文章编号: 1672-3317 (2023) 04-0123-06

灌溉沟渠水中双酚类化合物浓度与分布特征研究

罗惠莉^{1,2},杨怡萱¹,黄一璐¹,谢振增¹ (1.湖南农业大学,长沙 410128;

2.湖南省环境保护畜禽养殖与农业种植污染控制工程技术中心,长沙 410128)

摘 要:【目的】分析灌溉沟渠水和沉积物中的双酚类化合物(BPs)的种类、浓度与分布特征。【方法】通过优化检测条件,建立可同时检测3种BPs的高效液相色谱-荧光(HPLC-FLD)检测方法。通过比较过滤和离心2种处理方法对灌溉水样的检测效应,确定适宜的样品前处理方法。通过实地采样检测,分析莱地和稻田沟渠水和沉积物中主要BPs的质量浓度和分布特征,建立了线性良好的HPLC-FLD检测方法。【结果】双酚S(BPS)的LOD为0.2 µg/L; 双酚F(BPF)和双酚A(BPA)的LOD均为0.02 µg/L。沟渠水样经离心处理后的添加回收率达到76.69%~99.03%。 沟渠水和沉积物中 BPF的检出率和检出量较高,检出率分别为100%和88.89%;最大检出量分别为1.45 µg/L和587.4 µg/kg。沉积物中 BPF、BPA和BPS的质量浓度最高为水相中的962.95、871.82 倍和72.81 倍。【结论】灌溉水中悬浮颗粒物较多,采用离心处理水样相比过滤更为适宜。BPF和BPA易附着在颗粒物上,而BPS则易存在于水中。BPF是本次检测的灌溉水及其沉积物中的主要 BPs。

关键词:液相色谱;双酚;环境激素;灌溉

文献标志码: A

doi: 10.13522/j.cnki.ggps.2022272



罗惠莉,杨怡萱,黄一璐,等.灌溉沟渠水中双酚类化合物浓度与分布特征研究[J].灌溉排水学报,2023,42(4): 123-128.

LUO Huili, YANG Yixuan, HUANG Yilu, et al. Study on Concentration and Distribution Characteristics of Bisphenol Compounds in Irrigation Ditch Water[J]. Journal of Irrigation and Drainage, 2023, 42(4): 123-128.

0引言

中图分类号: X52

【研究意义】双酚类化合物(BPs)是近年来关 注度较高的环境激素类物质(EDCs),其中双酚 A (BPA)已被证实会对人体健康造成严重危害^[1-2],因 此,美国、中国、欧盟等国家和地区已在婴儿产品、 食品接触材料中禁用 BPA^[3]。其替代品如双酚 F(BPF)、 双酚 S(BPS)已大量应用于工业生产,如食品包装、 皮革、纺织品、印染助剂、热敏纸生产等,但同样具 有内分泌干扰效应和其他毒性作用^[4]。目前,BPs 在 各类环境以及农产品中已被频繁检出,但其在灌溉系 统中尚不明确。因此,本研究针对灌溉沟渠水和沉积 物中 BPs 的种类、浓度和分布特征进行研究,对农业 生态环境保护和农产品安全具有重要意义。

【研究进展】现有 BPs 的检测方法包括液相色谱 法、高效液相色谱-荧光检测法(HPLC-FLD)、液相 色谱-质谱联用(HPLC/MS)等。HPLC-FLD 法检测 灵敏度可达到 µg 级,与 HPLC/MS 方法精度相当, 因此在痕量 BPA 的检测中应用广泛。胡霞林等^[5]在测 定水样中自由溶解态 BPA 浓度时,采用 HPLC-FLD 法的线性范围为 0.1~250 µg/L,检出限(LOD)为 0.03 µg/L。Vilarinho 等^[6]基于 HPLC-FLD 法对蔬菜罐头中的 BPA 进行了检测,LOD 为 0.005 mg/kg。

目前,国内外相关研究主要集中于河、湖地表水 及沉积物中的 BPs 检测。如 Wang 等^[7]分析了珠江流 域地表水中的 BPs,发现 BPA 和 BPS 是其中主要的 BPs,质量浓度分别为 34.9 ng/L 和 24.8 ng/L。Ymazaki 等^[8]检测了日本、韩国、印度和中国的部分河流、湖 泊中的8种BPs,水样中只检测出BPA、BPS和BPF, 其中 BPF 是日本、韩国和中国取样区域地表水中质 量浓度最高的代表性 BPs 物质,其平均贡献率超过 BPs 总量的 70%。Yan 等^[9]对比太湖和骆马湖水体中 7 种 BPs 的质量浓度,发现太湖中 BPs 质量浓度为 1.1×10³ ng/L,显著高于骆马湖(5.0×10² ng/L)。2个 湖泊中 BPA 质量浓度相近, 但太湖中 BPF 和 BPS 质 量浓度较高。杨昱等^[10]采用超声振荡提取-离心-过膜 处理,在遵义湘江河底泥中检出 BPA 的平均质量分 数为(377.5±228.0) µg/kg。Huang 等^[11]将河流沉积 物和底泥经超声提取-浓缩纯化后, 共检测出 11 种 BPs, 其中 BPA 和 BPF 的检出率均为 100%, 最大检 测质量分数分别为1970、1390 ng/g。【切入点】然 而,目前尚未出现针对灌溉沟渠中水和沉积物中 BPs

收稿日期: 2022-07-06

基金项目: 第二次全国污染源普查专项项目(CLPSP18GZ02ZC95,

G-201906-01);湖南省大学生科技创新创业训练计划项目(2022 年度 2660) 作者简介:罗惠莉(1977-),女。副教授,博士,主要从事环境监测和农业污染防控研究。E-mail:luohuili@hunau.edu.cn

的相关报道,利用 HPLC-FLD 法同时检测多种 BPs 的研究甚少。

近年来,蔬菜、水果等农产品中 BPs 的污染也引起了关注。Lu 等^[12]对美国市场上蔬菜和水果样品的检测发现所有样品中均有 BPA 检出,质量分数为0.2~9.0 µg/kg,表明 BPA可能广泛存在于新鲜食品中。刘红丽等^[13]在采集的河南省蔬菜水果均检出了 BPA和 BPS,蔬菜和水果上 BPA 检出值分别为0.172~19.6 µg/kg和0.164~17.3 µg/kg;蔬菜和水果上 BPS 的检出值为0.0142~5.44 µg/kg和0.0126~0.529 µg/kg; 二者在蔬菜中的检出浓度均高于水果。这些研究均反映BPs 随着工业废水、生活污水(泥)的排放^[14-16]可能进入灌排系统,进而经灌溉在农田环境和农产品上存留^[13],对环境、食品安全和人群健康造成威胁。因此,追切需要开展与此关联的灌排系统中 BPs 种类、浓度及分布特征研究。

【拟解决的关键问题】本研究选取在地表水中检 出率较高的 BPs (BPA、BPF 和 BPS),通过优化检测 条件建立可同时检测出这 3 种 BPs 的 HPLC-FLD 检测 方法;确定适宜分析灌溉沟渠水、颗粒物的样品处理 方法;对菜地和稻田灌溉渠系中水和沉积物进行监测, 确定其中主要的 BPs、浓度及分布特点。本研究结果 对于农业环境保护和农产品质量安全具有积极意义。

1 材料与方法

1.1 试验用仪器

本研究所用仪器主要包括: LC-20AT 型高效液相 色谱仪, RF-20A 荧光检测器(日本 SHIMADZU 公 司), AUY220 电子天平(0.0001g)(日本 SHIMADZU 公司), KQ5200 型数控超声波发生器(昆山市超声仪 器有限公司), TG16-WS 台式高速离心机(长沙湘 仪离心机仪器有限公司)。

1.2 试验用试剂

本研究所用试验试剂主要包括:标准品双酚 A、 双酚 S、双酚 F (≥99%,上海阿拉丁生化科技股份有 限公司);甲醇(色谱纯,美国 TEDIA 公司);甲醇、 正己烷(分析纯,国药试剂);试验用水为超纯水。

1.3 检测方法

1.3.1 标准溶液的配制

准确称取 0.01 g 的 BPA、BPF 和 BPS 标准品置 于 100 mL 棕色容量瓶中,用甲醇(色谱纯)溶解并 定容,制成 100 mg/L 的标准储备液,于4 ℃条件下 保存待用。检测时配制一定浓度的混合标准溶液。 1.3.2 检测条件

Venusil XBP C18 色谱柱(250 mm×4.6 mm, 5 µm);

柱温 30 ℃;流动相为甲醇:水=75:25,激发波长 为 280 nm,发射波长为 310 nm,流速为 0.5 mL/min, 进样体积为 10 μL。

1.4 样品采集及前处理

于 2021 年 11 月在 3 类互不相通的灌溉系统中, 按照五点法采集沟渠水样和沉积物样品各 9 个,水样 混匀后密封,于 4 ℃低温条件下冷藏。沉积物样品 冷冻干燥后研磨过 100 目筛备用。3 类互不相通的灌 溉系统分别为:①湖南省农科院水稻试验田灌排渠进 水口(DJ1、DJ2)、出水口(DC1、DC2);②湖南农 业大学耘园蔬菜基地水渠(C1、C2、C3);③油菜基 地集水塘(T1、T2)。

由于沟渠水中悬浮颗粒物多,本试验中水样分别 经过滤处理和离心处理后检测水(相)样品;对离心 后的颗粒物、采集的沉积物进行提取后再检测。样品 处理方法如下:①过滤处理:参考Wang等^[7]和Jin 等^[17]的研究,采用0.45 µm 玻璃纤维过滤器进行前处 理,滤液待测。②离心处理:取50 mL 水样以4000 r/min 速度离心5 min 后取上清液待测。③颗粒物(沉 积物)提取:水样以4000 r/min 速度离心后,将沉淀 的颗粒物转移至锥形瓶中;测沉积物时,取1g(干 质量,精确到0.01g)样品置于锥形瓶中。参考王茜 等^[18]和贺小敏等^[19]前处理方法,按照固液比1:5, 采用甲醇和正己烷(体积比1:1)超声提取10 min, 再以4000 r/min 的速度离心5 min,合并上清液,旋 转蒸发,使用甲醇定容至5 mL 待测。

1.5 数据处理

试验数据采用 Excel、SPSS、Origin 进行统计分析。

2 结果与分析

2.1 检测条件的确定

1) 检测波长的选择

在 250~300 nm 范围内调整激发波长,发现 3 种物质均在 280 nm 处存在最大响应。在 250~350 nm 范 围内调整发射波长,在 310 nm 处存在最强荧光发射。 因此,采用激发波长 280 nm,发射波长 310 nm 为检 测波长。

2) 流速对检测的影响

图 1 为甲醇:水=75:25 时,流速分别为 0.4、 0.5、0.6、0.8 mL/min 时,检测 BPS、BPF 和 BPA 混标(1000 μg/L)的谱图。3 种目标物质的分离度存在 明显差异。流速为 0.4、0.5 mL/min 时,3 种 BPs 能 很好地被分离检测;而流速为 0.6、0.8 mL/min 时, 物质分离度差,不利于检测。

综合考虑分离效果、检测时间及样品中杂质干扰 等因素,确定流速为 0.5 mL/min。



图 1 流速对 BPS、BPF 和 BPA (1000 µg/L) 检测的影响

Fig.1 Influence of flow rate on detection of BPS, BPF and BPA (1 000 µg/L)

3) 流动相对检测的影响

流速为 0.5 mL/min 时,在流动相(甲醇:水)的 不同比例(95:5(a)、85:15(b)、75:25(c)、 70:30(d))下,3种 BPs(100 μg/L 混标)的分离 及检测响应情况见图 2。

当流动相中甲醇比例较大时,3种 BPs的分离度差,当甲醇比例较小时,物质峰减小,检测响应变差, 且3种物质的保留时间均有所延长。综合考虑物质分 离和检测响应,流动相比例采用甲醇:水=75:25。

2.2 检测方法和添加回收试验

1)标准曲线方程

根据以上试验结果,确定检测条件为:流动相为 甲醇:水=75:25,激发波长为 280 nm,发射波长为 310 nm,流速 0.5 mL/min,进样体积 10 μL。检测 BPS、BPF 和 BPA 的质量浓度为 0.2、2、20、100、 200、1 000 μg/L 的混合标液。以质量浓度为横坐标, 峰面积为纵坐标,得到 BPS、BPF、BPA 的标准曲线为 *y*=85 393*x*+3 633.1、*y*=887 837*x*+12 814 和 *y*=746 992*x*+ 9 694.3,相关系数*R*分别为0.999 3、0.999 8 和 0.999 8。 根据 3 倍信噪比确定 LOD, BPS 的 LOD 为 0.2 μg/L; BPF 和 BPA 的 LOD 均为 0.02 μg/L。



图 2 流动相对 BPS、BPF 和 BPA (100 µg/L) 检测的影响

Fig.2 Influence of mobile forum on detection of

BPS, BPF and BPA (100 µg/L)

2) 添加回收试验

以稻田沟渠水(颗粒物浓度 2.04%)、纯水和实 验室陈化菜园土为基质空白进行添加回收试验。空 白沟渠水中 BPS、BPF和 BPA 的检出量分别为0.42、 1.27 μg/L 和 0。纯水和空白土壤中均未检出 BPs。 添加浓度分别为 20、100 μg/L。沟渠水添加样分别 按照 1.4 中过滤处理,标记为沟渠水①;离心处理, 标记为沟渠水②。纯水和土添加样分别按照 1.4 中 的处理方法进行处理。回收率和相对标准偏差结果 见表 1。

Table 1 Multive recovery and relative standard deviation						
物质	添加质量浓度/(µg L ⁻¹) ·	回收率/%				
		沟渠水①	沟渠水②	纯水	土	
BPS	20	85.24 (3.60*)	99.03 (8.25)	91.80 (2.18)	87.92 (9.30)	
	100	76.97 (5.31)	92.79 (7.02)	104.93 (6.45)	80.22 (7.15)	
BPF	20	80.59 (3.94)	76.41 (7.29)	87.25 (3.85)	81.55 (5.42)	
	100	71.39 (3.57)	78.57 (6.14)	98.77 (4.76)	75.42 (7.06)	
BPA	20	67.48 (2.85)	77.09 (5.33)	77.65 (2.69)	74.09 (5.36)	
	100	69.77 (3.61)	76.69 (4.24)	90.16 (6.71)	77.94 (3.20)	

	表1 添加回收率和相对标准偏差
able 1	Additive recovery and relative standard deviation

注 *表示相对标准偏差。

沟渠水①经过 0.45 μm 过滤器处理后, BPA 的添加回收率偏低,分别为 67.48%和 69.77%,均<70%。 离心处理下的沟渠水②中, BPA 的添加回收率高于沟 渠水①,为 76.69%和 77.09%。比较 BPS 和 BPF 的添 加回收率,沟渠水①为 71.39~85.24%,沟渠水②为 76.41~99.03%,表明过滤处理的沟渠水样添加回收率 低于离心处理,因此采用离心处理进行样品前处理。

纯水添加试验中,3种 BPs的添加回收率为
77.65%~104.93%; BPS的定量限(LOQ)为0.2 μg/L;
BPF和 BPA的LOQ均为0.02 μg/L。土样的添加回收率为74.09%~87.92%,3种物质的LOQ均为0.2 μg/L。
添加回收试验结果表明,按照1.4中②的方法对水样

品进行离心处理;按照 1.4 中③的方法处理土样,满 足分析要求。

2.3 水和颗粒物中 BPs 的分布特点

为进一步明确3种BPs在水和颗粒物中的分布特点,向空白沟渠水中添加颗粒物(测定浓度为4.47%), 再添加高质量浓度 BPs (200 µg/L 和 1 000 µg/L)进 行试验。搅拌混匀后静置4h,按照1.4中②和③方 法对沟渠水及其中颗粒物分别进行处理和检测,结 果见图3。





BPA 的溶解度最小,为 300 mg/L (20 ℃)^[20], 因此添加质量浓度为 1 000 μg/L 时,3 种 BPs 均以溶 解态添加到水样中。

添加质量浓度为 200 μg/L 的试验中,水相中 BPS、 BPF 和 BPA 的检出量分别为 177.75、127.20 μg/L 和 122.63 μg/L; 颗粒物中三者的检出量分别为 24.15、 63.73 μg/L 和 75.30 μg/L。以水相中 3 种物质的量扣 减空白值后,发现添加的 BPS、BPF 和 BPA 分别有 11.34%、37.04%和 38.73%转移到颗粒物中。而添加 物质量浓度为 1 000 μg/L 时, BPS、BPF 和 BPA 在水 相中的检出量分别为 959.10、807.61 μg/L 和 774.50 μg/L,也低于添加量。以水相中检出量计,三者分别 有 4.13%、19.37%和 22.56%转移到颗粒物中。

在 2 个添加质量浓度条件下,水相中 3 种 BPs 的质量浓度均为 BPS>BPF>BPA,而颗粒物 3 种 BPs 的质量浓度排序相反。这是由于三者的辛醇水 分配系数 BPS ($lgK_{ow}=1.2$) < BPF ($lgK_{ow}=2.9$) < BPA ($lgK_{ow}=3.4$)^[20],所以 BPS 更多存在于水相中, 而 BPF 和 BPA 则更易附着于颗粒物上。

2.4 实际样品中 BPs 的浓度和分布特点

实际灌溉沟渠水样和沉积物样品按照 1.4 中②和 ③的方法分别处理后检测,结果见图 4,其中未检出 样以 1/2 的 LOQ 计值后计算结果。





Fig.4 Content distribution of BPS,

BPF and BPA in water-sediment

沟渠水样中 BPF 的检出率为 100%,其次是 BPS (检出率为 77.78%)和 BPA(检出率为 44.44%),3 种 BPs 均检出样品有 4 个。BPF 检出率最高,其检出 量也较高,为 0.57~1.45 μg/L。BPS 的检出量为 0~1.68 μg/L,其在菜地沟渠水中的检出量高于稻田水和塘水。 BPA 的检出量相对较低,为 0~0.34 μg/L。

沉积物中 BPF 的检出率为 88.89%, 远高于 BPS 的检出率(66.67%)和 BPA 的检出率(33.33%);并 且检出样品中, BPF 的检出量也高于 BPS 和 BPA。 BPF 的最大检出量为 587.4 μg/kg, 而 BPS 和 BPA 的 最大检出量分别为 98.2 μg/kg 和 95.9 μg/kg。

在固液相均检出的样品中, BPF、BPA 和 BPS 在沉积物中的浓度是其在水相中的 170.62~962.95、 376.82~871.82 倍和 29.14~72.81 倍,这也反映出 BPF 和 BPA 更容易积存在固相中。

3 讨论

为消除杂质,水样通常需经过膜过滤或离心前处 理。本研究在处理沟渠水时比较了这 2 种样品处理方 法,发现膜过滤处理的水样添加回收率低于离心处理。 沟渠水中悬浮颗粒较多,过滤截留颗粒物时会吸附部 分 BPs。同时,天然水体中 BPs 浓度较低,采用液相 色谱仪检测时往往需要富集后再检测。如 Diao 等^[21] 和 Rozaini 等^[22]采用 0.45 μm 滤膜去除湖水中杂质, 再经液(固)微萃取对样品进行富集。本研究采用荧 光检测器,相比紫外和二极管阵列检测,对 BPs 的选 择性更强,检测灵敏度更高,因此在满足检测的前提 下,采取了水样离心处理后直接检测的方法。

2.3 中的试验通过向水中添加了较高质量浓度的 3 种 BPs,探讨其在水和颗粒物中的分布差异,试验 发现 3 种 BPs 均会从水相转移到固相(颗粒物)中。 从 2 个质量浓度的试验结果来看,BPA 和 BPF 易向 固相转移,而 BPS 向固相转移较少。在实际农业灌 溉时,颗粒物(沉积物)会随水进入农田土壤或附着 在作物上。因此,不能忽视灌溉水悬浮颗粒物中 BPs 对农业环境和作物潜在危害风险。灌溉水中颗粒物质 量浓度较高时,仅检测水相中 BPs 质量浓度不足以反 映其在灌溉水中的量,颗粒物中的 BPs 也应考虑。

本次检测的灌溉水样中,BPF 和 BPS 的质量浓 度均高于 BPA,与近年来国内外地表水中 BPs 的检出 趋势相同。Yamazaki 等^[8]发现 BPF 的质量浓度比 BPA 高4倍,表明 BPF 在汉江区域已广泛使用。Yang 等^[23]、 Liu 等^[24]和 Wang 等^[25]在 2013—2016 年对太湖水样进 行检测时发现 BPS 和 BPF 单体的质量浓度逐渐增加, 也反映出 BPS 和 BPF 替代 BPA 的使用量日益增加。

对灌溉水和沉积物中这 3 种 BPs 的检测发现: BPS 易在水相中存在,而 BPF 和 BPA 更易存在于沉 积物中。这与 Jin 等^[17]对太湖、浑河、辽河等流域沉 积物中 BPA、BPS 和 BPF 的调查结果一致。对厦门 7 个污水厂污泥中 BPs 的研究^[14]也发现,BPF 是污泥 中存在的主要 BPs 单体,且 BPF 更容易吸附于污泥 中,以污泥排放的方式进入水环境。本试验中,灌溉 沟渠沉积物中 BPF 质量浓度高于 BPS 和 BPA,一方 面表明在本次取样区域中 BPF 的应用或排放可能更多; 另一方面也与其更易贮存在沉积物中有关。因此,灌 溉系统沉积物中的 BPs,须引起更多关注。

以3种BPs总量计,菜地沟渠水中BPs质量浓度 最高,为1.86~2.61 µg/L,其次为塘水、稻田灌排水。 沉积物中BPs总量以菜地沟渠中最高,为 630.42~766.30 µg/kg。菜地沟渠水和沉积物中的BPs 物质浓度均高于塘水和稻田灌排水,可能与蔬菜种植 周期短、频繁施肥施药、大量使用塑料农膜等有关, 这使得BPs进入灌溉系统的概率更大。因此,BPs进 入农业灌排系统的来源、途径及其迁移释放值得进一 步探索。

4 结 论

 建立了水和沉积物中 BPS、BPF、BPA 的 HPLC-FLD 检测方法,检测条件为:流动相甲醇:水 =75:25,激发波长 280 nm,发射波长 310 nm,流速 0.5 mL/min。该方法在 0.2~1 000 μg/L 范围内可同时 检测 BPS、BPF 和 BPA,线性良好,BPS 的 LOD 为 0.2 μg/L; BPF 和 BPA 的 LOD 均为 0.02 μg/L。 2)测定悬浮物质量浓度较高的水样时,采用离 心处理比膜过滤处理更适宜。BPS 主要存在于水相中, 而 BPF 和 BPA 更易积存在颗粒物中。

3)本次检测的沟渠(塘)水和沉积物中 BPF 检 出率均最高,分别为 100%和 88.89%,其次是 BPS, 而 BPA 检出相对较少。沉积物中 BPF、BPA 和 BPS 质量浓度可高达其水相中质量浓度的 962.95、871.82 倍和 72.81 倍。

4) 菜地沟渠水中 BPs 量为 1.76~2.61 μg/L, 沉积 物中 BPs 量为 630.42~766.30 μg/kg, 均高于塘水和稻 田灌排水中的 BPs 量。不同种植类型灌溉系统中 BPs 的来源需要进一步研究。

参考文献:

- GIULIVO M, LOPEZ DE ALDA M, CAPRI E, et al. Human exposure to endocrine disrupting compounds: Their role in reproductive systems, metabolic syndrome and breast cancer. A review[J]. Environmental Research, 2016, 151: 251-264.
- [2] ROCHESTER J R. Bisphenol A and human health: A review of the literature[J]. Reproductive Toxicology, 2013, 42: 132-155.
- [3] 孙震, 郭铮蕾, 刘莉, 等. 双酚 A 国内外管控法规和检测方法研究进展[J]. 中国口岸科学技术, 2022, 4(2): 38-44.
 SUN Zhen, GUO Zhenglei, LIU Li, et al. Research progress on control regulations and detection technologies related to bisphenol A at home and abroad[J]. China Port Science and Technology, 2022, 4(2): 38-44.
- [4] 范瑞芳, 王丛丛. 双酚 A 暴露致神经细胞凋亡和炎症性死亡的研究 进展[J]. 河南师范大学学报(自然科学版), 2022, 50(1): 12-22.
 FAN Ruifang, WANG Congcong. Research progress of bisphenol A-induced neuronal apoptosis and inflammatory death[J]. Journal of Henan Normal University (Natural Science Edition), 2022, 50(1): 12-22.
- [5] 胡霞林, 刘景富, 彭锦峰, 等. 固相微萃取-高效液相色谱联用测定 环境水样中双酚 A 的自由溶解态浓度[J]. 分析试验室, 2006, 25(7): 14-17.

HU Xialin, LIU Jingfu, PENG Jinfeng, et al. Measurement of the freely dissolved bisphenol A in environmental water samples by solid-phase microextraction coupled with high performance liquid chromatography[J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2006, 25(7): 14-17.

- [6] VILARINHO F, LESTIDO-CARDAMA A, SENDÓN R, et al. HPLC with fluorescence detection for determination of bisphenol A in canned vegetables: Optimization, validation and application to samples from Portuguese and Spanish markets[J]. Coatings, 2020, 10(7): 624.
- [7] WANG H, TANG Z, LIU Z H, et al. Occurrence, spatial distribution, and main source identification of ten bisphenol analogues in the dry season of the Pearl River, South China[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2022, 29(18): 27 352-27 365.
- [8] 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.
- [9] YAN Z Y, LIU Y H, YAN K, et al. Bisphenol analogues in surface water and sediment from the shallow Chinese freshwater lakes: Occurrence, distribution, source apportionment, and ecological and human health risk[J]. Chemosphere, 2017, 184: 318-328.
- [10] 杨昱,郑德亮,何丽婷,等. 遵义湘江河底泥中壬基酚和辛基酚及双酚 A 含量调查及环境风险评估[J]. 环境与健康杂志, 2019, 36(7): 603-606. YANG Yu, ZHENG Deliang, HE Liting, et al. Investigation and

environmental risk assessment of nonylphenol, octylphenol and bisphenol A in sediments of Xiangjiang River, Zunyi[J]. Journal of Environment and Health, 2019, 36(7): 603-606.

- [11] HUANG Z, ZHAO J L, YANG Y Y, et al. Occurrence, mass loads and risks of bisphenol analogues in the Pearl River Delta region, South China: Urban rainfall runoff as a potential source for receiving rivers[J]. Environmental Pollution (Barking, Essex: 1987), 2020, 263(Pt B): 114 361.
- [12] LU J, WU J, STOFFELLA P J, et al. Analysis of bisphenol A, nonylphenol, and natural estrogens in vegetables and fruits using gas chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2013, 61(1): 84-89.
- [13] 刘红丽,翟志雷,马青青,等.河南省蔬菜水果中双酚 A 及双酚 S 污染情况[J]. 江苏预防医学, 2021, 32(2): 139-142.
 LIU Hongli, ZHAI Zhilei, MA Qingqing, et al. Investigation on the pollution of bisphenol A and bisphenol S in vegetables and fruits in Henan Province[J]. Jiangsu Journal of Preventive Medicine, 2021, 32(2): 139-142.
- [14] SUN Q, WANG Y W, LI Y, et al. Fate and mass balance of bisphenol analogues in wastewater treatment plants in Xiamen City, China[J]. Environmental Pollution (Barking, Essex: 1987), 2017, 225: 542-549.
- [15] ČESEN M, LENARČIČ K, MISLEJ V, et al. The occurrence and source identification of bisphenol compounds in wastewaters[J]. The Science of the Total Environment, 2018, 616/617: 744-752.
- [16] SONG S J, SONG M Y, ZENG L Z, et al. Occurrence and profiles of bisphenol analogues in municipal sewage sludge in China[J]. Environmental Pollution (Barking, Essex: 1987), 2014, 186: 14-19.
- [17] 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.
- [18] 王茜,曹燕花,马冬,等.高效液相色谱法测定淤泥和土壤中双酚 A、 壬基酚和辛基酚[J].分析科学学报,2012,28(6):851-854.

WANG Qian, CAO Yanhua, MA Dong, et al. Determination of bisphenol, nonylphenol and octylphenol in sludge and soil by high performance liquid chromatography[J]. Journal of Analytical Science, 2012, 28(6): 851-854.

- [19] 贺小敏, 施敏芳, 陈浩, 等. 梁子湖表层沉积物中双酚A和双酚S的分 布特征及生态风险评价[J]. 华中农业大学学报, 2020, 39(3): 60-67.
 HE Xiaomin, SHI Minfang, CHEN Hao, et al. Distribution characteristics and ecological risk assessment of bisphenol A and bisphenol S in surface sediment of Liangzi Lake[J]. Journal of Huazhong Agricultural University, 2020, 39(3): 60-67.
- [20] PIVNENKO K, PEDERSEN G A, ERIKSSON E, et al. Bisphenol A and its structural analogues in household waste paper[J]. Waste Management (New York, N Y), 2015, 44: 39-47.
- [21] DIAO C P, YANG X, SUN A L, et al. Vortex-assisted liquid-liquid microextraction of bisphenol S prior to its determination by HPLC with UV detection[J]. Microchimica Acta, 2015, 182(15): 2 593-2 600.
- [22] ROZAINI M N H, YAHAYA N, SAAD B, et al. Rapid ultrasound assisted emulsification micro-solid phase extraction based on molecularly imprinted polymer for HPLC-DAD determination of bisphenol A in aqueous matrices[J]. Talanta, 2017, 171: 242-249.
- [23] YANG Y J, LU L B, ZHANG J, et al. Simultaneous determination of seven bisphenols in environmental water and solid samples by liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry[J]. Journal of Chromatography A, 2014, 1 328: 26-34.
- [24] LIU Y H, ZHANG S H, SONG N H, et al. Occurrence, distribution and sources of bisphenol analogues in a shallow Chinese freshwater lake (Taihu Lake): Implications for ecological and human health risk[J]. Science of the Total Environment, 2017, 599/600: 1 090-1 098.
- [25] WANG Q, CHEN M, SHAN G Q, et al. Bioaccumulation and biomagnification of emerging bisphenol analogues in aquatic organisms from Taihu Lake, China[J]. Science of the Total Environment, 2017, 598: 814-820.

Study on Concentration and Distribution Characteristics of Bisphenol Compounds in Irrigation Ditch Water

LUO Huili^{1,2}, YANG Yixuan¹, HUANG Yilu¹, XIE Zhenzeng¹

(1. Hunan Agricultural University, Changsha 410128, China; 2. Engineering Technology Center of Livestock Breeding and Planting Pollution Control in Hunan Environmental Protection, Changsha 410128, China)

Abstract: [Objective] Bisphenol compounds of different origins have been found in many terrestrial ecosystems in across China. Their accurate detection is a key to mitigating their impact on the environment. In this paper, we present an improved method to reliably detect BPs in water and sediment in irrigation districts. [Method] A high-performance liquid chromatography-fluorescence (HPLC-FLD) method was established for simultaneously measuring three types of bisphenol compounds. Suitable pre-treatment method for detecting these compounds was selected from the filtration method and centrifugation method by comparing their efficiency. The tested method was then used to analyze main bisphenol compounds in water and sediment samples taken from vegetable and paddy fields. [Result] The HPLC-FLD can detect BPS when its concentration is not lower than 0.2 µg/L, while for BPF and BPA, the method can detect them when their concentrations are as low as 0.2 µg/L. The centrifugation method can recover 76.69% to 99.03% of the water from the samples, and the detection rate for BPF in ditch water and sediment is 100% and 88.89%, respectively. The greatest BPs concentration the method can detect is 1.45 µg/L for water samples and 587.4 µg/kg for sediment samples. The contents of BPF, BPA and BPS in the sediment samples are 962.95 times, 871.82 times and 72.81 times those in the water samples, respectively. [Conclusion] The centrifugation method works better for pretreating the samples. BPF is the main BPs detected in water and sediment samples taken from the vegetable and paddy fields. BPs in sediments are substantially higher than in water. Key words: liquid chromatography; bisphenols; environmental hormones; irrigation

责任编辑:韩洋