$, N 为物种数)。将转换后的毒性值与累积概率拟合,其中的拟合模型可选用 log-normal、log-logistic、Sigmoid 和 Gaussian 等多种 SigmaPlot 13.0 软件内置的函数,通过决定系数 R^2 和图像综合判别最佳拟合模型并推算出累积概率为 5% 的毒性值 HC_5 。

PNEC 的计算包括 $\text{PNEC}_{\text{water}}$ 和 PNEC_{sed} 。其中, $\text{PNEC}_{\text{water}}$ 计算采用评估因子法,即

$$\text{PNEC}_{\text{water}} = \text{HC}_5 / F_A$$

$\text{PNEC}_{\text{water}}$ 为水环境预测无效应浓度($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$); HC_5 为 5% 危害浓度($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$); F_A 为评估因子,取值范围为 1 ~ 5,依据生态风险评价中“最坏情况”(the worst case)原则本研究评估因子值取为 5^[15]。

PNEC_{sed} (以干质量计),当无法获得沉积物中生物毒性数据时,采用相平衡分配法^[14]计算,公式如下:

$$\text{PNEC}_{\text{sed}} = \frac{K_{\text{susp-water}}}{\text{RHO}_{\text{susp}}} \cdot \text{PNEC}_{\text{water}} \cdot 1000 \cdot 4.6$$

$$\text{RHO}_{\text{susp}} = F_{\text{solid,susp}} \cdot \text{RHO}_{\text{solid}} + F_{\text{water,susp}} \cdot \text{RHO}_{\text{water}}$$

$$K_{\text{susp-water}} = F_{\text{water,susp}} + F_{\text{solid,susp}} \frac{K_{\text{p,susp}}}{1000} \cdot \text{RHO}_{\text{solid}}$$

$$K_{\text{p,susp}} = F_{\text{oc,susp}} \cdot K_{\text{oc}}$$

式中: PNEC_{sed} 为以干质量计的淡水沉积物环境预测无效应浓度($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$); $K_{\text{susp-water}}$ 为悬浮物-水分配系数($\text{m}^3\cdot\text{m}^{-3}$); RHO_{susp} 为悬浮物湿体积密度($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$);4.6 为 PNEC_{sed} 的干、湿质量转化系数; $F_{\text{water,susp}}$

为悬浮物中水的体积分数,默认值为 $0.9 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-3}$; $F_{\text{solid,susp}}$ 为悬浮物中固体物的体积分数,默认值为 $0.1 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-3}$; $K_{\text{p,susp}}$ 为污染物在悬浮物中的固-水分配系数 ($\text{L} \cdot \text{kg}^{-1}$); $\text{RHO}_{\text{solid}}$ 为固相的密度,默认值为 $2\,500 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$; $\text{RHO}_{\text{water}}$ 为水的密度,默认值为 $1\,000 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$; $F_{\text{oc,susp}}$ 为悬浮物中有机碳的质量分数,本研究取 $0.02 \text{ kg} \cdot \text{kg}^{-1}$; K_{oc} 为污染物有机碳-水分配系数 ($\text{L} \cdot \text{kg}^{-1}$)。7种目标酚类化合物的 K_{oc} 值如表2所示。各参数的取值参考文献[16]。

风险熵值法(RQ)的计算方法为

$$\text{RQ} = \text{MEC} / \text{PNEC}$$

即实际测定浓度(measured environmental concentration, MEC)和无效应浓度(PNEC)之间的比值。当 $\text{RQ} < 0.1$ 时,表示化学品对环境存在的风险较低,当为 $0.1 \leq \text{RQ} \leq 1$ 时,表明化学品对环境存在一定风险,需要对相关风险源展开跟踪观察;当 $\text{RQ} > 1$ 时,表明化学品对环境存在不可接受的风险,需要采取相应的风险削减措施^[17]。

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 水体中7种酚类化合物的浓度水平

在26个水样(3个水源地,23个地表水)中7种酚类化合物(壬基酚、四溴双酚A、对叔丁基苯酚、1-萘酚、2-苯基苯酚、3,4-二氯酚和双酚A)均有检出。图2为各采样点地表水样品酚类化合物的浓度水平。水源地及受纳河流水样中7种酚类化合物的总浓度范围分别为 $116.72 \sim 220.24$ 和 $114.55 \sim 448.12 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$; 平均值分别为 185.84 和 $225.51 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$, 河流水样中目标物的浓度差异性较大。水源地水样总浓度最高点出现在尔王庄水库(TJW02 采样点), 因尔王庄水库是引滦输水的重要调节水库, 又是地表水蓄水库; 且水库周边种养业发达, 辖村相较于其他水源地居多, 因此酚类目标物浓度相对较高。河流水样酚类化合物总浓度最高点出现在独流减河的滨海新区段下游(TJW07 采样点), 独流减河是天津市海河南系下游地区最大的河流, 采样点附近不仅有

冶金行业和石化行业等企业存在; 人类生活活动产生的粪污和含氮有机物在分解过程中也产生酚类化合物; 此外, 上游水量不足, 河流水流速度缓慢, 导致该点位附近的污染物累积^[18]。壬基酚、对叔丁基苯酚、2-苯基苯酚和四溴双酚A这4种物质检出率为100.0%。不同污染物的检出浓度依次为: 壬基酚 > 四溴双酚A > 对叔丁基苯酚 > 1-萘酚 > 2-苯基苯酚 > 3,4-二氯酚 > 双酚A, 浓度范围依次为 $47.80 \sim 358.40$ 、 $12.60 \sim 70.74$ 、 $5.06 \sim 23.60$ 、 $\text{ND} \sim 15.02$ 、 $7.72 \sim 10.88$ 、 $\text{ND} \sim 4.51$ 和 $\text{ND} \sim 16.26 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 。壬基酚的检出浓度最高, 平均浓度为 $151.60 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$, 占7种酚类物质总浓度的68.62%。研究表明, 即便壬基酚的排放浓度很低, 也具有一定的危害性^[19]。壬基酚在工业上多用作洗涤剂、乳化剂、润湿剂、分散剂以及农药助剂; 化学性质较为稳定, 具有模拟雌激素作用, 一旦进入生物体内之后, 就会影响机体正常的生殖和发育, 是典型的环境内分泌干扰物质(EDCs)^[20]。欧洲第2003/53/EC号指令(2003)禁止使用壬基酚及其乙氧基化物。因此, 壬基酚的环境污染问题应引起高度重视。3,4-二氯酚虽然检出率高, 但是检出浓度水平最低, 仅为 $\text{ND} \sim 4.51 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$, 平均浓度约为 $1.26 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$, 占酚类物质总浓度的0.50%。

对比分析已有文献数据, 天津市主要河流水样中壬基酚检测浓度($47.80 \sim 358.40 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$)远低于珠三角($420.00 \sim 1\,860.00 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$)^[21], 且最高浓度水平差一个数量级; 但高于太湖($\text{ND} \sim 121.00 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$)表层水中的浓度^[22]。与国外报道如英国河流($2\,000 \sim 336\,000 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$)、瑞士河流($300 \sim 45\,000 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$)和加拿大河流($3\,000 \sim 300\,000 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$)^[23]相比, 本研究的壬基酚检测浓度极低。对于水源地水样, 相较于中国31个主要城市的62个饮用水处理厂水源水的壬基酚浓度($8.20 \sim 918.00 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$)^[24], 天津市水源地水样中壬基酚浓度($108.40 \sim 169.00 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$)处于中等水平。对于四溴双酚A而言, 本研究地表水中检测到的浓度($12.60 \sim 70.74 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$)略高于德国西南部州巴登-弗腾堡某河流($0.20 \sim 20.40 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$)^[25], 与

表2 酚类化合物的有机碳-水分配系数 (K_{oc}) 值

Table 2 Organic carbon-water partition (K_{oc}) values of phenols

	1-萘酚 1-Naphthol	壬基酚 Nonylphenol (NP)	双酚A Bisphenol A (BPA)	2-苯基苯酚 Biphenyl-2-ol	3,4-二氯酚 3,4-Dichlorophenol	四溴双酚A Tetrabromobisphenol A (TBBPA)	对叔丁基苯酚 p-tert-Butylphenol (PTBP)
$K_{\text{oc}}/(\text{L} \cdot \text{kg}^{-1})$	2 024	25 450	37 360	6 722	491.8	270 600	1 286

日本某污水处理厂出水浓度相近(7.70 ~ 130.00 ng·L⁻¹)^[26],却远低于巢湖的检出浓度(420.00 ~ 1 860.00 ng·L⁻¹)^[27]。而对于双酚 A,国内外河流和湖泊水体中检测到的报道非常多,如辽河流域(4.40 ~ 141.00 ng·L⁻¹)、珠江(43.00 ~ 639.00 ng·L⁻¹)、松花江(23.00 ~ 714.00 ng·L⁻¹)、美国密西西比河(6.00 ~ 113.00 ng·L⁻¹)和美国运河(1.90 ~ 158.00 ng·L⁻¹)^[28-31],最高浓度含量均高于本研究的最高检测浓度(16.26 ng·L⁻¹)一个数量级,太湖水体双酚 A 的检测含量(ND ~ 55.10 ng·L⁻¹)^[22]与本研究检测结果相似;但对叔丁基苯酚的浓度(5.33 ~ 23.60 ng·L⁻¹)低于南京表层水体(67.50 ~ 9 295.00 ng·L⁻¹)^[32]与太湖表层水体(ND ~ 142.00 ng·L⁻¹)^[22]。综上,除 1-萘酚、3,4-二氯酚以及 2-苯基苯酚暂未找到数据支持,本研究涉及目标物的检测浓度在与其他地区的水体相比属中间水平。

2.2 沉积物中酚类化合物的浓度水平

除双酚 A 外,6 个河流沉积物样品中检出的 6 种目标酚类化合物如图 3 所示。总浓度为 170.29 ~ 786.63 μg·kg⁻¹,平均值为 436.29 μg·kg⁻¹。不同酚类化合物的检出浓度依次为壬基酚>对叔丁基苯酚>1-萘酚>2-苯基苯酚>四溴双酚 A>3,4-二氯酚。检测浓度范围分别为 152.26 ~ 778.54、2.05 ~ 11.52、ND ~ 1.45、0.77 ~ 1.09、0.80 ~ 1.72 和 ND ~ 0.26 μg·kg⁻¹。其中,壬基酚的浓度远远高于其他物质,至少高 2 个数量级,占目标酚类化合物总浓度的 96.51%,如图 4 所示。原因应为壬基酚的辛醇-水分配系数(lgK_{ow}=4.28)比较大,使得其易吸附于颗粒物,并且也有研究表明,壬基酚在河流沉积物中的浓度大大超过其相对应的地表水中的浓度^[19]。

2.3 生态风险评估结果

查阅了相关研究及技术规范,均推荐采用物种敏感性分布法开展生态风险评估的最少毒性数据量为 8 ~ 10 个不等。本研究收集、整理了 7 种目标酚类化合物对 11 ~ 20 个水生生物物种(藻、溞、鱼、虾和轮虫等)的急性毒性数据,符合 US EPA 构建 SSD 曲线时 3 门 8 科生态毒性数据的要求,数据信息如表 3 所示。

采用 SigmaPlot 13.0 各个模型推导出 7 种目标酚类化合物的 HC₅ 值,分别对不同的模型进行拟合并筛选出最优拟合结果,如图 5 所示。不同目标物最优模型的决定系数(R²)、HC₅、PNEC_{water} 以及 PNEC_{sed} 列于表 4。

表 3 酚类毒性数据

Table 3 Toxicity data of phenols

酚类 Phenols	数量 Number	营养级数量 Numbers of trophic level	门科 Numbers of phyla and family
1-萘酚 1-Naphthol	20	3	5 门 15 科 5 phyla, 15 family
壬基酚 NP	14	3	4 门 10 科 4 phyla, 10 family
双酚 A BPA	18	3	5 门 11 科 5 phyla, 11 family
2-苯基苯酚 Biphenyl-2-ol	14	3	6 门 8 科 6 phyla, 8 family
3,4-二氯酚 3,4-Dichlorophenol	11	3	4 门 8 科 4 phyla, 8 family
四溴双酚 A TBBPA	20	3	5 门 14 科 5 phyla, 14 family
对叔丁基苯酚 PTBP	14	3	6 门 10 科 6 phyla, 10 family

表 4 7 种酚类目标化合物的 R²、HC₅、PNEC_{water} 和 PNEC_{sed} 值

Table 4 Values of R², HC₅, PNEC_{water} and PNEC_{sed} for the seven test phenolic compounds

酚类 Phenols	R ²	HC ₅ /(μg·L ⁻¹)	PNEC _{water} /(μg·L ⁻¹)	PNEC _{sed} /(μg·kg ⁻¹)
1-萘酚 1-Naphthol	0.9724	2.6418	0.528	30.94
壬基酚 NP	0.9414	1.5705	0.314	270.65
双酚 A BPA	0.9130	3.5123	0.702	474.50
2-苯基苯酚 Biphenyl-2-ol	0.9606	3.1576	0.632	43.34
3,4-二氯酚 3,4-Dichlorophenol	0.8459	2.5100	0.502	6.74
四溴双酚 A TBBPA	0.9587	2.3076	0.462	2 502.00
对叔丁基苯酚 PTBP	0.9871	2.6185	0.524	15.36

注:R² 表示决定系数,HC₅ 表示 5% 危害浓度,PNEC_{water} 表示水环境预测无效应浓度,PNEC_{sed} 表示以干质量计的淡水沉积物环境预测无效应浓度。

Note: R² stands for coefficient of determination; HC₅ stands for hazardous concentration 5%; PNEC_{water} stands for predicted no effect concentration in water; PNEC_{sed} stands for predicted no effect concentration in sediment calculated by dry weight.

如表 5 所示,水源地水(TJW01、TJW02 和 TJW03)中 7 种酚类化合物的生态风险评估结果表明,1-萘酚、2-苯基苯酚、对叔丁基苯酚、四溴双酚 A、3,4-二氯酚和双酚 A 的 RQ 均在 0~0.1 范围内,水生生态风险整体较低;壬基酚的 RQ 范围为 0.289~0.538,对环境存在一定风险。总体上,天津市水源地 7 种酚类化合物的水生生态风险在可接受范围内。河流水体(TJW04~TJW26)中双酚 A、1-萘酚、

2-苯基苯酚、3,4-二氯酚和对叔丁基苯酚的水生态风险较低;四溴双酚 A 有 16 个采样点对环境存在的风险较低,7 个采样点对环境存在一定风险;RQ 最大的是壬基酚,范围为 0.152~1.141,个别点位存在不可接受的风险。

天津市沉积物中 7 种酚类化合物的生态风险评估结果如表 6 所示,双酚 A、2-苯基苯酚、3,4-二氯酚、四溴双酚 A 和 1-萘酚的 RQ<0.1,此 5 种酚类对

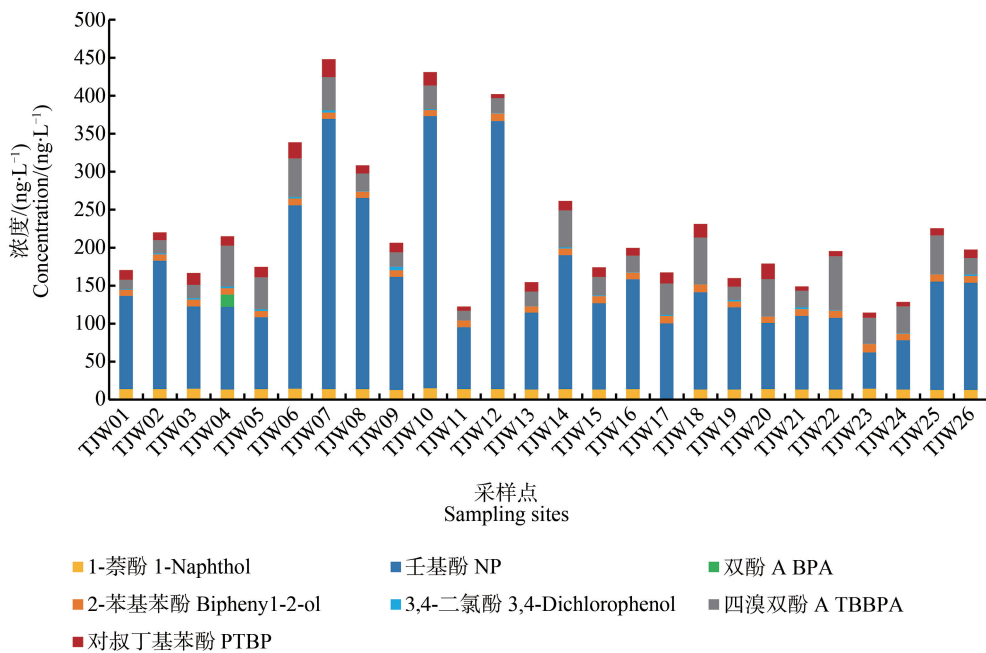


图 2 天津市水体中酚类物质的含量

Fig. 2 Concentrations of phenols in waters of Tianjin City

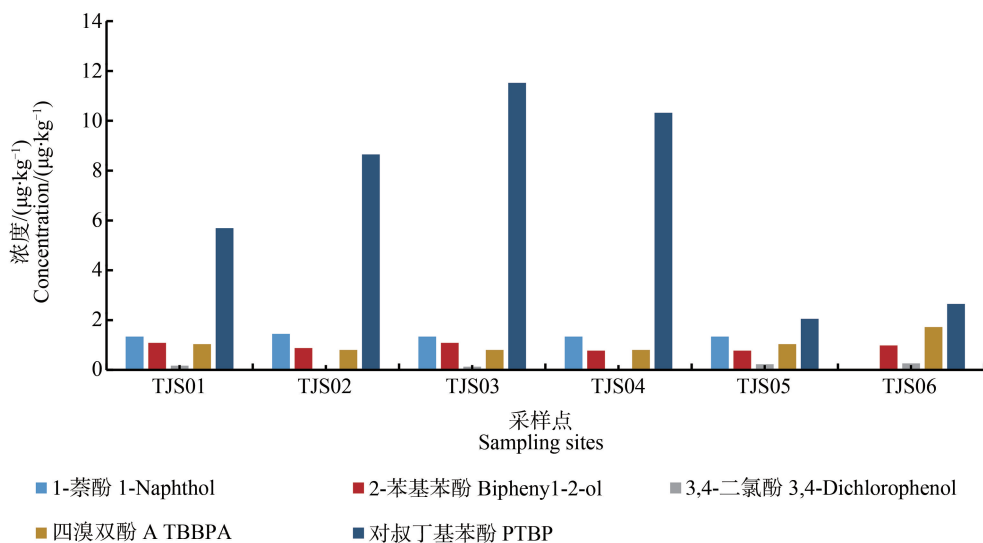


图 3 天津市河流沉积物中酚类物质的含量

Fig. 3 Concentrations of phenols in river sediments of Tianjin City

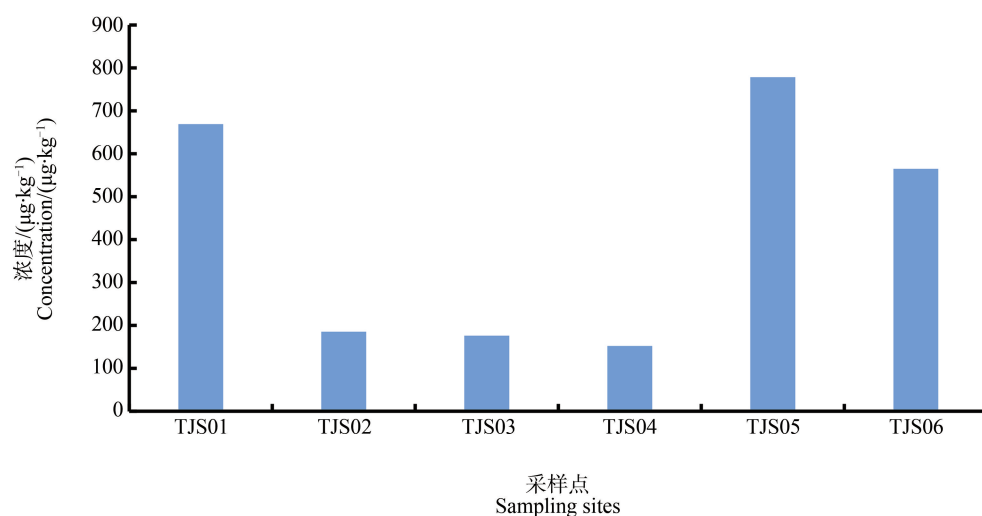


图 4 天津市河流沉积物中壬基酚的含量

Fig. 4 Concentrations of NP in river sediments of Tianjin City

表 5 天津市地表水体中 7 种酚类化合物的生态风险熵 (RQ) 计算结果

Table 5 The ecological risk quotient (RQ) of seven phenolic compounds in surface water of Tianjin City

采样点 Sample points	1-萘酚 1-Naphthol	壬基酚 NP	双酚 A BPA	2-苯基苯酚 Biphenyl-2-ol	3,4-二氯酚 3,4-Dichlorophenol	四溴双酚 A TBBPA	对叔丁基苯酚 PTBP
TJW01	0.026	0.391	0.00	0.012	0.002	0.027	0.024
TJW02	0.026	0.538	0.00	0.013	0.003	0.037	0.019
TJW03	0.027	0.345	0.00	0.014	0.004	0.037	0.030
TJW04	0.025	0.346	0.023	0.013	0.004	0.116	0.024
TJW05	0.026	0.301	0.00	0.013	0.005	0.091	0.026
TJW06	0.027	0.769	0.00	0.014	0.004	0.110	0.040
TJW07	0.026	1.133	0.00	0.013	0.006	0.094	0.045
TJW08	0.026	0.801	0.00	0.013	0.001	0.051	0.021
TJW09	0.024	0.474	0.00	0.014	0.009	0.041	0.024
TJW10	0.028	1.141	0.00	0.012	0.002	0.068	0.034
TJW11	0.026	0.260	0.00	0.014	0.000	0.027	0.011
TJW12	0.026	1.124	0.00	0.016	0.002	0.042	0.010
TJW13	0.025	0.322	0.00	0.013	0.000	0.042	0.023
TJW14	0.026	0.562	0.00	0.014	0.003	0.105	0.024
TJW15	0.025	0.362	0.00	0.015	0.002	0.052	0.024
TJW16	0.026	0.461	0.00	0.014	0.001	0.047	0.020
TJW17	0.000	0.320	0.00	0.016	0.003	0.089	0.028
TJW18	0.025	0.408	0.00	0.016	0.001	0.133	0.034
TJW19	0.025	0.345	0.00	0.012	0.004	0.038	0.021
TJW20	0.026	0.278	0.00	0.013	0.000	0.107	0.039
TJW21	0.025	0.309	0.00	0.014	0.005	0.048	0.011
TJW22	0.025	0.301	0.00	0.015	0.002	0.153	0.013
TJW23	0.027	0.152	0.00	0.017	0.001	0.074	0.013
TJW24	0.025	0.207	0.00	0.013	0.001	0.077	0.011
TJW25	0.024	0.454	0.00	0.015	0.000	0.111	0.018
TJW26	0.024	0.450	0.00	0.014	0.004	0.047	0.021

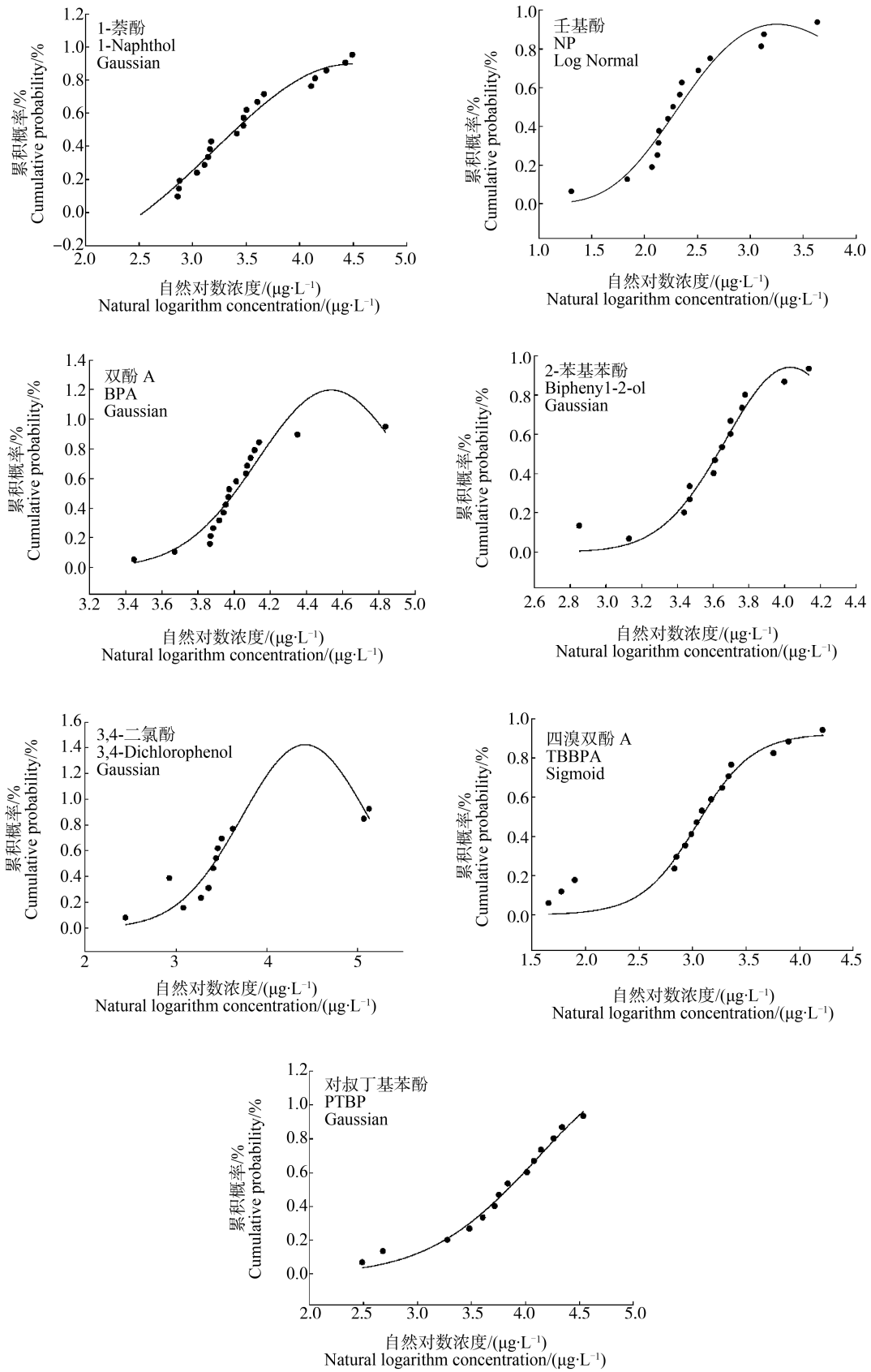


图5 7种酚类目标化合物的物种敏感度分布曲线

Fig. 5 Species sensitivity distribution (SSD) curves of the seven test phenolic compounds

表 6 天津市河流沉积物中 7 种酚类化合物的 RQ 计算结果

Table 6 RQ of seven phenolic compounds in river sediments of Tianjin City

采样点 Sample points	1-萘酚 1-Naphthol	壬基酚 NP	双酚 A BPA	2-苯基苯酚 Biphenyl-2-ol	3,4-二氯酚 3,4-Dichlorophenol	四溴双酚 A TBBPA	对叔丁基苯酚 PTBP
TJS01	0.043	2.472	0.000	0.025	0.025	0.000	0.370
TJS02	0.047	0.685	0.000	0.020	0.000	0.000	0.563
TJS03	0.043	0.650	0.000	0.025	0.020	0.000	0.750
TJS04	0.043	0.563	0.000	0.018	0.000	0.000	0.672
TJS05	0.043	2.877	0.000	0.018	0.034	0.000	0.133
TJS06	0.000	2.087	0.000	0.023	0.039	0.001	0.172

于沉积物的生态风险较低;对叔丁基苯酚的 RQ 则在 0.1 ~ 1 范围内,说明它对沉积物环境存在一定风险;壬基酚的 RQ 为 0.563 ~ 2.877,其中有 3 个采样点对沉积物环境存在一定风险,3 个采样点存在不可接受的风险。

本研究测定了天津市地表水样及沉积物中 7 种高关注酚类化合物的浓度水平,并对其进行了生态风险评估。地表水样中 7 种酚类化合物检出率为 100%。其中壬基酚的检出浓度最高达 448.12 ng · L⁻¹;相比于水源地,河流水样中目标物的浓度差异性较大。沉积物中除双酚 A 外的 6 种目标物全部检出,同样壬基酚检出浓度最高,由于其辛醇-水分配系数较大,所以壬基酚在沉积物中的浓度占比远超它在水中的浓度占比。通过现有的研究数据分析,天津市水体中酚类目标化合物的浓度属于中间水平,这也与生态风险评估结果相吻合,除部分点位的水和沉积物中壬基酚存在不可接受的生态风险外,其余酚类均对环境存在中低风险。此外,本研究仅仅是分别评估单个酚类物质的水体和沉积物生态风险,对于多种酚类共同作用的生态风险并未进行讨论,同类物质相同终点的生态风险可能存在叠加或协同作用。因此,对于多种酚类的协同或复合作用产生的生态风险有待更进一步的深入研究,以取得更为科学的评估结论。

通讯作者简介:石利利(1965—),女,研究员,主要研究方向为生态毒理学和化学品风险评估。

共同通讯作者简介:王冬梅(1979—),女,硕士,主要研究方向为固体废物管理和环境信息系统。

参考文献 (References):

[1] 张文斌,谭丽,王赞春,等. 便携式分光光度法快速测

定空气和废气中酚类化合物[J]. 绿色科技, 2016(16): 7-9

Zhang W B, Tan L, Wang Z C, et al. Rapid determination of phenolic compounds in air and waste gas by portable spectrophotometry [J]. Journal of Green Science and Technology, 2016(16): 7-9 (in Chinese)

[2] Lv Y Z, Yao L, Wang L, et al. Bioaccumulation, metabolism, and risk assessment of phenolic endocrine disrupting chemicals in specific tissues of wild fish [J]. Chemosphere, 2019, 226: 607-615

[3] 吴正勇,赵高峰,周怀东,等. 三峡库区丰水期表层水中酚类的分布特征及潜在风险[J]. 环境科学, 2012, 33(8): 2580-2585

Wu Z Y, Zhao G F, Zhou H D, et al. Distribution characteristics and potential risks of phenols in the rainy season surface water from Three Gorges Reservoir [J]. Environmental Science, 2012, 33(8): 2580-2585 (in Chinese)

[4] 王和兴,周颖,王霞,等. 上海市水环境中主要酚类污染物筛查和评价[J]. 复旦学报: 医学版, 2012, 39(3): 231-237

Wang H X, Zhou Y, Wang X, et al. Screening and assessing the phenols in water environment of Shanghai City [J]. Fudan University Journal of Medical Sciences, 2012, 39(3): 231-237 (in Chinese)

[5] 宋翰文,王东红,徐雄,等. 我国 24 个典型饮用水源地中 14 种酚类化合物浓度分布特征[J]. 环境科学学报, 2014, 34(2): 355-362

Song H W, Wang D H, Xu X, et al. Occurrence of 14 phenols in 24 typical drinking water sources of China [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2014, 34(2): 355-362 (in Chinese)

[6] 陈洁霞,韦恩泽,鲜啟鸣. 长江沿岸某化工园区土壤、底泥中酚类化合物的污染现状[J]. 色谱, 2014, 32(8): 843-848

Chen J X, Wei E Z, Xian Q M. Pollution status of phenolic compounds in the soil and sediment from a chemical

- industrial park along the Yangtze River [J]. Chinese Journal of Chromatography, 2014, 32(8): 843-848 (in Chinese)
- [7] Acosta C A, Pasquali C, Paniagua G, et al. Evaluation of total phenol pollution in water of San Martin Canal from Santiago del Estero, Argentina [J]. Environmental Pollution, 2018, 236: 265-272
- [8] Zimmers S M, Browne E P, O'Keefe Patrick W, et al. Determination of free bisphenol A (BPA) concentrations in breast milk of U.S. women using a sensitive LC/MS/MS method [J]. Chemosphere, 2014, 104: 237-243
- [9] Xing L Q, Liu H L, John P, et al. Probabilistic ecological risk assessment for three chlorophenols in surface waters of China [J]. Journal of Environmental Sciences, 2012, 24(2): 329-334
- [10] 汪贞, 杨先海, 范德玲, 等. 应用物种敏感性分布评估三氯卡班对我国淡水环境的生态风险[J]. 生态与农村环境学报, 2017, 33(10): 921-927
Wang Z, Yang X H, Fan D L, et al. Ecological risk assessment of triclocarban in fresh water of China by species sensitivity distribution [J]. Journal of Ecology and Rural Environment, 2017, 33(10): 921-927 (in Chinese)
- [11] He W, Qin N, Kong X Z, et al. Ecological risk assessment and priority setting for typical toxic pollutants in the water from Beijing-Tianjin-Bohai area using Bayesian Matbugs Calculator (BMC) [J]. Ecological Indicators, 2014, 45: 209-218
- [12] Feng C L, Wu F C, Zhao X L, et al. Water quality criteria research and progress [J]. Science China: Earth Sciences, 2012, 55(6): 882-891
- [13] 汪浩, 冯承莲, 郭广慧, 等. 我国淡水水体中双酚 A (BPA)的生态风险评价[J]. 环境科学, 2013, 34(6): 2319-2328
Wang H, Feng C L, Guo G H, et al. Ecological risk assessment of bisphenol A in Chinese freshwaters [J]. Environmental Science, 2013, 34(6): 2319-2328 (in Chinese)
- [14] 梅承芳, 陈进林, 田亚静, 等. 防污漆中活性物质海洋环境风险评估关键技术探讨[J]. 生态毒理学报, 2015, 10(1): 66-80
Mei C F, Chen J L, Tian Y J, et al. Review on recent approaches for marine environmental risk assessment of active substances in antifouling paints [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2015, 10(1): 66-80 (in Chinese)
- [15] European Communities (EC). Technical guidance document on risk assessment [R]. Messina, Italy: Institute for Health and Consumer Protection, European Communities, 2003
- [16] 李霖, 刘征涛, 刘秀华, 等. 菲的淡水沉积物环境预测无效应浓度推导[J]. 环境科学研究, 2014, 27(7): 790-796
- Li J, Liu Z T, Liu X H, et al. Derivation of predicted no effect concentrations for phenanthrene in freshwater sediments [J]. Research of Environmental Sciences, 2014, 27(7): 790-796 (in Chinese)
- [17] 张怡婷, 王蕾, 刘济宁, 等. 应用不同毒理学终点评估酚类物质的生态危害和风险[J]. 生态与农村环境学报, 2016, 32(2): 326-331
Zhang Y T, Wang L, Liu J N, et al. Using different toxicological end points to evaluate phenolic compounds for ecological hazard and risk [J]. Journal of Ecology and Rural Environment, 2016, 32(2): 326-331 (in Chinese)
- [18] 那广水, 高会, 方小丹, 等. 黄渤海近岸海域酚类内分泌干扰物分布特征及其来源解析[J]. 中国科学:化学, 2013, 43(7): 911-918
Na G S, Gao H, Fang X D, et al. Analysis on distribution and sources of phenols endocrine disruptors in coastal waters of China [J]. Scientia Sinica Chimica, 2013, 43(7): 911-918 (in Chinese)
- [19] Gassel M, Harwani S, Park J S, et al. Detection of nonylphenol and persistent organic pollutants in fish from the North Pacific Central Gyre [J]. Marine Pollution Bulletin, 2013, 73: 231-242
- [20] Zgoła-Grześkowiak A, Grześkowiak T, Rydlichowski R, et al. Determination of nonylphenol and short-chained nonylphenol ethoxylates in drain water from an agricultural area [J]. Chemosphere, 2009, 75: 513-518
- [21] 张悦君, 曾丽璇. 珠三角水体及河蚬中双酚 A 和壬基酚含量调查[J]. 广州化工, 2016, 44(23): 120-121, 174
Zhang Y J, Zeng L X. Investigation on content of BPA and NP in the Pearl River Delta and *Corbicula fluminea* [J]. Guangzhou Chemical Industry, 2016, 44(23): 120-121, 174 (in Chinese)
- [22] 陈玫宏, 郭敏, 刘丹, 等. 典型内分泌干扰物在太湖及其支流水体和沉积物中的污染特征[J]. 中国环境科学, 2017, 37(11): 4323-4332
Chen M H, Guo M, Liu D, et al. Occurrence and distribution of typical endocrine disruptors in surface water and sediments from Taihu Lake and its tributaries [J]. China Environmental Science, 2017, 37(11): 4323-4332 (in Chinese)
- [23] Mohamed W A M, El-Houseiny W, Ibrahim R E, et al. Palliative effects of zinc sulfate against the immunosuppressive, hepato- and nephrotoxic impacts of nonylphenol in Nile tilapia (*Oreochromis niloticus*) [J]. Aquaculture, 2019, 504: 227-238
- [24] Fan Z L, Hu J, An W, et al. Detection and occurrence of chlorinated byproducts of bisphenol A, nonylphenol, and

- estrogens in drinking water of China: Comparison to the parent compounds [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(19): 10841-10850
- [25] 章勇, 张蓓蓓, 穆肃, 等. 液质联用法测定水中六溴环十二烷和四溴双酚 A [J]. *环境科学与技术*, 2014, 37(4): 107-112
- Zhang Y, Zhang B B, Mu S, et al. Determination of hexabromocyclododecane diastereoisomers and tetrabromobisphenol A in water by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 37(4): 107-112 (in Chinese)
- [26] Suzuki S, Hasegawa A. Determination of hexabromocyclododecane diastereoisomers and tetrabromobisphenol A in water and sediment by liquid chromatography/mass spectrometry [J]. *Analytical Sciences*, 2006, 22(3): 469-474
- [27] 曹洋, 李莉, 杨苏文, 等. 高效液相色谱法分析湖泊环境介质中的四溴双酚 A [J]. *吉林广播电视大学学报*, 2010(4): 9-10, 55
- [28] Liao C Y, Liu F, Guo Y, et al. Occurrence of eight bisphenol analogues in indoor dust from the United States and several Asian countries: Implications for human exposure [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(16): 9138-9145
- [29] Liao C, Liu F, Kannan K. Bisphenol S, a new bisphenol analogue, in paper products and currency bills and its association with bisphenol A residues [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(12): 6515-6522
- [30] Jin H B, Zhu L Y. Occurrence and partitioning of bisphenol analogues in water and sediment from Liaohe River Basin and Taihu Lake, China [J]. *Water Research*, 2016, 103: 343-351
- [31] Yamazaki E, Yamashita N, Taniyasu S, et al. Bisphenol A and other bisphenol analogues including BPS and BPF in surface water samples from Japan, China, Korea and India [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2015, 122: 565-572
- [32] 金显文, 丁建华, 张莉莉, 等. 两种环境雌激素对发头裸腹蚤的急性致毒研究 [J]. *淮北师范大学学报: 自然科学版*, 2014, 35(1): 43-45
- Jin X W, Ding J H, Zhang L L, et al. Studies on the acute toxicities of two environmental estrogens to *Daphnia magna* [J]. *Journal of Huaibei Normal University: Natural Science*, 2014, 35(1): 43-45 (in Chinese) ◆