

## 莱州湾海域双酚 A 污染现状调查

刘慧慧<sup>1</sup> 徐英江<sup>1</sup> 邓旭修<sup>2</sup> 宫向红<sup>1</sup> 宋秀凯<sup>1</sup>  
李凡<sup>1</sup> 张焕君<sup>1</sup> 田秀慧<sup>1</sup> 张秀珍<sup>1\*</sup>

(<sup>1</sup>山东省海洋水产研究所 山东省海洋生态修复重点实验室,烟台 264006)

(<sup>2</sup>烟台山水海产有限公司,264006)

**摘要** 本研究采用气相色谱-质谱法对莱州湾海域表层海水和生物体中双酚 A 含量进行调查监测。结果显示,莱州湾 29 个站位表层海水均有双酚 A 检出,浓度为 7.6~152 ng/L,平均浓度为 41 ng/L;该海域 14 种生物体中双酚 A 浓度介于 ND~13.6  $\mu\text{g}/\text{kg}$  之间;扁玉螺、脊腹褐虾和青鳞小沙丁鱼对双酚 A 的浓缩系数(BCF)较高,分别为 137、133 和 124,鲷和银鲳较低,分别为 40.1 和 45.6。莱州湾海域已经遭受双酚 A 污染,存在潜在的生态安全问题。

**关键词** 双酚 A 莱州湾 表层海水 生物体 气相色谱-质谱法

**中图分类号** S949 **文献标识码** A **文章编号** 1000-7075(2013)04-0016-05

## Survey of bisphenol A contamination in Laizhou Bay

LIU Hui-hui<sup>1</sup> XU Ying-jiang<sup>1</sup> DENG Xu-xiu<sup>2</sup> GONG Xiang-hong<sup>1</sup>  
SONG Xiu-kai<sup>1</sup> LI Fan<sup>1</sup> ZHANG Huan-jun<sup>1</sup> TIAN Xiu-hui<sup>1</sup>  
ZHANG Xiu-zhen<sup>1\*</sup>

(<sup>1</sup> Shandong Provincial Key Laboratory of Restoration for Marine Ecology,  
Marine Fisheries Research Institute of Shandong Province, 264006)

(<sup>2</sup> Yantai Shanshui Seafood Co. Ltd, 264006)

**ABSTRACT** Bisphenol A (BPA) in surface seawater and marine organisms in Laizhou Bay was analyzed by GC-MS in our research. The results showed that BPA was detected in the seawater of all the 29 sites and the concentrations ranged between 7.6~152ng/L, with the average concentration of 41ng/L. BPA concentrations in marine organism ranged between ND~13.6 $\mu\text{g}/\text{kg}$ . Bioconcentration factor (BCF) of BPA varied in different organisms. BCFs of *Noverita didyma*, *Crangon affinis* and *Sardinella zunasi* were 137, 133 and 124 respectively, higher than that of *Platycephalus indicus* and *Pampus argenteus*, which were 40.1, 45.6 respectively. In general, Laizhou Bay is already polluted by BPA, which may potentially bring about ecological problems.

国家海洋公益性行业科研专项(201105013)、水生动物营养与饲料泰山学者岗位和山东省科学技术发展计划项目(2012GHY11517)共同资助

\* 通讯作者。E-mail: zxz0535501@126.com

收稿日期:2012-07-26;接受日期:2012-10-16

作者简介:刘慧慧(1981-),女,助理研究员,主要从事海洋环境研究。E-mail: liuhh615@163.com, Tel: (0535)6939828

**KEY WORDS** Bisphenol A Laizhou Bay Surface seawater Marine organism GC-MS

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,目前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(孙卫玲等 2004)。目前我国尚无关于双酚 A 生产、消耗和排放的规定(Bian *et al.* 2010),环境中的双酚 A 主要是由于生产和制造过程中低浓度直接排放和在制造或使用过程中的无序排放造成的(Staples *et al.* 1998)。在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(Staples *et al.* 1998;Furhacker *et al.* 2000)。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(孙胜龙 2005),所以它在环境中的分布特征也备受关注。

莱州湾是渤海三大海湾之一,位于渤海南部,西起现代黄河新入海口,东迄妃姆角,海岸线长 319.06 km,水交换能力较差。20 世纪 80 年代以来,莱州湾污染状况得到多次调研,但均未涉及双酚 A。本研究采用气相色谱-质谱法对在莱州湾海域 37 个站位采集到的水和生物体样品进行双酚 A 浓度检测,进而对该海域双酚 A 污染状况进行科学评价,为科学治理该海域污染提供基础数据。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料

气相色谱-质谱联用仪(6890N-5973i, Agilent, 美国),AccuPrepMPS 凝胶渗透色谱分离系统(GPC, 美国 J2 Scientific 公司),超纯水仪(Milli Q Gradient, Millipore, 法国),高速离心机(TGL-10C, 安亭科学仪器厂, 上海),氮吹仪(N-EVAPTM112, Organomation Associates, 美国),旋转蒸发仪(Laborota 4001, Heidolph, 德国),固相萃取小柱(HLB 小柱, 60 mg, 3 ml)。甲醇,丙酮,环己烷,正己烷均为色谱级;盐酸为分析纯;七氟丁酸酐(纯度>99.0%);所用水为超纯水;双酚 A 标准品(纯度>98.5%)。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 监测站位

2011 年 5 月,在莱州湾海域以均匀布设原则设置了 29 个站位,由西向东、由北向南依次排列,如图 1 所示。

#### 1.2.2 样品采集

海水样品:采用 5 L 卡盖式采水器,采集海水表层 0.1~1 m 范围内的海水,每个站位至少采集 1 L,保存于棕色玻璃瓶中。

生物样品:采用单船底拖网方式取得,上岸后立即将各生物品种分类,-18℃冷藏保存。

#### 1.2.3 样品前处理

海水样品:量取经过滤处理的海水 500 ml,用稀盐酸调 pH 值至 3,加 40 ml 甲醇混匀。事先用 5 ml 甲醇、5 ml 水平衡 HLB 固相萃取小柱(60 mg, 3 ml),将水样过柱,控制流速为 3~4 ml/min。用 10 ml 50% 甲醇溶液淋洗小柱,将固相萃取柱抽干,用 10 ml 甲醇洗脱,收集洗脱液于 10 ml 具塞玻璃离心管中,于 40℃ 水浴中氮气吹干,待衍生。

生物样品:将样品自然解冻均质,称取 5±0.05g,于 50 ml 离心管中,加 10% 碳酸钠溶液 3 ml,乙酸乙酯

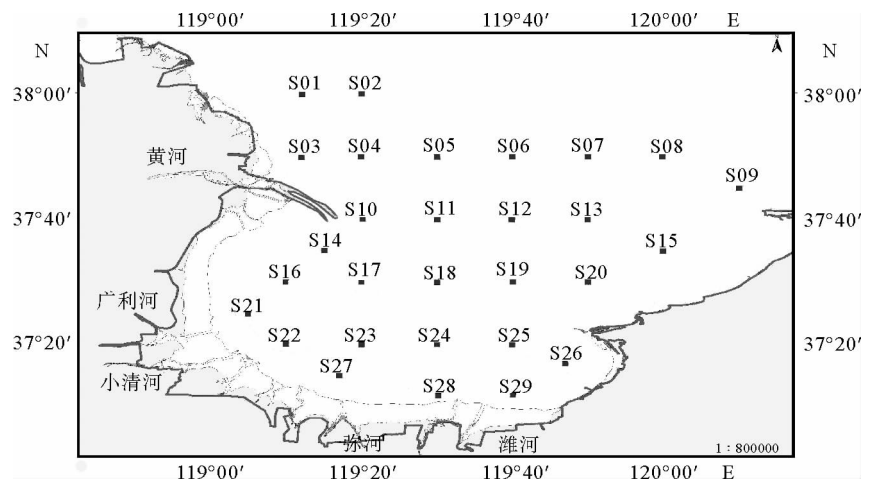


图 1 取样站位

Fig. 1 Map of the sampling stations

20 ml, 漩涡混匀, 超声提取 10 min, 4 000 r/min 离心 10 min, 取上清液至 100 ml 梨形瓶中。残渣再用 10 ml 乙酸乙酯重复提取一次, 合并上清液, 于 40℃ 旋转蒸发至干, 用环己烷-乙酸乙酯溶液 (1/1, v/v) 溶解残留物并定容至 10 ml, 通过样品环取 5 ml 注入 GPC 柱, 泵流速 4.7 ml/min, 弃去 0~9 min 流分, 收集 9~15 min 流分, 15~30 min 冲洗 GPC 柱。洗脱液为乙酸乙酯-环己烷 (1/1, v/v)。将收集的流分 40℃ 旋转蒸发至干, 残渣用 1 ml 甲醇溶解, 加 9 ml 水稀释。再经 HLB 固相萃取小柱净化 (步骤同海水), 待衍生。

样品衍生: 于上述具塞玻璃离心管中加入七氟丁酸酐 30  $\mu$ l、丙酮 70  $\mu$ l, 盖紧盖子, 漩涡混合 30 s, 于 30℃ 恒温箱中衍生 30 min, 氮气吹干, 用正己烷定容至 0.5 ml, 漩涡混合 10 s, 供 GC-MS 分析。

#### 1.2.4 测定条件

##### 1.2.4.1 色谱条件

色谱柱: HP-5ms, 30 m  $\times$  0.25 mm (i. d.)  $\times$  0.25  $\mu$ m, 柱温: 120℃ 保持 2 min, 以 15℃/min 升至 250℃, 以 5℃/min 升至 300℃, 保持 5 min; 载气: 高纯氦气, 流量: 1.0 ml/min; 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  $\mu$ l。

##### 1.2.4.2 质谱条件

离子源: EI; 离子源温度: 230℃; 四级杆温度: 150℃; 接口温度: 280℃; 溶剂延迟: 7 min; 选择离子检测 (SIM), 定性离子: 620, 331, 315, 定量离子: 605。

##### 1.2.5 气相色谱-质谱测定

按照 1.2.4 测定标准工作溶液和样品, 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。

### 1.3 质量保证

在空白生物体样品中添加适量双酚 A 标准溶液, 制成 0.3、1、5  $\mu$ g/kg 3 个浓度的加标样品, 每个浓度设 5 个平行样品, 回收率 75.6%~88.7%, 相对标准偏差为 4.2%, 以 S/N=10 计, 方法定量限为 0.3  $\mu$ g/kg。

在空白海水样品中添加适量双酚 A 标准溶液, 制成 3、10、50 ng/L 3 个浓度的加标样品, 每个浓度设 5 个平行样品, 回收率 82.1%~90.2%, 相对标准偏差为 4.5%, 以 S/N=10 计, 方法定量限为 3 ng/L。

## 2 结果与讨论

### 2.1 莱州湾海域表层海水中双酚 A 的分布特征

莱州湾 29 个站位海水均有双酚 A 检出, 浓度为 7.6~152 ng/L, 平均浓度 41 ng/L, 最高浓度出现在 S17 (37°40'N、119°20'E) 站位, 最低浓度出现在 S22 (37°30'N、119°30'E) 站位。位于莱州湾南部的 S25、S26、S27、S28 站位, 西部黄河入海口附近海域 S02、S04、S14、S17 站位双酚 A 浓度高于平均值, 其中处于黄河入海口附近区域的双酚 A 浓度大于 100 ng/L。分布规律如图 2 所示, 西部黄河口附近浓度最高, 南部近岸海域高于北部。这一分布规律明显与入海河流的分布有着密切的关系, 黄河、潍河、胶莱河的污水排放应该是造成该两块区域海水中双酚 A 高浓度的重要原因。莱州湾北部的广阔海域双酚 A 浓度较低, 可能是由于与渤海水交换条件较好且远离陆地, 入海河流对其影响较小。

国内外对水体中双酚 A 的分布多有报道。韩国西瓦湖水体双酚 A 的浓度为 6.7~37.8 ng/L (李正炎等

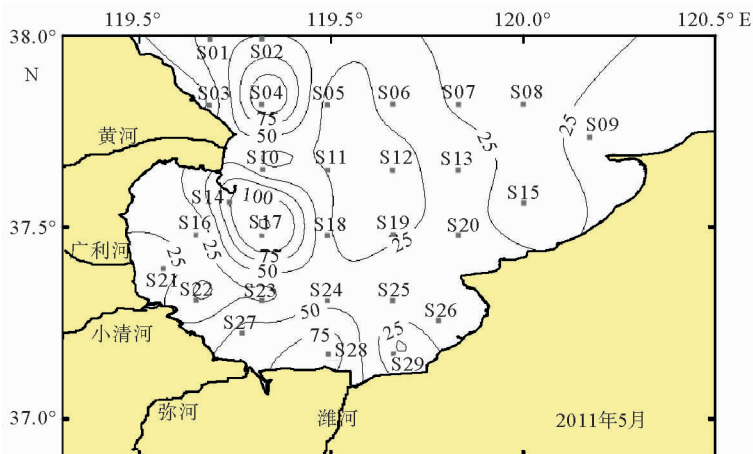


图2 2011年5月莱州湾海域海水中双酚A分布 (ng/L)

Fig.2 Distribution of bisphenol A in surface seawater of Laizhou Bay in May, 2011

2004);西瓦湖北岸河流中的双酚A浓度为62.9~3 035 ng/L;英国地表水的双酚A浓度介于0.5~16 ng/L(Li *et al.* 2001);日本Tama河河水中的双酚A浓度为10~90 ng/L(Matsumoto *et al.* 1977);德国Rhine河中的双酚A浓度为10~119 ng/L(Staples *et al.* 1998);德国Elbe河中的双酚A浓度为9~776 ng/L(Heemken *et al.* 2001);我国松花江水双酚A含量为13.0~206.5 ng/L(张照韩等 2011);松花江哈尔滨段江水双酚A含量为22~49 ng/L(邵晓玲等 2008)。Sharma等(2009)调查了世界不同区域河流中双酚A浓度,发现其浓度范围在0.5~4 000 ng/L。与国内外其他河流相比,莱州湾海域海水双酚A浓度处于中等污染水平。莱州湾由入海河流所辐射的地域范围大,沿岸工业发达,加之莱州湾半封闭状态致使水交换能力较差,是导致该海域水体中双酚A浓度较高的主要原因。

## 2.2 莱州湾海域生物体中双酚A的含量特征

本研究对莱州湾海域29个站位捕捞的14种生物体进行调查,品种涉及鲷、矛尾虾虎鱼、口虾姑等。结果显示,生物体中双酚A浓度差异较大,浓度介于ND~13.6  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 之间。其中,S27站位的扁玉螺、S15站位的脊腹褐虾和S21站位的枪乌贼浓度较高,分别为13.6、12.2和11.7  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ,这3个站位也是表层沉积物中双酚A浓度较高的站位(刘慧慧等 2012),扁玉螺、脊腹褐虾、枪乌贼的栖所类型均为底层,受表层沉积物中双酚A浓度影响较大,而同站位的其他生物品种双酚A浓度所呈现的多样性则表明除了站位所造成的影响外,生物体自身特征如生物链等级、栖所类型、活动范围、食性等也是引起其体内双酚A浓度差异的原因。黄海沿岸底栖生物(蚬子、飞蛤、花蛤)体内双酚A浓度为3.92~40.05  $\mu\text{g}/\text{kg}$ (邵泽伟 2011),数值明显高于本研究,在一定程度上说明黄海沿岸表层沉积物中双酚A浓度高于本研究海域(刘慧慧等 2012)。

## 2.3 莱州湾海域生物体对双酚A的浓缩系数

生物浓缩系数(BCF)表示水体中的生物通过生物富集作用将进入水体的某种物质在其体内积累的程度,用生物体内该物质的浓度同它周围水中的浓度比值表示。有研究表明,水体向生物体转移相差 $10^4 \sim 10^5$ 个数量级,最高富集倍数可达十几万倍(王桂浩 2011)。本研究29个站位共采集到14个生物品种,对单个站位中数量不少于6的生物样品及该站位海水中双酚A含量进行统计分析,生物体和海水中双酚A浓度及浓缩系数见表1。

表1 莱州湾海域生物体、海水中双酚A浓度和浓缩系数( $n \geq 6$ )

Table 1 Concentration and BCF of bisphenol A in surface seawater and marine organisms of Laizhou Bay ( $n \geq 6$ )

种类 Species	生物体中双酚A浓度 Concentration of BPA in marine organisms( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	海水中双酚A浓度 Concentration of BPA in surface seawater( $\mu\text{g}/\text{L}$ )	浓缩系数 BCF of BPA
扁玉螺 <i>Neverita didyma</i>	6.28 $\pm$ 0.25	0.046 $\pm$ 0.003	137
脊腹褐虾 <i>Crangon affinis</i>	3.71 $\pm$ 0.21	0.028 $\pm$ 0.001	133
青鳞小沙丁鱼 <i>Sardinella zunasi</i>	6.93 $\pm$ 0.20	0.056 $\pm$ 0.005	124
小黄鱼 <i>Larimichthys polyactis</i>	1.12 $\pm$ 0.12	0.010 $\pm$ 0.001	112
矛尾虾虎鱼 <i>Chaeturichthys stigmatias</i>	3.77 $\pm$ 0.11	0.037 $\pm$ 0.001	101
口虾姑 <i>Squilla orarotia</i>	4.16 $\pm$ 0.17	0.042 $\pm$ 0.003	99.0
方氏云鳚 <i>Pholis fangi</i>	2.31 $\pm$ 0.18	0.025 $\pm$ 0.001	92.4
枪乌贼 <i>Loliolus beka</i>	3.79 $\pm$ 0.06	0.042 $\pm$ 0.002	90.2
斑鲆 <i>Konosirus punctatus</i>	4.99 $\pm$ 0.15	0.056 $\pm$ 0.003	89.1
赤鼻棱鳀 <i>Thryssakammalensis</i>	1.87 $\pm$ 0.03	0.023 $\pm$ 0.001	81.3
日本鲟 <i>Charybdis japonica</i>	3.87 $\pm$ 0.10	0.048 $\pm$ 0.002	80.6
豆形拳蟹 <i>Philyra pisum</i>	2.74 $\pm$ 0.13	0.052 $\pm$ 0.001	52.7
银鲳 <i>Pampus argenteus</i>	1.46 $\pm$ 0.06	0.032 $\pm$ 0.002	45.6
鲷 <i>Platycephalus indicus</i>	2.93 $\pm$ 0.08	0.073 $\pm$ 0.005	40.1

从浓缩系数来看,扁玉螺、脊腹褐虾和青鳞小沙丁鱼较高,分别为137、133和124,鲷和银鲳最低,分别为

40.1 和 45.6。表 1 中生物体中双酚 A 浓度是所有站位同一生物品种双酚 A 浓度的平均值,因此,站位对数据的影响可以排除,浓缩系数可以很好地反映不同生物品种对双酚 A 的富集特性。本研究结果中浓缩系数最大的 3 种生物扁玉螺、脊腹褐虾和青鳞小沙丁鱼的共同特征是体型较小,而浓缩系数最小的两种生物鲷和银鲳体型均较大,因此初步推测,在相同的生活环境中,体型小的生物体对双酚 A 的富集能力更强,该结论有待进一步验证。

## 2.4 莱州湾海域双酚 A 潜在风险评估

毒理学研究表明,双酚 A 对泥螺 *P. antipodarum* 胚胎生成的 28d 半效应浓度( $EC_{50}$ )为  $5.67 \mu\text{g}/\text{kg}$ ,10% 效应浓度( $EC_{10}$ )仅为  $0.19 \mu\text{g}/\text{kg}$ (Duft *et al.* 2003)。本研究数据显示,青鳞小沙丁鱼和扁玉螺体内双酚 A 含量已经超过  $EC_{50}$ ,所有监测生物品种体内双酚 A 含量均超过  $EC_{10}$ ,可见目前莱州湾海域双酚 A 污染已经对该海域生物群体构成危害。

## 3 结论

1) 莱州湾 29 个站位表层海水均有双酚 A 检出,浓度为  $7.6 \sim 152 \text{ ng}/\text{L}$ ,平均浓度  $41 \text{ ng}/\text{L}$ ,分布规律为西部黄河口附近浓度最高,南部近岸海域高于北部。这一分布规律明显与入海河流的分布有着密切的关系。

2) 莱州湾海域 29 个站位捕捞的 14 种生物体中双酚 A 浓度差异较大,浓度介于  $\text{ND} \sim 13.6 \mu\text{g}/\text{kg}$  之间。各站位表层沉积物中双酚 A 含量是生物体中双酚 A 含量的主要影响因素,生物体自身特征如生物链等级、生活海层、活动范围、食性等也是引起其体内双酚 A 浓度差异的原因。

3) 14 种生物体中,扁玉螺、脊腹褐虾和青鳞小沙丁鱼对双酚 A 的生物浓缩系数较高,分别为 137、133 和 124,鲷和银鲳最低,分别为 40.1 和 45.6,生物体对双酚 A 的富集能力可能与其体型大小负相关。

4) 14 种生物体中,青鳞小沙丁鱼和扁玉螺体内双酚 A 含量已经超过双酚 A 对泥螺胚胎生成的四周半效应浓度( $EC_{50}$ ),所有监测生物品种体内双酚 A 含量均超过  $EC_{10}$ ,可见目前莱州湾海域双酚 A 污染已经对该海域生物群体构成危害。

## 参 考 文 献

- 王桂浩. 2011. 钱塘江杭州段多氯联苯的污染特征、累积风险及来源初探. 见:浙江大学硕士学位论文
- 刘慧慧,徐英江,邓旭修,宫向红,宋秀凯,张焕君,田秀慧,黄会,张秀珍. 2012. 莱州湾海域表层沉积物中双酚 A 分布特征. 环境化学,31(10): 1654-1655
- 孙卫玲,倪晋仁,郝鹏鹏. 2004. 泥沙对双酚 A 的吸附及其影响因素研究. 海洋科学学报,24(6):975-981
- 孙胜龙. 2005. 环境激素与人类未来,北京:化学工业出版社
- 李正炎, Donghao Li. 2004. 西瓦湖及其邻近河流中双酚 A 的浓度分布. 海洋湖沼通报,2: 30-35
- 张照韩,冯玉杰,高鹏,孙清芳,任南琪. 2011. 松花江水中内分泌干扰物及雌激素活性调查. 哈尔滨工业大学学报,43(12): 63-67
- 邵泽伟. 2011. 黄海沿岸生物和沉积物中酚类检测及分布特征. 见:大连海事大学硕士学位论文
- 邵晓玲,马军松. 2008. 松花江水中 13 种内分泌干扰物的初步调查. 环境科学学报,28(9): 1910-1915
- Bian HY, Li ZY, Liu P. 2010. Spatial distribution and deposition history of nonylphenol and bisphenol A in sediments from the Changjiang River (Yangtze River) Estuary and its adjacent East China Sea. Acta Oceanol Sin 29(5): 44-51
- Duft M, Schulte Oehlmann U, Weltje L and 2 others. 2003. Stimulated embryo production as a parameter of estrogenic exposure via sediments in the freshwater mud snail *Potamopyrgus antipodarum*. Aquat Toxicol 64(4): 437-449
- Furhacker M, Scharf S, Weber H. 2000. Bisphenol A: emissions from point sources. Chemosphere 41(5): 751-756
- Heemken OP, Reincke H, Stachel B, Theobald N. 2001. The occurrence of xenoestrogens in the Elbe River and the North Sea. Chemosphere 45: 245-259
- Li DH, Park J, Oh JR. 2001. Silyl derivatization of alkylphenols, chlorophenols and bisphenol A for simultaneous GC/MS determination. Analytical Chemistry 73: 3089-3095
- Matsumoto G, Ishiwatari R, Hayna T. 1977. Gas chromatographic mass spectrometric identification of phenols and aromatic acids in river waters. Water Research 11: 693-698
- Sharma VK, Anquandah GAK, Yngard RA and 6 others. 2009. Nonylphenol, octylphenol, and bisphenol-A in the aquatic environment; a review on occurrence, fate, and treatment. Journal of Environment Science and Health, Part A Environmental Science 44(5): 423-442
- Staples AC, Dorn BP, Klecka MG. 1998. A review of the environmental fate, effects, and exposures of bisphenol A. Chemosphere 36(10): 2149-2173