

Distribution Characteristics and Potential Risk of Bisphenol A in Surface Water of Huanren Reservoir Basin

Ke Gong

Benxi Ecological Environment Monitoring Center of Liaoning Province, Benxi, Liaoning, 117021, China

Abstract

This study investigated the concentration levels and distribution characteristics of bisphenol A in surface water of the Huanren Reservoir watershed, and evaluated its potential risks. The results showed that the high concentration levels of BPA in surface water were distributed in the tributaries of Huanren Reservoir (sampling points S3-S4). The risk assessment shows that the toxicity risk entropy of BPA exhibits low ecological risk and does not pose significant health risks to humans. As an important ecological barrier and strategic reserve of freshwater resources in Liaoning Province, Huanren Reservoir undertakes ecological functions such as water source conservation, soil conservation, biodiversity protection, and water supply regulation. With an annual water supply of nearly 4 billion cubic meters, it is the largest water storage reservoir in Liaoning Province. Therefore, the paper takes the surface water of the Huanren Reservoir watershed as the research object and analyzes the level of BPA content.

Keywords

Bisphenol A; Huanren reservoir; water; risk assessment

桓仁水库流域表层水体中双酚 A 的分布特征及潜在风险

宫科

辽宁省本溪生态环境监测中心, 中国·辽宁 本溪 117021

摘要

本研究对桓仁水库流域表层水中双酚A的浓度水平及分布特征进行了调查, 并对其潜在的风险进行了评估。结果表明BPA在表层水中的高浓度水平均分布在桓仁水库入湖支流(采样点S3~S4)。风险评估表明BPA的毒性风险熵表现出低生态风险, 且对人体不具有明显的健康风险。桓仁水库作为辽宁省重要生态屏障和全省淡水资源战略储备库, 承担着水源涵养、水土保持、生物多样性保护和供水调蓄等生态功能, 年供水量近40亿 m^3 , 是辽宁省最大的蓄水水库。因此, 论文以桓仁水库流域表层水为研究对象, 分析BPA的含量水平。

关键词

双酚A; 桓仁水库; 水体; 风险评估

1 引言

大量研究表明双酚 A (BPA) 具有环境内分泌干扰效应^[1], 在不同的环境介质(水体、河流沉积物、土壤、水产品)和人体样本中均已被检出^[2], 进入食物链后可危害人体的健康安全。

2 材料与方法

2.1 样品采集

2023年8月、11月, 在富尔江(S1)、半截沟(S2)、红汀子河(S3)、亚铅河(S4)、牟家趟子(S5)、官家梁子(S6)、金银库沟门(S7)设点, 每月采集一次。

2.2 仪器与试剂

高效液相色谱仪(E2695, 美国 Waters 公司); Waters PAH C18 色谱柱; Chrom p 固相萃取小柱(250mg, 6mL, 美国 Supelclean 公司); 氮吹仪(北京普利泰科仪器有限公司); Milli-Q 超纯水器(美国 Mimpore 公司); 固相萃取仪(PrepLinc LVi, 美国 J2 Scientific 公司); 乙腈中 9 种烷基酚类化合物/双酚 A 混标(购自坛墨质检科技有限公司); 乙腈、正己烷、甲醇(色谱纯, 德国 Merck 公司), 二氯甲烷、丙酮(农残级, 上海安普实验科技有限公司); 石英滤膜(孔径为 0.45 μm , 使用前在 400 $^{\circ}C$ 的马弗炉中烘烤 2h, 上海安普实验科技有限公司); 滤膜(孔径为 0.45 μm , 疏水性聚四氟乙烯, 上海安普实验科技有限公司); 超纯水为 Milli-Q 纯水机出水。

2.3 样品前处理

样品在进行固相萃取之前需经石英滤膜过滤, 过滤后

【作者简介】宫科(1978-), 男, 中国辽宁昌图人, 硕士, 工程师, 从事环境分析研究。

的样品需全部转移至量筒中,准确记录样品体积,并全部用于固相萃取。过滤后的石英滤膜放入 10mL 玻璃管中,加入 5mL 乙腈 (5.2) 超声提取 10min,将超声提取液经石英滤膜过滤后收集至浓缩瓶中。

按方法活化固相萃取柱。将过滤后的样品通过固相萃取柱。上样结束后,用 10mL 甲醇溶液淋洗固相萃取柱,然后用氮气吹干固相萃取柱,再以 2mL/min 的流速,分别用 2mL 甲醇和 5mL 二氯甲烷洗脱,收集洗脱液至浓缩瓶中。

将提取液和洗脱液合并后,用氮吹仪浓缩到 1mL 以下,加入 3mL 乙腈,将溶剂完全置换,定容至 1.0mL,过滤膜后待测。

2.4 仪器条件

流动相 A: 乙腈,流动相 B: 水;柱温: 40°C;进样体积: 10 μ L;流速: 1.0mL/min;荧光检测器: 激发波长 227nm,发射波长 315nm;梯度洗脱程序见表 1。

表 1 梯度洗脱程序

时间 (min)	流动相 A (%)	流动相 B (%)
0.0	50	50
15.0	60	40
35.0	84	16
40.0	90	10
41.0	50	50
45.0	50	50

2.5 质量保证和质量控制 (QA/QC)

整个分析过程按照方法质量控制和质量保证。

2.6 风险评价方法

2.6.1 生态风险评价

风险商值 (RQ) 的计算公式如下,即实际测定浓度 (measured environmental concentration, MEC) 和无效应浓度 (predicted no effect concentration, PNEC) 之间的比值^[3]。

$$RQ=MEC/PNEC \quad (1)$$

PNEC 值通常由实验所得的急性和慢性毒性数据 (LC50、EC50、NOEC 等) 除以评估因子 (assessment factors, AF) 得到,毒性数据可通过 ECTOX 查询获得,AF 的取值范围在 10~1000^[4]。

2.6.2 健康风险评价

为了评估桓仁水库水体中双酚 A 对人体的健康风险,采用雌激素毒性当量 (EEQ) 来表征双酚 A 对人体的健康效应,当 EEQ (以 E2 计) > 1.0ng/L 时,则认为对人体健康有风险^[5]。

3 结果与讨论

3.1 桓仁水库流域表层水中 BPA 的污染水平

将桓仁水库流域 7 个监测点位 BPA 的监测结果按枯水期 (11 月)、丰水期 (8 月) 分别作图,结果见图 1。丰水期检出率为 57%,检出浓度范围为 41.0~95.0ng/L,枯水期

检出率 71%,检出浓度范围为 250.0~420.0ng/L,最大值出现在 S3 红汀子河处,枯水期 BPA 浓度明显高于丰水期 BPA 浓度。

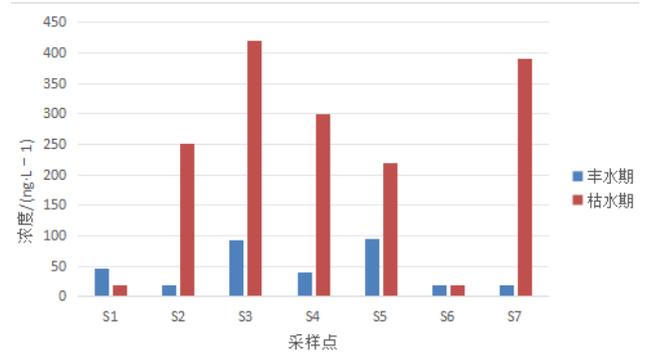


图 1 不同水期桓仁水库流域水体 BPA 的浓度

目前, BPA 在国内外其他河流和湖泊水体中的污染水平报道较多,比如辽河流域 (4.4~141ng/L)、珠江 (43~639ng/L)、松花江 (23~714ng/L)、密西西比河 (6.0~113ng/L)、美国运河 (1.9~158ng/L) 等^[6],与本研究监测结果处于同一污染水平。

3.2 生态风险评估

论文对于检出的 BPA 进行了风险评估,其对应敏感物种的毒理数据见表 2。

表 2 双酚 A 最敏感物种毒性数据

化合物	最敏感物种	评价终点	毒性数据/ μ g/L	评估 因子	PNEC/ ng/L
BPA	Danio rerio	21d-NOEC	500	100	5000

桓仁水库流域的生态风险评估结果见图 2。可以看出,不同水期 BPARQ 值范围分别为丰水期 0.004~0.018、枯水期 0.004~0.084 表现出不同等级的环境风险。BPA 在枯水期有 14% 的点位 RQ 小于 0.01; 86% 点位 RQ 值在 0.01~0.1 之间,有低风险; BPA 丰水期少部分点位 RQ 值在 0.01~0.1 之间,有低风险,大部分点位 RQ < 0.01,生态风险不显著,表明了其对于水生生物较低的急性或慢性毒性风险。整体上看,桓仁水库流域 BPA 对于水生生物表现出低风险。

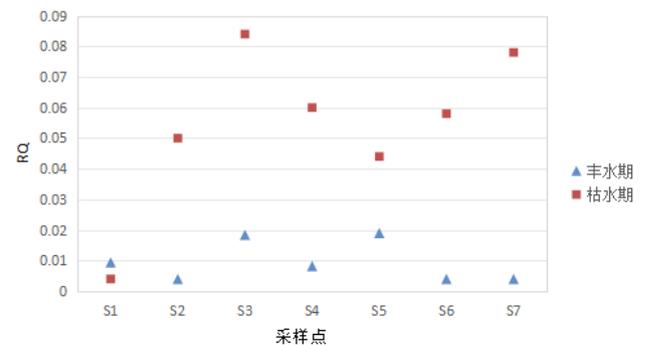


图 2 不同水期桓仁水库流域水体 BPA 的 RQ 值

3.3 健康风险评估

对 BPA 在每个采样点的 EEQ 值进行计算 (BPAEEF 值见表 3), 每个采样点的 EEQ 值见图 3, 均小于 1ng/L, 表明其对于人体无健康风险。

表 3 BPA 的 EEQ 值

化合物	EEQ 值
BPA	1.07×10^{-4}

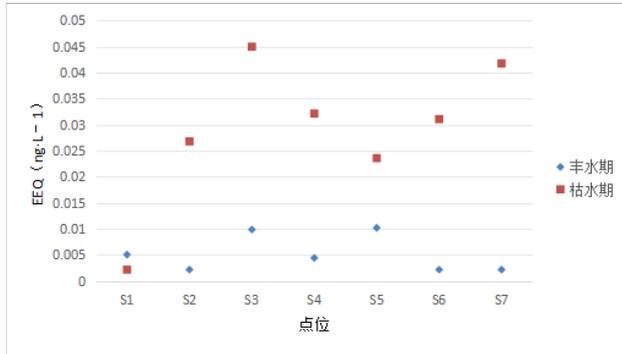


图 3 BPA 在桓仁水库流域水体中的雌激素毒性当量

4 结语

①桓仁水库 7 个采样点水样中均能检测到双酚 A, 含量较高的采样点分布于桓仁水库入库支流区域。

②运用 R-Q 模型对双酚 A 进行生态风险评估 R-Q 基本

都小于 0.1, 说明其对于桓仁水库流域的生态风险不显著。

③桓仁水库流域双酚 A 对于人体健康风险评估表明健康风险 EEQ 值 < 1ng/L, 人体健康风险不显著。

参考文献

- [1] Tordjman K, Grinshpan L, Novack L, et al. Exposure to endocrine disrupting chemicals among residents of a rural vegetarian/vegan community[J]. *Environment International*, 2016,97:68-75.
- [2] Yang Y J, Guan J, Yin J, et al. Urinary levels of bisphenol analogues in residents living near a manufacturing plant in south China[J]. *Chemosphere*, 2014,112:481-486.
- [3] 雷炳莉,黄圣彪,王子健.生态风险评估理论和方法[J].*化学进展*, 2009,21(2-3):350-358.
- [4] 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.
- [5] Leeuwen K V. Technical guidance document on risk assessment in support of commission directive 93 /67 /EEC on risk assessment for new notified substances and commission regulation (EC) No1488/94 on risk assessment for existing substances Part II [R].1996.
- [6] 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.