

壬基酚聚氧乙烯醚在污水处理过程中的迁移转化行为

马兴杰¹, 邵兵^{1,2}, 胡建英^{1*}, 杨敏² (1. 北京大学城市与环境学系, 北京 100871; 2. 中国科学院生态环境研究中心环境水化学国家重点实验室, 北京 100085)

摘要:用正相色谱-质谱联用法(NPLC-MS)分离分析高聚合度的 NP_nEO(*n* > 2), 用气相色谱-质谱联用方法(GC-MS)测定其中的 NP, NP1EO 和 NP2EO 浓度, 对 NP_nEO 在城市污水处理厂的迁移转化行为进行了研究. 在污水处理厂的进水中, 检测出 NP 和 NP_nEO(*n* = 1 ~ 23), 总浓度为 174nmol/L, 其中 NP2EO 的浓度最高, 为 89.6nmol/L; 其次分别为 NP(42.2 nmol/L) 和 NP1EO(12.2 nmol/L); 出水中同样检测出 NP 和 NP_nEO(*n* = 1 ~ 18), 其中 NP2EO 的浓度最高, 为 37.2nmol/L; 其次分别为 NP(6.64 nmol/L) 和 NP1EO(0.135 nmol/L). 在城市污水处理过程中, NP_nEO 从高聚合度降解成低聚合度, NP 和 NP_nEO 的总去除率为 71%. 另外, NP 和 NP_nEO 在污泥及污泥过滤水中的分配表明污泥对 NP_nEO 有明显的吸附作用, 并近似符合 Dubinin-Astakhov 等温吸附.

关键词:壬基酚聚氧乙烯醚; 内分泌干扰物质; 污水处理; LC-MS; GC-MS

中图分类号: X131 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2002)05-04-0080

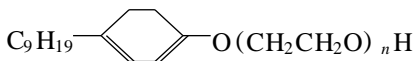
The Transformation of Nonylphenol Ethoxylates in Sewage Treatment

Ma Xingjie¹, Shao Bing^{1,2}, Hu Jianying¹, Yang Min² (1. Department of Urban and Environmental Sci., Peking University, Beijing, 100871, China; 2. State Key Lab of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100085, China)

Abstract: The concentrations of individual NP_nEO (*n* > 2) were separated and analyzed by normal phase liquid chromatography-mass spectrometry (NPLC-MS), and those of NP, NP1EO and NP2EO were determined by GC-MS. NP and NP_nEO (*n* = 1 ~ 23) were found in the influent water, and the concentration of total NP_nEO was 174nmol/L. Of NP_nEO, the abundance of NP2EO (89.6 nmol/L) was the highest, and next was NP (42.2 nmol/L) followed by NP1EO (12.2 nmol/L). 71% NP and NP_nEO were removed by sewage treatment process and the adsorption on sludge contributed to the removal for these compounds. It was found that the adsorption of NP_nEO on sludge followed the Dubinin-Astakhov model, assuming each NPEO were with similar adsorption potential.

Keywords: nonylphenol ethoxylates; endocrine disruptors; sewage treatment; LC-MS; GC-MS

烷基酚聚氧乙烯醚(AP_nEO), 广泛地适用于工业、农业以及民用领域. 据 1998 年的统计资料显示, 我国的年产量约为 5 万 t^[1]. 在 AP_nEO 中, 应用最为广泛的是壬基酚聚氧乙烯醚(NP_nEO), 其产量约占 80%. 结构式为:



在自然环境及城市污水处理厂中, NP_nEO 生物分解, 最后以壬基酚的氧乙烯醚和氧乙酸低聚物以及壬基酚(NP)等形式残留于环境中^[2]. 与母体化合物相比, 这些代谢产物呈现出难降解性、较强的生物累积性和毒性. 已有研究表明 NP、NP1EO、NP2EO 具有内分泌干扰作用^[3].

本文着重研究了北京市某一污水处理厂的污水处理过程中的 NP_nEO 不同聚合度的浓度分布, 进而讨论 NP_nEO 占主体的迁移转化行为, 为其环境风险评价提供依据.

1 实验部分

1.1 标准品、试剂及材料

混合标样 NP15EO 和 NP9EO(平均聚合度分别为 15 和 9) 以及纯标 NP1EO、NP2EO、NP3EO、NP4EO、NP5EO、NP6EO(东京化成). 超纯水(电导率 18.1 cm⁻¹); 乙腈、二氯甲烷、

基金项目: 国家杰出青年科学基金项目(49925103); 国家自然科学基金项目(40024101)

作者简介: 马兴杰(1972~), 男, 硕士.

收稿日期: 2001-09-11; 修订日期: 2001-12-19

* 通讯联系人

甲醇均为 HPLC 级 (Fisher 公司); Supleclean ENVIR-Carb (GCB) 固相萃取柱 (500mg/6CC, Supleco Co. Bellefonte, P. A); ODS (C18) 固相萃取柱 (500mg, 6mL) (J & W 公司).

Capcell Pak C18 预柱 (50mm × 2.1mm × 3μm, Shishedo, Japan), Spherisorb Sw3 分离柱 (150mm × 2.1mm × 3μm) (Waters Co.).

1.2 仪器

Waters Alliance 2690 液相色谱和 Waters Micromass ZMD 质谱联用仪 (Waters 公司); HP5890-5971 气相色谱和质谱联用仪; VAC E-LUT SPS 24 固相萃取真空器 (Varian 公司); 旋转蒸发器 (上海申生科技有限公司).

1.3 样品采集与前处理

分别采集北京市某污水处理厂进水、氧化沟和出水水样. 另外考虑到污泥的吸附等因素, 还采取了脱水污泥样品以及污泥经压滤后的水. 采样时间为 2001-04-08, 样品采集后立即送往实验室进行处理.

(1) 水样前处理 分别取进水、曝气池水、出水 and 污泥滤水 100mL、100mL、500mL 和 100mL, 用浓盐酸酸化至 pH 约为 3; 以 10 ~ 15mL/min 的上样速度通过活化后的 GCB 固相萃取柱 (活化条件: 10mL 含 50mmol/L 甲酸的二氯甲烷和甲醇 (70/30, V/V) 溶液、10mL CH₃OH 和 10mL pH 约为 3 的超纯水); 再用 10mL 50mmol/L 甲酸的二氯甲烷和甲醇 (70/30) 溶液洗脱. 洗脱液在微弱氮气流下吹干, 用乙腈定容至 10mL, 供 LC-MS 分析. 然后取其中的 1mL, 在微弱的氮气流下吹干, 用正己烷定容至 1mL, 供 GC-MS 分析.

(2) 污泥样品前处理 污泥样品在室温下自然风干, 粉碎后, 过 200 目筛, 备索氏提取用. 准确称取 2g 研磨好的污泥样品用 100mL 的甲醇-二氯甲烷 (70/30, V/V) 混合溶剂在 80℃ 索氏提取 14h. 萃取液在 30℃ 旋转蒸发至 1mL, 用 400mL 超纯水溶解. 用浓盐酸酸化至 pH 值约为 3; 以 5mL/min 的上样速度通过用 6mL 甲醇和超纯水相继活化后的 C18 固相萃取柱提纯净化; 再用 10mL 正己烷-二氯甲烷混合溶剂 (20

80, V/V) 淋洗. 淋洗液在微弱氮气流下吹干, 用乙腈定容至 1mL, 供 HPLC-MS 分析. 然后取其中的 0.5mL, 用氮气吹干, 用正己烷定容至 0.5mL, 供 GC-MS 分析.

1.4 分析条件及定量

LC-MS 分析条件: HPLC 采用 C18 预柱和硅胶分析柱, 以水和乙腈为流动相^[4]; MS 条件为: 电喷雾离子化、正离子方式 (ESI⁺); 扫描范围 200 ~ 1500 (m/z); 毛细管电压 3.5 kV; 锥孔电压: 20 ~ 70V 梯度变化; 源温度 120℃; 脱溶剂气温度 180℃.

定量: 标样中 NP_nEO 的定量采用外标法, 由于聚合度大于 6 的 NPEO 的标样无法获得, 因此, 假定每种 NPEO 的摩尔吸光系数相同^[4], 用 LC-UV 测定 NP9EO 或 NP15EO 的摩尔分配, 从而确定出 NP9EO 或 NP15EO 中各物质的组成. 由此, 可以得到 LC-MS 中各物质的标准曲线.

NP, NP1EO 和 NP2EO 用上述的 LC-MS 方法, 灵敏度较低, 改用 GC-MS 分析, 条件如文献^[5].

2 结果与讨论

2.1 进水中的 NP_nEO

图 1(a) 为混合标准样品 NP9EO 各组分的浓度分布图, 各 NPEO 的浓度近似呈以聚合度 (EO 数) 9 为中心的 Poisson 分布. 图 1(b) 为城市污水处理厂进水中的 NP_nEO 的组成分布图, EO 数大于 2 的 NPEO 组成分布和标样 NP9EO 的分布比较类似, 也近似呈 Poisson 分布, 其中聚合度从 8 到 12 的浓度最大; 但 NP, NP1EO 和 NP2EO 的浓度较高, 其浓度总和为 143.9nmol/L, 约占总量的 82.7%. 这一结果说明 NP_nEO 在进入污水处理厂以前, 已经发生了 EO 链断裂的生物降解. 值得注意的是用 LC-MS 没有检测出 NP_nEO 的酸类代谢产物. 迄今的分解机理表明, 酸性物质是 NP_nEO 在好氧条件下的分解产物, 而 NP 则是在厌氧条件下的代谢产物^[6], 因此, 作者推测进水中的 NP 可能发生在进入污水处理厂之前的某个厌氧环节, 如工厂输送到污水处理厂的排污管道内等.

从具体的浓度分布来看, NP 为 42.16nmol/L, NP2EO 为 89.56nmol/L, NP1EO 的浓度相对较低, 为 12.18nmol/L, 这一现象说明一旦 NP_nEO 降解生成 NP1EO, 就能够快速生成 NP, 即 NP1EO 降解生成 NP 的速率比 NP2EO 降解生成 NP1EO 的速率大。

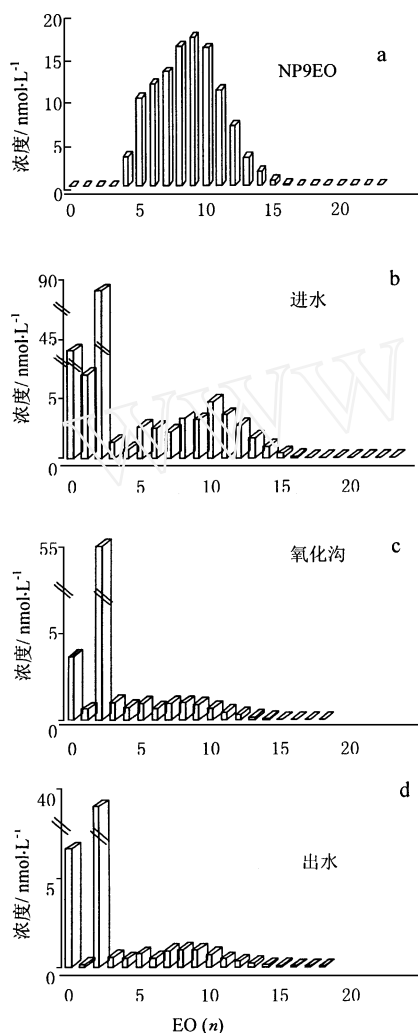


图1 NP_nEO 标样及在污水处理厂的浓度分布
Fig.1 Distribution of NP_nEO in standard sample and sewage treat plant

2.2 氧化沟及出水中的 NP_nEO 类物质

图 1(c) 和 (d) 分别为 NP_nEO 在氧化沟和污水处理厂出水中的 NP_nEO 类物质的浓度分布. 对于聚合度大于 2 的 NP_nEO, 最大浓度分布为聚合度 7 和 8, 同进水的最大浓度分布范围

(聚合度从 8 ~ 12) 相比, 向低聚合度方向移动, 说明在污水的处理过程中, NP_nEO 发生了 EO 链断裂的生物降解行为。

同进水中各物质的浓度分布相类似, 氧化沟和出水中的主要成分也为 NP, NP1EO 和 NP2EO. 这 3 种物质的浓度总和分别为 56.2nmol/L 和 43.9nmol/L, 分别占总浓度的 87.8% 和 86.9%, 同进水的 82.7% 相比, 差别不大. 已有的毒理学实验表明, 当环境中 NP 的浓度超过 10μg/L, 即大约 45 nmol/L 时, 能诱导雄性鱼的卵黄蛋白原显示内分泌干扰作用, 而 NP2EO 的内分泌干扰作用大小与 NP 的作用大致相同^[7,8]. 因此出水中 NP 和 NP_nEO 的浓度水平存在潜在的环境风险。

比较进水和出水, NP, NP1EO 和 NP2EO 这 3 种物质在城市污水中的去除率分别为 84.2%, 98.9% 和 58.5%, 而其他 NP_nEO 总的去除率为 78%. 造成这 3 个物质去除率差异的原因, 除了生物降解的速率不同以外, 另一个重要的原因可能是由于 NP 和 NP_nEO 在污泥上的吸附性能不同造成。

2.3 污泥中的 NP_nEO 类

为了研究 NPEO 在污泥中的吸附, 同时测定了污泥及其滤水中的浓度分配, 结果示于图 2(b). 其中, NP2EO 的浓度最高, 为 1934nmol/kg, 其次是 NP, 为 861.5nmol/kg, NP1EO 为 253.6 nmol/kg. 其余的随着聚合度从 3 增加到 13, 由 139.3nmol/kg 减少到 0.054nmol/kg. 图 2(a) 为污泥过滤水中 NP_nEO 的浓度分布. NP2EO 和 NP 的浓度也较高, 分别为 93.66nmol/L 和 2.998nmol/L, 但长链 NP_nEO 的浓度呈 Poisson 分布, 和污泥中的浓度分布有很大的不同. 表 1 列出了 NP 和聚合度从 1 到 13 的 NP_nEO 在污泥和污泥过滤水中的浓度和分配比. 可以看出, NP1EO 的分配比最高, 其次是 NP, 而 NP2EO 的分配系数却较低. 由于 NP 和 NP_nEO 的物理化学性质比较接近, 其辛醇/水分配比为 5.4 ~ 5.6, 因此可以认为这些物质在污泥上的吸附性能比较相近^[9]. 假定不同聚合度的 NPEO 为一类物质, 则 NP_nEO 等温吸

附曲线如图 3 所示,近似符合 Dubinin-Astakhov 等温线^[10].

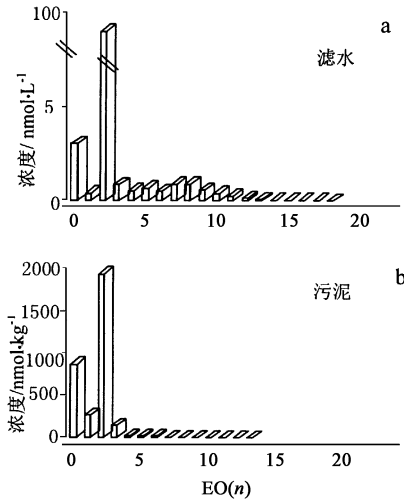


图 2 污泥过滤水和污泥中 NP_nEO 的浓度分布
Fig. 2 Distribution of NP_nEO in sludge and dehydrate

表 1 污泥和污泥过滤水中的 NP_nEO 浓度 (nmol/kg) 以及在两相中的分配

Table 1 Concentration distribution of NP_nEO in sludge and dehydration water

聚合度	污泥水	污泥	分配比
0	2.998	861.5	287
1	0.378	253.6	670
2	93.66	1934	20.6
3	0.84	139.3	166
4	0.503	17.6	35
5	0.635	13.13	20.7
6	0.484	9.434	19.5
7	0.875	2.695	3.08
8	0.852	1.469	1.72
9	0.556	1.098	1.98
10	0.376	0.66	1.76
11	0.215	0.402	1.87
12	0.11	0.302	2.74
13	0.06	0.054	0.91

3 结论

(1) 污水处理厂的进出水中,都检测出 NP 和 NP_nEO ($n = 1 \sim 23$),其中 NP2EO 的浓度最高,其次分别为 NP 和 NP1EO.其浓度水平存在潜在的环境风险.

(2) NP 是在进入污水处理厂之前生物降解的产物,而非产生于污水处理过程中.

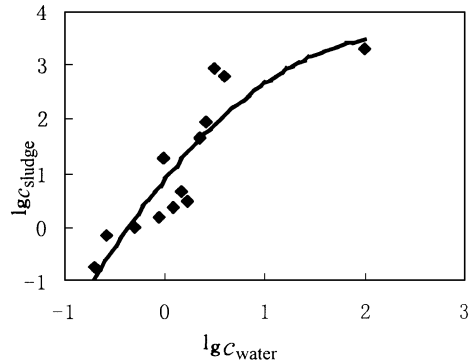


图 3 NP_nEO 在污泥和污泥过滤水中的浓度对数关系
Fig. 3 Logarithm relationship of NP_nEO concentration in two phases

(3) 通过城市污水处理过程,NP 及 NPEO 的去除率为 71%,其中污泥吸附对这些物质的去除起很大的作用.在假定各物质的吸附性能相似的前提下,污泥对 NP_nEO 近似符合 Dubinin-Astakhov 等温吸附.

参考文献:

- 1 黄洪周.化工产品手册:工业表面活性剂.北京:化学工业出版社,1998.
- 2 Thiele B, Günther K, Schwuger M. Alkylphenol ethoxylates: trace analysis and environmental behavior. Chem. Rev., 1997, **97**(8): 3247 ~ 3271.
- 3 Servos MR. Review of the aquatic toxicity, estrogenic responses and bioaccumulation of alkylphenols and alkylphenol polyethoxylates. Water Qual. Res. J. Canada, 1999, **34**(1): 123 ~ 177.
- 4 Shao B, Hu J Y, Yang M. Determination of Nonylphenol Ethoxylates in Aquatic Environment by Normal Phase Liquid Chromatography-Electrospray Mass Spectrometry. J. Chromatogra., 2002, **950**(1-2): 167 ~ 174.
- 5 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.环境科学学报, 2002, **22**(1): 12 ~ 16.
- 6 Giger W, Brunner PH, Schaffner C. 4-Nonylphenol in Sewage Sludge: Accumulation of toxic Metabolites from Nonionic Surfactants. Science, 1984, **225**(4662): 623 ~ 625.
- 7 Jobling S, Sheahan D, Osborne JA, Matthiessen P, Sumpter JP. Inhibition of testicular growth in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) exposed to estrogenic alkylphenolic chemicals Environ. Toxicol. Chem., 1996, **15**(2): 194 ~ 202.
- 8 White R, Jobling S, Hoare S A, Sumpter JP, Parker MG. Environmentally persistent alkylphenolic compounds are estrogenic. Endocrinology, 1994, **135**(1): 175 ~ 182.
- 9 Hu J Y, Aizawa T, Magara Y. Water Research, Adsorptive characteristics of ionogenic aromatic pesticides in water on powdered activated carbon. Water Research, 1998, **32**(9): 2593 ~ 2600.
- 10 Motoyuki Suzuki. Role of Adsorption in Water Environment Processes, Adsorption in Water Environment and Treatment Processes, 5 ~ 8 November 1996, 1 ~ 10.