

文章编号: 0253-2468(2002)-01-0012-05

中图分类号: X832

文献标识码: A

# 重庆流域嘉陵江和长江水环境中壬基酚污染状况调查

邵 兵<sup>1,2</sup>, 胡建英<sup>1\*</sup>, 杨 敏<sup>2</sup> (1. 北京大学城市与环境学系, 地表过程分析与模拟教育部重点实验室, 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:** 利用固相萃取(SPE)-气相色谱-质谱法(GC-MS)对嘉陵江和长江重庆段河流和以这两条河流为水源的 5 个自来水厂水样中的壬基酚(NP)进行了检测。河流水样中 4 月份 NP 的浓度范围为 0.02—1.12 μg/L; 7 月份为 1.55—6.85 μg/L。自来水厂的水样中, 4 月份 NP 浓度范围为 <0.01—0.06 μg/L; 7 月份为 0.10—2.73 μg/L。方法的自来水加标回收率大于 90%, 环境水样中的加标回收率大于 80%, 检测限为 0.01 μg/L。

**关键词:** 固相萃取-气相色谱-质谱; 壬基酚; 内分泌干扰物质

## A survey of nonylphenol in aquatic environment of Chongqing valley

SHAO Bing<sup>1,2</sup>, HU Jianying<sup>1\*</sup>, YANG Min<sup>2</sup> (1. MOE Laboratory for Earth Surface Processes and Department of Urban and Environmental Sciences, Peking University, Beijing 100871; 2. State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085)

**Abstract:** A solid phase extraction-GC-MS method with high selectivity was used to determine nonylphenol (NP) in three gorges (Yangtze River and Jialing River) aquatic environment. The detected results showed that the river water and its concentration ranged from 0.02 to 6.85 μg/L with different sampling sites and seasons, after treatment NP in waterworks, was removed more than 60% and the residual NP was in a range from under detected limit to 2.73 μg/L. By the analytical method, the recoveries for standard spiking environmental and tap water were more than 80%, and 90%, respectively the detected limit of the method was 0.01 μg/L.

**Key words:** solid phase extraction-GC-MS; nonylphenol; endocrine disruptors

壬基酚(NP)是非离子表面活性剂壬基酚聚氧乙烯醚(NP<sub>n</sub>EO, *n*为平均聚合度)的生物代谢产物。它是一种化学性质非常稳定的物质,广泛地存在于各种环境介质中<sup>[1-3]</sup>。有关壬基酚的内分泌干扰作用(雌激素效应)已经有许多报导。英国学者发现某河流下游的水体中鱼的雌性化与上游污水处理厂排放的污水中含有高浓度 NP 有关<sup>[4]</sup>。In vitro 实验也表明 NP 可以引起乳腺癌细胞的异常繁殖<sup>[5]</sup>。虽然我国到目前为止还没有有关 NP 的环境污染程度的报道,但我国的 NP<sub>n</sub>EO 的生产量为 5 万 t(主要用于造纸厂、毛纺厂、印染厂、电子行业等),约占世界年生产量的 10%。这些物质的性质和用途决定了它的最终归宿是水环境。因此,它对生态环境造成的影响是不容忽视的。

鉴于以上背景,本文利用固相萃取(SPE)-GC-MS 检测手段对长江和嘉陵江(重庆段)水以及以江水为水源的 5 个自来水厂的出厂水中 NP 的污染程度进行了调查。

收稿日期:2000-12-16;修订日期:2001-07-04

基金项目:国家杰出青年科学基金(49925103);国家自然科学基金委员会试点创新研究群体科学基金(40024101)

作者简介:邵 兵(1973—),男,博士研究生 \*通讯联系人 e-mail:hujiy@urban.pku.edu.cn

### 1 实验部分

#### 1.1 实验仪器

HP 5890 ( ) GC , 5971MSD ,HP-5MS (30 m ×0.25 mm ×0.25 μm) 色谱柱.

#### 1.2 试剂、标准品及材料

壬基酚(NP, 技术级, 东京化成), 由各种不同支链的同分异构体组成; 超纯水(电导率为 18.1 cm<sup>-1</sup>); 乙氰、二氯甲烷、甲醇、正己烷均为 HPLC 级(Fisher 公司); Supielecan Carboxen (GCB) 1000 固相萃取柱(500 mg/6 mL, Supleco Co. Bellefonte, P. A).

#### 1.3 样品采集

采样点分布如图 1, A、B、C 为长江的采样点, D、E 为嘉陵江的采样点, 其中 C 点为嘉陵江与长江的汇合处. 采样时间分别为 4 月和 7 月下旬. 样品采集后立即进行处理, 对于不能立即处理的样品, 加入 1% 福尔马林在 4 ℃ 冷藏.

#### 1.4 样品前处理

取 1500 mL 水样, 用浓盐酸酸化至 pH = 2—3. 固相萃取柱的活化条件为 10 mL 乙氰 10 mL 的 1 mol/L 盐酸 10 mL 超纯水.

进样速度为 10—15 mL/min, 洗脱条件为 5 mL 的 80/20 (V/V) 二氯甲烷/甲醇混合溶液. 淋出液在微弱的氮气流下吹干, 用正己烷定容至 0.2 mL.

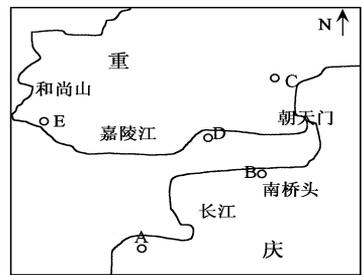


图 1 采样点示意分布  
Fig. 1 Distribution of sampling sites

#### 1.5 样品的测定

色谱条件: 进样口温度 230 ℃, 质谱检测器温度: 280 ℃. 电子能量: 70 eV, 电子倍增电压: 2000 V. 柱头压: 58 kPa, 程序升温条件: 初始温度为 50 ℃, 然后以 20 ℃/min 升温速率升温至 200 ℃, 保持 2 min 后, 以 5 ℃/min 升温至 260 ℃. 不分流进样, 进样量为 2 μL.

#### 1.6 定性和定量

定性测定采用 SCAN 模式, 扫描范围为 (m/z) 50—300. 定量采用选择离子模式 (SIM), 用外标法定量, 选择的特征离子分别为: 220, 163, 135, 121, 107.

### 2 结果与讨论

#### 2.1 NP 的色谱分析

图 2a 为标准样品 NP (5 mg/L) SCAN 模式下的 GC/MS 总离子流色谱图. 在保留时间 11.1 min—11.9 min 范围内出现了 11 个峰, 这些峰相对应于壬基酚的 11 种同分异构体. 这与文献报道结果一致<sup>[6]</sup>. 虽然不能根据质谱完全准确判断各种同分异构体的结构, 但根据 11 个峰的基峰和烷基取代苯容易断裂的位置在 1 位断裂的

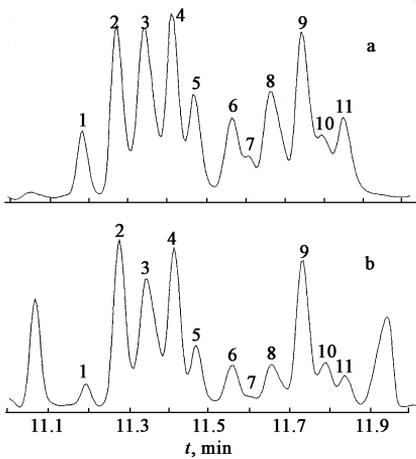


图 2 NP 的 GC-MS SCAN 色谱图

- (a) 5 mg/L NP 标准溶液 (m/z :50—300)
  - (b) B 采样点 7 月份江水样品 7500 倍浓缩液
- Fig. 2 Scan GC-MS chromatogram of NP
- (a) 5 mg/l standard solution, m/z :50—300;
  - (b) detected in B site in July

原理以及各种碎片离子的特征,可以大致鉴别各种同分异构体的可能结构.以峰 2 为例,峰 2 的质谱的基峰荷质比为 135,相对应于  $(M-C_6H_5)^+$ ,这表明其具有  $-C_6H_5$  二甲基结构.除基峰为 135 外,其余峰的丰度都很低,107 的碎片离子可能是 CO 的断裂,55 的碎片说明了不存在端叔丁基,与标准质谱图相比较<sup>[7]</sup>,可知为 1,1,3,3-四甲基丁基苯酚.图 3 为可能的断裂途径.

在定量过程中,我们用 11 个同分异构体的色谱峰面积的总和进行定量计算.考虑到环境样品的复杂性,其中的干扰物质很难也不可能完全消除,为了保证定量结果的准确性,我们定义信噪比(S/N)为 10 时的检测浓度为定量检测限.因此使用这种分析方法标准样品 NP 的定量检测限为 100  $\mu\text{g/L}$ .

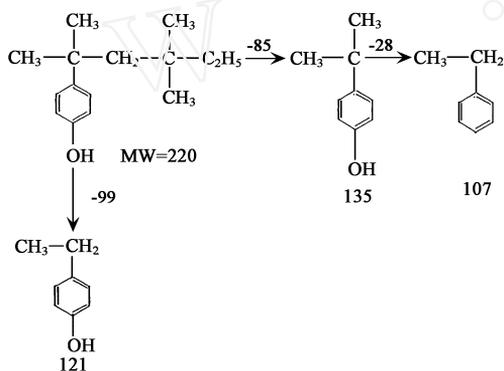


图 3 峰 2 的质谱解析

Fig. 3 Tentative rupture pathway of peak 2

## 2.2 固相萃取的回收率

石墨化碳黑(GCB)是一种比较理想的适合于环境样品中痕量化学物质浓缩的填料<sup>[8]</sup>.本文采用了 GCB 作为 NP 浓缩用固相萃取填料并对它的回收效果进行了评价.首先向 1.5 L 自来水(取自北京大学,背景值为 0)中添加适量的 NP,使样品浓度分别为 0.1  $\mu\text{g/L}$  和 5  $\mu\text{g/L}$  时(每个浓度水平重复 3 次,浓缩倍数为 7500),平均回收率  $\pm$ 标准偏差分别为在自来水中 91.9%  $\pm$ 6.5% 和 107.8%  $\pm$ 3.1%;为了调查 GCB 萃取柱从环境水样中回收 NP 的效率,取 1 L 北京大学未名湖水,添加 0.1、5  $\mu\text{g/L}$  的 NP,平均回收率  $\pm$ 标准偏差分别为 80.0%  $\pm$ 3.4% 和 85.0%  $\pm$ 6.2%;上述实验结果表明 GCB 能有效

地浓缩复杂环境水样中的微量 NP.考虑到浓缩倍数为 7500 倍和样品的回收率,故 NP 在环境水样中的定量检测限(S/N = 10)约为 0.01  $\mu\text{g/L}$ .

## 2.3 环境中 NP 的监测

我们用固相萃取-GC-MS 法于今年 4 月和 7 月对嘉陵江和长江水体中的 NP 进行了调查.图 2b 为 B 点样品浓缩 7500 倍时的 Scan 色谱图,与 NP 的标准谱图(图 2a, 50  $\text{mg/L}$ )相比较,在相同的保留时间内也发现了 11 个峰.但各峰的相对强度与 NP 标准品中各峰的相对强度不一致.这一现象与文献报道相一致<sup>[6]</sup>.其原因一方面可能是由于环境中 NP 的来源与标准品的来源不尽相同.另一方面,由于环境中的 NP 主要是由含不同 EO 链的表面活性剂在微生物的作用下降解生成的.而微生物对化学结构不同的物质的降解具有选择性.如表 1 所示,NP 是由大概 11 种同分异构体组成的混合物,不同同分异构体的化学结构决定了它们的化学和生物稳定性,从而可能影响了 NP<sub>n</sub>EO 的降解速度,最终导致在环境中的各种 NP 的同分异构体的相对量与标准品中各种同分异构体的相对量不完全一致.

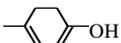
表 2 为 4 月份和 7 月份的调查结果.结果表明,4 月份各水样的 NP 浓度较低,只有 E 点样品的浓度超过 1  $\mu\text{g/L}$ .7 月份各水样 NP 的浓度普遍升高,最高的一点(B)达到 6.85  $\mu\text{g/L}$ ,其余各点也都超过了 1.5  $\mu\text{g/L}$ .其主要环境来源可能是包括纺织、造纸、钢铁、塑料加工业等在内的工业和民用业产生的废水.从浓度分布来看,两条江均呈现浓度上游低下游高的特点.上下游之间的含有非离子表面活性剂的工业废水的排放会使 NP 浓度升高,另一方面,非离子表面活性剂降解成 NP 需要一定的时间,这也会造成上下游之间的浓度分布.

为了考察水源的污染状况可能对重庆市的饮用水造成的影响,我们同时也对嘉陵江和长江的相应采样点的自来水厂出水中的 NP 进行了调查.值得注意的是,和原水一样 7 月份的自来水中的 NP 浓度也比 4 月份的偏高.

表 1 NP 的同分异构体的特征离子的相对强度及其可能结构

Table 1 Relative intensity (RI) of diagnostic ions of NP and tentative structure

峰序号	$m/z$ (RI)	结构	化合物
1	107 (40), <b>121 (100)</b> , 163 (29), 177 (12), 220 (1)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\   \quad   \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{Ph} \end{array}$	( <i>p</i> ) 4-phenolic 4,6-dimethyl heptane
2	107 (14), 121 (7), <b>135 (100)</b> , 220 (2)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\   \quad   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\   \quad   \\ \text{Ph} \quad \text{CH}_3 \end{array}$	( <i>p</i> ) 2-phenolic 2,4,4-trimethyl
3	107 (43), 121 (34), <b>135 (100)</b> , 149 (52), 191 (12), 220 (7)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\   \\ \text{pH} \end{array}$	( <i>p</i> ) 3-phenolic 5-methyl octane
4	107 (58), 121 (87), 135 (22), <b>149 (100)</b> , 191 (13), 220 (4)	$\begin{array}{c} \text{H}_2 \quad \text{CH}_3 \\   \quad   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\   \\ \text{Ph} \end{array}$	( <i>p</i> ) 3-phenolic 3-methyl octane
5	107 (64), <b>121 (100)</b> , 135 (89), 149 (88), 191 (12), 220 (7)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\   \quad   \\ \text{C}_2\text{H}_5-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\   \\ \text{Ph} \end{array}$	( <i>p</i> ) 3-phenolic 3,5-dimethyl heptane
6	107 (17), 121 (4), <b>135 (100)</b> , 149 (2), 220 (1)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\   \quad   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\   \\ \text{Ph} \end{array}$	( <i>p</i> ) 2-phenolic 2,4-dimethyl heptane
7	<b>107 (100)</b> , 121 (89), 135 (27), 163 (58), 177 (6), 220 (2)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\   \quad   \\ \text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\   \\ \text{Ph} \end{array}$	( <i>p</i> ) 2-phenolic 4-methyl octane
8	107 (85), 121 (42), <b>149 (100)</b> , 163 (2), 177 (25), 220 (1)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\   \quad   \\ \text{C}_2\text{H}_5-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH} \\   \quad   \\ \text{Ph} \quad \text{CH}_3 \end{array}$	( <i>p</i> ) 3-phenolic 3,6-dimethyl heptane
9	<b>107 (100)</b> , 121 (77), 135 (43), 149 (7), 163 (84), 177 (4), 220 (1)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\   \quad   \\ \text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\   \\ \text{Ph} \end{array}$	( <i>p</i> ) 2-phenolic 6-methyl octane
10	107 (17), 121 (4), <b>135 (100)</b> , 149 (7), 220 (1)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\   \\ \text{Ph} \end{array}$	( <i>p</i> ) 2-phenolic 2-methyl octane
11	107 (63), 121 (21), 135 (13), <b>149 (100)</b> , 177 (1), 220 (1)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{C}_2\text{H}_5-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\   \\ \text{Ph} \end{array}$	( <i>p</i> ) 3-phenolic 3-methyl octane

\* Ph = 

从 NP 的去除率来看(表 2),4 月份和 7 月份非常一致. 无论进水中 NP 浓度是多少, A, E 点的去除率均大于 90%, 而 B, C, D 去除率均在 60% 左右. 这几个水厂均采用常规的过滤、絮凝、沉淀、氯消毒的处理工艺. 可以推测, NP 的去除主要是通过混凝吸附和氯消毒氧化途径得以实现的, 工艺类似而去除率的不同主要可能是絮凝剂的种类和投加量以及加氯量的不同而造成的, 而从 NP 浓度的变化对 NP 去除率影响不大这一点来看, 氯氧化作用有可能要大于吸附作用. 同样被怀疑具有内分泌干扰作用的双酚 A 在氯消毒过程中的行为的研究表明, 双酚 A 能很快地消失而生成其它产物, 其中有些副产物相比双酚 A 具有更大的内分泌干扰作用<sup>[10]</sup>. 由于酚类物质容易与氯气反应, 因此 NP 在氯消毒反应过程中也可能变成毒性更强的各种氯代物, 其在氯气消毒处理过程的化学行为及可能引起的生态环境效应将是我们今后研究工作的一个重点.

表 2 河流水和水厂水中的 NP 浓度比较

Table 2 Concentrations of NP in rivers and waterworks

4 月						7 月					
	A	B	C	D	E		A	B	C	D	E
河水水, $\mu\text{g/L}$	0.02	0.19	0.03	0.05	1.12	河水水, $\mu\text{g/L}$	2.49	6.85	1.93	2.69	1.55
出厂水, $\mu\text{g/L}$	<0.01	0.06	0.01	<0.01	0.06	出厂水, $\mu\text{g/L}$	0.14	2.73	0.71	0.89	0.10
去除率, %	—	68.4	66.6	—	94.6	去除率, %	94.4	60.1	63.2	66.9	93.5

### 3 结论

(1) GCB 固相萃取对 NP 回收率大于 80%. (2) 利用 GC-MS 直接测定 NP 具有较高的灵敏度, 最低检测限为  $0.01 \mu\text{g/L}$ . (3) 在所检测的水体中, 4 月 NP 的浓度为  $0.02 \sim 1.12 \mu\text{g/L}$ , 7 月为  $1.5 \sim 6.9 \mu\text{g/L}$ . 自来水中, 4 月 NP 的浓度为  $<0.01 \sim 0.06 \mu\text{g/L}$ , 7 月为  $0.1 \sim 2.73 \mu\text{g/L}$ . (4) 常规自来水处理工艺对 NP 的去除率在 60% 以上, NP 在水处理过程中的行为有待进一步探讨.

致谢: 本论文的采样工作得到了第三军医大学舒为群副教授和田怀军博士的帮助, 在此表示感谢.

#### 参考文献:

- [1] Naylor C, Miere J, Adams W, *et al.* Alkylphenol ethoxylates in the environment[J]. *J Amer Oil Chemists' Soc*, 1992, 69(3): 695
- [2] Blackburn M, Waddock M. Concentrations of alkylphenols in rivers and estuaries in England and Wales[J]. *Water Res*, 1995, 29(7): 1623
- [3] Ahel M, Giger W. Determination of alkylphenols and alkylphenol mono- and diethoxylates in environmental samples by high-performance liquid chromatography[J]. *Anal Chem*, 1985, 57(15): 2584
- [4] Harries J, Sheahan D, Jobling S, *et al.* A survey of estrogenic activity in U.K. inland waters[J]. *Environ Toxicol Chem*, 1997, 16(3): 534
- [5] Jobling S, Sumpter J. Detergent components in sewage effluent are weakly estrogenic to fish: an in vitro study using rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) hepatocytes[J]. *Aquatic Toxicology*, 1993, 27(1): 361
- [6] Jobst H, Fresenius' Z. Determination of 4-nonylphenol in effluent and sludge from sewage treatment plants[J]. *Anal Chem*, 1987, 59(3): 644
- [7] McLafferty F. *Interpretation of mass spectra*, 2<sup>nd</sup> ed[M]. Reading: Benjamin Inc. 1973
- [8] Di Corcia A, Sammeri R, Marcomini A. Monitoring aromatic surfactants and their biodegradation intermediates in raw and treated sewage by solid-phase extraction and liquid chromatography[J]. *Environ Sci Technol*, 1994, 28(5): 850—858
- [9] 邵兵, 胡建英, 杨敏. 利用高效液相色谱测定水环境中壬基酚聚氧乙烯醚及其代谢产物[J]. *环境化学*, 2001, 20(6): 600—605
- [10] Manzano M, Perales D, Quiroga J. The effect of temperature on the biodegradability of non-ionic surfactants[J]. *Water Res*, 1999, 33(11): 2593
- [11] Hu J, Alzawa T. Evaluation on estrogen receptor binding affinity of phenolic compounds. A QSAR model and characterization of aqueous chlorinated bisphenol A using LC/MS and quantum chemical modeling method[A]. *Proceedings of the third China-Japan Symposium on Water Environment*[C]. Beijing, China May 8, 2000. 81