壬基酚和短链壬基酚聚氧乙烯醚在土壤中的降解研究

乔玉霜[1,2], 张晶[1], 杨敏[1*], 张昱[1], 徐东耀[2]
(1. 中国科学院生态环境研究中心环境水质学国家重点实验室, 北京 100085; 2. 中国矿业大学化学与环境工程学院, 北京 100083)

摘要: 研究了壬基酚(NP)类内分泌干扰物在土壤体系和添加污水处理厂剩余污泥的土壤体系中的降解行为. 结果表明, NP、壬基酚单氧乙烯醚(NPEO1)、壬基酚二氧乙烯醚(NPEO2)在土壤中的降解遵循一级动力学方程, 其降解速率随温度升高而升高. 30 ℃时, 初始浓度分别为 100、50 和 100 mg·kg^{-1} 的 NP、NPEO1 和 NPEO2 可在 45 d 内完全降解. 相同条件下, 土壤中 NP 的降解速率大于 NPEO1 和 NPEO2. 体系中添加污泥促进了 NPEO1 和 NPEO2 的降解, 同时抑制了 NP 的降解.

关键词: 壬基酚; 壬基酚聚氧乙烯醚; 土壤; 降解
中图分类号: X131.3 **文献标识码**: A **文章编号**: 0250-3301(2008)04-0869-05

Degradation of Nonylphenol and Short Chain Nonylphenol Polyethoxylates in Soil

QIAO Yu-shuang[1,2], ZHANG Jing[1], YANG Min[1], ZHANG Yu[1], XU Dong-yao[2]
(1. State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China; 2. Institute of Chemistry and Environment Engineering, China University of Mining and Technology, Beijing 100083, China)

Abstract: Biodegradation of nonylphenolic estrogens in soil and sludge-amended soil were investigated. Biodegradations of nonylphenol (NP), nonylphenol monoethoxylate (NPEO1) and nonylphenol diethoxylates (NPEO2) followed the first-order kinetics, and the degradation rates were enhanced when the temperature was increased. Spiked NP, NPEO1 and NPEO2 (with the concentration of 100, 50 and 100 mg·kg^{-1}, respectively) could be degraded completely in 45 days at the temperature of 30 ℃. NP presented a higher degradation rates in soil than NPEO1 and NPEO2 under the same condition. The amended sludge enhanced the biodegradation of NPEO1 and NPEO2 in soil, while it inhibited that of NP.

Key words: nonylphenol; nonylphenol polyethoxylate; soil; biodegradation

20 世纪 90 年代以来, 壬基酚聚氧乙烯醚(NPEOs)因其生物代谢产物壬基酚(NP)被发现具有雌激素效应而受到环境工作者的广泛关注. NPEOs 是目前全球第二大类商用非离子表面活性剂, 作为洗涤剂、乳化剂、润湿剂、扩散剂、稳定剂广泛用于纺织、塑料、橡胶、日用化工等行业[1], 并随着废水的排放进入环境[2]. 在微生物的作用下, NPEOs 逐渐降解为壬基酚单氧乙烯醚(NPEO1)、壬基酚二氧乙烯醚(NPEO2)和 NP 等[3]. 与母体化合物相比, 这些代谢产物在环境中比较稳定, 且呈现出较强的毒性和生物累积性[4].

目前, 有关 NPEOs 及其代谢产物的降解行为已有大量报道[5~8], 这些研究主要集中在水环境中 NP 类物质的生物转化, 但是对于它们在土壤中的迁移和归趋的研究较少[9]. 由于 NP、NPEO1 和 NPEO2 具有相当高的辛醇-水分配系数, 这些物质很容易吸附在固体颗粒物表面[10, 11], 因此, 考察它们在固体介质中的迁移转化行为具有重要的现实意义. 本研究以人为添加了 NP 和短链 NPEO 的土壤为对象, 对土壤环境中这些有害化合物的降解行为进行了分析. 同时, 考虑到城市污泥的农用和园林绿化日益成为其资源化处置的有效手段, 也对土壤中添加剩余污泥后 NP 和短链 NPEO 的降解行为进行了探讨.

1 材料与方法

1.1 实验仪器、试剂及材料

Waters 600 HPLC, Waters 2475 多波长荧光检测器, Spherisorb® S3W 硅胶柱(150 mm ×4.6 mm, 3 μm, Waters), 空气浴振荡器(HZQ-C, 哈东联), 超声波细胞粉碎机(JY92-Ⅱ, 上海新芝), 旋涡混合器(QL-901, 江苏麟麟), 离心机(CETRIFUGE TDL-5, 上海安亭).

甲醇、正乙烷和乙酸乙酯均为 HPLC 级 (Fisher 公司); 标准样品 NP、NPEO1 和 NPEO2 (东京化成);

收稿日期: 2007-04-07; **修订日期**: 2007-06-12
基金项目: 国家自然科学基金项目(50578153, 50525824)
作者简介: 乔玉霜 (1976～), 女, 硕士, 主要研究方向为水污染控制, E-mail: bj-qiao@163.com
* 通讯联系人, E-mail: yangmin@rcees.ac.cn

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

超纯水 (电阻率 18.2 MΩ·cm^{-1}) ;0.45 μm 玻璃纤维滤膜 (Millipore 公司) .

试验用土壤采自北京某果园,其挥发性固体含量为 4.4 %,重铬酸钾氧化法测其有机碳含量为 (23.3 ±2.8) g·kg^{-1},pH 值为 6.9 ±0.1,风干后含水率为 1.9 %.污泥取自北京某污水处理厂,挥发性固体物质含量为 45 %,pH 值为 7.2 ±0.1,含水率为 80.6 %.土壤中 NP 类物质的本底含量低于检出限,污泥中 NP、NPEO1 和 NPEO2 的本底含量分别为 6.00、7.39 和 2.84 mg·kg^{-1}.土壤和污泥分别经过自然风干,研磨,过 200 目筛,4 ℃保存.

1.2 实验设计

1.2.1 贮备土样的配制

在烧杯中加入 50 mL 正己烷和一定量的 NP、NPEO1 和 NPEO2,再加入 50 g 土壤,充分搅拌,通风橱中放至正己烷完全挥发,最后得到 NP/NPEO1/NPEO2 的初始浓度分别为 5000/2500/5000 mg·kg^{-1} 的储备土样.

1.2.2 降解实验

称取 50 g 过筛后的土壤至 250 mL 三角瓶,加入一定量的储备土样,充分振荡混匀.本实验取 NP/NPEO1/NPEO2 的初始浓度分别为 150/75/150 mg·kg^{-1}、100/50/100 mg·kg^{-1} 和 50/25/50 mg·kg^{-1} (这与文献报道的该类物质在污泥中的存在水平相当[12,13]) ,之后加入 50 mL 自来水,使土壤含水率保持在 50 %[14,15] ,于不同温度下 (10、20 和 30 ℃) 考察 NP、NPEO1 和 NPEO2 的降解情况,对照组中加入 0.2 g·kg^{-1} 的 NaN_3 以抑制微生物生长[16] ,置振荡器中 120 r·min^{-1} 避光培养,分别在 0、1、3、5、7、14、24、35 和 45 d 取样,HPLC 测定 NP、NPEO1 和 NPEO2 的残留量,每种处理设 3 个平行.

为了研究污泥施肥对土壤微生物降解 NP 类物质的影响,本研究也考察了不同的施肥比例时目标物的降解情况,实验中使用的污泥施肥质量分数分别为 2 %、4 %和 10 %,即 50 g 土壤体系中分别加入 1、2 和 5 g 污泥,NP/NPEO1/NPEO2 的初始浓度分别为 100/50/100 mg·kg^{-1},其它条件同上.

1.3 化学分析

取 1 g 土壤样品于 40 mL 磨口具塞玻璃瓶中,加入 5 mL 甲醇-乙酸乙酯 (3∶7,体积比) 混合液,旋涡振荡器上振荡 2 min,600 W 条件下超声 1 min,然后于5 000 r·min^{-1} 离心 10 min,转出上清液,再加入 5 mL 甲醇-乙酸乙酯 (3∶7) 混合液,重复超声离心步骤 3 次.将合并后的萃取液置于微弱的氮气流下吹至 2 mL,供 HPLC 分析.本方法的加标回收率为 75 %～98 %,相对标准偏差小于 10 %.

HPLC 分析方法:流动相 A:正己烷/异丙醇 (93∶7) ,流动相 B:异丙醇/超纯水 (95∶5) ,总流速为 1 mL·min^{-1}.梯度淋洗条件:A 为 100 %保持 6 min,从 6 min 到 7 min,A 线性减至 40 %,保持 5 min,然后再回到初始状态保持 7 min.进样量为 20 μL.检测器激发波长:230 nm;发射波长:305 nm.该方法对 NP、NPEO1 和 NPEO2 的检出限分别为 0.01、0.03 和 0.03 mg·kg^{-1}.

2 结果与讨论

2.1 土壤中 NP 和短链 NPEO 的降解

图 1 给出了不同温度下土壤中的 NP、NPEO1 和 NPEO2 随时间变化的残留率,3 种物质的初始浓度分别为 100、50 和 100 mg·kg^{-1}.由图 1 可知,对照组中 NP、NPEO1 和 NPEO2 的含量基本没有发生变化,45 d 时的残留率都在 80 % 左右.而在生物降解非对照组中,3 种物质显著减少,实验结束时的残留都在 32 %以下,说明非对照组中目标物的减少是生物降解的结果.10 ℃时,NP 的最终残留率为 17.66 %,即 45 d 时土壤中的浓度为 17.66 mg·kg^{-1}.当温度上升为 20 ℃和 30 ℃时,NP 的残留浓度分别为 4.35 mg·kg^{-1} 和未检出.NPEO1 和 NPEO2 的降解也呈现出相同的趋势,也就是说,温度的升高促进了 3 种物质的生物降解.陈宏伟等[17] 发现烷基苯磺酸钠在土壤中的降解速率与环境温度有关.Manzano 等[7] 研究了 NPEOs 在河水中的生物降解,他们发现在 30 d 的培养时间内 7 ℃时降解率为 68 %,而在 25 ℃时降解率高达 96 %.Chang 等[18] 在研究土壤微生物对水体中 NP 的降解时也发现相同的结果,温度由 20 ℃升至 40 ℃时 NP 的降解半衰期从 12.8 d 缩短至 5.5 d.这说明温度是影响 NP 类物质生物降解的一个重要因素,温度越高,降解越快.

采用一级反应动力曲线对土壤中 NP、NPEO1 和 NPEO2 的降解过程进行拟合,其方程表示为:

$$c_t = c_0 e^{-k_1 t}$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1}$$

式中,c_0 为初始浓度;t 为降解时间;c_t 为时间为 t 时目标物的浓度;k_1 为降解速率常数;$t_{1/2}$ 为半衰期.结果表明线性关系良好.以 NP 为例,3 个温度下 $\ln(c_t/c_0)$ 对时间 t 作图所得直线的相关系数都在 0.88 以上 (图 2) .据此,计算出了不同条件下 NP、

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

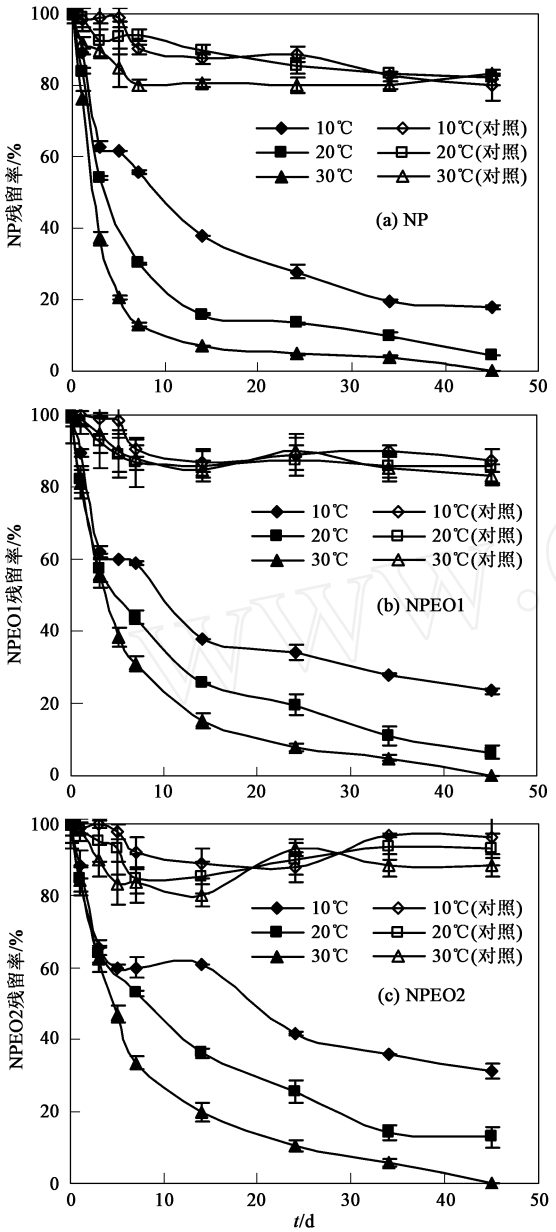


图 1　不同温度下土壤中 NP、NPEO1 和 NPEO2 的降解残留率

Fig. 1　Remaining percentage of NP, NPEO1 and NPEO2 in soil under different temperature

NPEO1 和 NPEO2 在土壤中的降解速率常数和半衰期(表 1). 可以看出,在相同初始浓度下,3 种物质的降解速率常数与温度呈正相关关系,随温度的升高,降解速率常数增高,半衰期减小. 总体上来看,NP、NPEO1 和 NPEO2 在土壤中的降解半衰期为 6.1～35.0 d.

另外,同一温度下初始浓度不同时得到的半衰期和降解速率常数也不尽相同. 对 NP 来说,10 ℃初始浓度为 150 mg·kg^{-1}和 50 mg·kg^{-1}时,其 $t_{1/2}$分别是 23.9 d 和 17.1 d,差别显著. 出现这种情况的具体原因不是很清楚,可能是因为土壤中污染物的生物降解要比单纯的物理化学反应复杂的多,也可能与该类物质的毒性有关. Gejlsbjerg 等[19]在研究表面活性剂在土壤中的降解实验时也发现,在初始浓度为 10 mg·kg^{-1}和 400 mg·kg^{-1}时,烷基苯磺酸钠半衰期分别为 2.5 d 和 8.0 d.

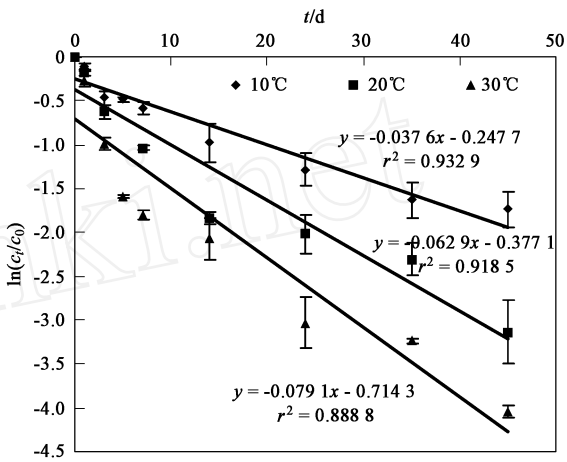


图 2　不同温度下 NP 在土壤中降解的动力曲线

Fig. 2　Kinetics curves for NP degradation in soil under different temperature

2.2　NP、NPEO1 和 NPEO2 在添加污泥的土壤中的降解

为了了解污泥施肥对土壤微生物降解 NP 类物质的影响,本研究考察了不同的施肥比例时目标物的降解情况,NP/NPEO1/NPEO2 的初始浓度分别为 100/50/100 mg·kg^{-1}. 图 3 给出了 3 种物质在不同体系中降解后的高效液相色谱图,其中曲线 a 对应稀释后的初始状态的样品,b、c、d 和 e 分别表示为污泥质量分数为 0 %、2 %、4 %和 10 %的土壤体系中降解 14 d 后的样品色谱图. 与曲线 b 相比,c～e 都发生了明显的变化. 对于不含污泥的土壤体系(曲线 b)来说,14 d 时 NP、NPEO1 和 NPEO2 的残留率分别为 16 %、26 %和 36 %,即 NP 表现出更高的降解率. 污泥质量分数为 2 %的体系中(曲线 c),14 d 时 3 种物质的残留分别是 55 %、32 %和 31 %;污泥质量分数增加到 10 % 时(曲线 e),NP 的残留率达到 65 %,与此对应的 NPEO1 和 NPEO2 的残留率则下降至 25 %和 15 %,到 24 d 时该体系中的 NPEO2 被全部降解. 由此可见,添加的污泥一方面促进了土壤环境中短链 NPEO 的降解,另一方面又抑制了 NP 的降解.

与 2.1 节的讨论内容类似,笔者将 NP、NPEO1 和NPEO2在污泥施肥体系中的降解曲线进行了同样

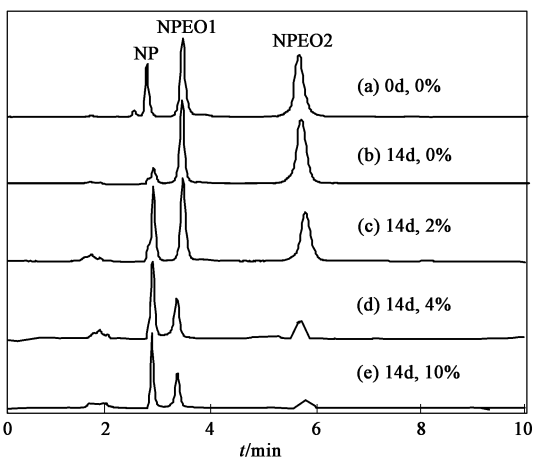
© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

表 1 不同条件下 NP、NPEO1 和 NPEO2 在土壤中的降解速率常数(k_1)和半衰期($t_{1/2}$)

Table 1 Degradation rate constants (k_1) and half-lives ($t_{1/2}$) of NP, NPEO1 and NPEO2 in soil under different conditions

温度/℃	NP				NPEO1				NPEO2			
	初始浓度/mg·kg^{-1}	k_1/d^{-1}	$t_{1/2}$/d	r^2	初始浓度/mg·kg^{-1}	k_1/d^{-1}	$t_{1/2}$/d	r^2	初始浓度/mg·kg^{-1}	k_1/d^{-1}	$t_{1/2}$/d	r^2
10	150	0.040	23.9	0.97	75	0.025	28.3	0.88	150	0.020	35.0	0.84
	100	0.038	18.3	0.93	50	0.029	23.7	0.87	100	0.023	30.3	0.87
	50	0.029	17.1	0.88	25	0.046	15.1	0.96	50	0.040	17.2	0.97
20	150	0.056	12.4	0.87	75	0.051	13.6	0.92	150	0.035	20.0	0.92
	100	0.062	11.2	0.92	50	0.056	12.3	0.97	100	0.045	15.3	0.96
	50	0.079	8.7	0.95	25	0.097	7.2	0.90	50	0.098	7.1	0.96
30	150	0.060	11.6	0.79	75	0.043	16.2	0.94	150	0.037	18.9	0.94
	100	0.079	8.8	0.89	50	0.082	8.4	0.97	100	0.076	9.1	0.97
	50	0.083	8.3	0.81	25	0.104	6.6	0.84	50	0.114	6.1	0.83

的一级动力学拟合,结果如表 2. 从表 2 中可看出,在污泥质量分数相同时(10 %),随着温度的升高,降解速率常数增大,半衰期降低. NP 半衰期从 10 ℃的 44.1 d 降至 30 ℃时的 33.3 d、NPEO1 从 20.2 d 降至 6.4 d、NPEO2 从 10.1 d 降至 4.2 d,结果与上文一致. 而温度相同(20 ℃),污泥含量不同时,NP 的半衰期随着污泥含量的增加而延长,污泥质量分数从 2 %升高到 10 %,NP 半衰期由 26.6 d 延长至 40.3 d. Telscher 等[20]在研究含有污泥的土壤中 NP 降解实验时得到了相似的结果,初始浓度为 1.53 mg·kg^{-1} 时,经 135 d 的培养后,在污泥质量分数为 10 %、50 %和 100 % 的土壤体系中,NP 残留分别为 8.9 %、17.5 %和 25.6 %. 这说明污泥含量越高,NP 的降解越慢. NPEOs 的趋势与 NP 恰好相反,随着污泥含量的增高,半衰期随之变短,污泥质量分数从 2 %升高到 10 %,NPEO1 和 NPEO2 的半衰期分别为从 14.5 d 减至 8.2 d 和从 11.7 d 减至 4.9 d. 这可能是污泥的添加提高了体系中的有机质含量,共代谢作用明显[17,21],使得土壤微生物增强了对 NPEO 的降解. 另一方面,添加污泥后,系统中的微生物种群结构也可能发生了变化,污泥中的微生物更善于利用短链 NPEO,而不利于 NP 在土壤中的降解. 这一点需要进一步的实验研究.



0 %～10 %为土壤中污泥的质量分数

图 3 不同样品的 HPLC 荧光色谱图

Fig. 3 HPLC-fluorescence chromatograms of the different samples

表 2 不同条件下 NP、NPEO1 和 NPEO2 在添加污泥的土壤中的降解速率常数(k_1)和半衰期($t_{1/2}$)

Table 2 Degradation rate constants (k_1) and half-lives ($t_{1/2}$) of NP, NPEO1 and NPEO2 in sludge-amended soil under different conditions

温度/℃	污泥质量分数/%	NP			NPEO1			NPEO2		
		k_1/d^{-1}	$t_{1/2}$/d	r^2	k_1/d^{-1}	$t_{1/2}$/d	r^2	k_1/d^{-1}	$t_{1/2}$/d	r^2
10	10	0.016	44.1	0.91	0.034	20.2	0.99	0.069	10.1	0.99
20	10	0.013	40.3	0.84	0.084	8.2	0.99	0.163	4.9	0.99
	4	0.019	37.3	0.90	0.069	10.1	0.99	0.103	6.7	0.99
	2	0.026	26.6	0.95	0.048	14.5	0.95	0.059	11.7	0.96
30	10	0.021	33.3	0.97	0.108	6.4	0.98	0.142	4.2	0.95

3 结论

(1) NP、NPEO1 和 NPEO2 能被土壤微生物快速降解,其降解速率与温度呈正相关关系. 3 种物质在土壤体系中的降解均遵循一级动力学方程.

(2) 土壤中 NP、NPEO1 和 NPEO2 的降解半衰期

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

分别为 8.3～23.9 d、6.6～28.3 d 和 6.1～35.0 d. 初始条件相同时,NP 的降解速率高于短链 NPEO.

(3) 添加污泥的土壤中 NP、NPEO1 和 NPEO2 的降解半衰期分别为 33.3～44.1 d、6.4～20.2 d 和 4.2～10.1 d,说明污泥的添加促进了 NPEO1 和 NPEO2 的降解,同时抑制了 NP 的降解.

参考文献:

[1] European Union Risk Assessment Report, European Union Risk Report Assessment Report. 4-nonylphnenol (branched) and nonylphenol [R]. Oxfordshire, UK, 2001. 4-5.

[2] Ying G G, Williams B, Kookana R. Environmental fate of alkylphenols and alkylphenol ethoxylates-a review [J]. Environ Int, 2002, **28**: 215-226.

[3] Giger W, Brunner P H, Schaffner C. 4-Nonylphenol in sewage sludge: Accumulation of toxic metabolites from nonionic surfacants [J]. Science, 1984, **225**: 623-625.

[4] Ahel M, Mcevoy J, Giger W. Bioaccumulation of the lipophilic metabolites of nonionic surfactants in fresh-water organisms [J]. Environ Pollut 1993, **79**: 243-248.

[5] Jonkers N, Knepper T P, De Voogt P. Aerobic biodegradation studies of nonylphenol ethoxylates in river water using liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry [J]. Environ Sci Technol, 2001, **35**(2): 335-340.

[6] Ekelund R, Granmo A, Magnusson K, *et al*. Biodegradation of 4-nonylphenol in seawater and sediment [J]. Environ Pollut, 1993, **79**(1): 59-61.

[7] Manzano M A, Perales J A, Sales D, *et al*. The effect of temperature on the biodegradation of a nonylphenol polyethoxylate in river water [J]. Water Res, 1999, **33**(11): 2593-2600.

[8] Ahel M, Giger W, Schaffner C. Behaviour of alkylphenol polyethoxylate surfactants in the aquatic environment- Ⅱ. Occurrence and transformation in rivers [J]. Water Res, 1994, **28**: 1143-1152.

[9] 沈钢,余刚,张祖麟. 壬基酚及其短链聚氧乙烯醚在污泥和土壤中的存在和降解 [J]. 环境污染与防治, 2004, **26**(4): 263-267.

[10] Hung N V, Tateda M, Ike M, *et al*. Sorption of biodegradation end products of nonylphenol polyethoxylates onto activated sludge [J]. Environ Sci, 2004, **16**(4): 564-569.

[11] Isobe T, Nishiyama H, Nakashima A, *et al*. Distribution and behavior of nonylphenol, octylphenol and nonylphenol monoethoxylate in okyo metropolitan area: Their association with aquatic particles and sedimentary distributions [J]. Environ Sci Technol, 2001, **35**(6): 1041-1049.

[12] 马兴杰,邵兵,胡建英,等. 壬基酚聚氧乙烯醚在污水处理过程中的迁移转化行为[J]. 环境科学, 2002, **23**(5): 80-83.

[13] Lee H B, Thomas E P. Organic contaminants in Canadian municipal sewage sludge: Part Ⅰ, toxic or endocrine disrupting phenolic compounds [J]. Water Qual Res J Canada, 2002, **37**(4): 681-696.

[14] Sonia R C, Silvia L. Degradation of alachlor in natural and sludge-amended soil, Studied by gas and liquid chromatography coupled to mass spectrometry (GC-MS and HPLC-MS) [J]. Agric Food Chem, 2005, **53**: 9571-9577.

[15] 张海荣,姜昌亮,赵彦,等. 生物反应器法处理油泥污染土壤的研究[J]. 生态学杂志, 2001, **20**(5): 22-24.

[16] Höhener P, Dakhel N, Christophersen M, *et al*. Biodegradation of hydrocarbons vapors: Comparison of laboratory studies and field investigations in the vadose zone at the emplaced fuel source experiment, Airbase Væløse, Denmark [J]. Journal of Contaminant Hydrology, 2006, **88**: 337-358.

[17] 陈宏伟,朱蕴兰,倪世峰,等. LAS 对土壤微生物生物学指标的影响及降解条件的正交实验分析[J]. 农业环境科学学报, 2006, **25**(4): 908-912.

[18] Chang B V, Chiang B W, Yuan S Y. Biodegradation of nonylphenol in soil [J]. Chemosphere, 2007, **66**: 1857-1862.

[19] Gejlsbjerg B, Madsen T, Andersen T T. Comparison of biodegradation of surfactants in soils and sludge-soil mixtures by use of ^{14}C-labelled compounds and automated respirometry [J]. Chemosphere, 2003, **50**(3): 321-331.

[20] Telscher M J H, Schuller U, Schmidt B, *et al*. Occurrence of a nitro metabolite of a defined nonylphenol isomer in soil/sewage sludge mixtures [J]. Environ Sci Technol, 2005, **39**(20): 7896-7900.

[21] 邢维芹,骆永明,李立平. 影响土壤中 PAHs 降解的环境因素及促进降解的措施[J]. 土壤通报, 2007, **38**(1): 173-178.

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net