

## 广州市河流中对羟基苯甲酸酯类防腐剂研究

刘祖发<sup>1, 2\*</sup>, 关帅<sup>1, 2</sup>, 林颖妍<sup>1, 2</sup>, 丁波<sup>1, 2</sup>, 查悉妮<sup>1, 2</sup>, 邓哲<sup>1, 2</sup>

1. 中山大学水资源与环境研究中心, 广东 广州 510275; 2. 华南地区水循环与水安全广东省普通高校重点实验室, 广东 广州 510275

**摘要:** 对羟基苯甲酸酯类防腐剂是目前应用最广泛的防腐抗菌剂, 它们可以通过工业废水、生活污水以及大气沉降等方式进入水体。但是近年来的研究发现该类物质很可能是一种内分泌干扰物, 而其在国内自然水体中的研究中还没有得到相应的重视。为了研究河流中对羟基苯甲酸酯类防腐剂的污染状况, 于2012年12月对广州市内的航道和河涌分别进行采样, 并采用液液萃取-气质联用的方法对其中的对羟基苯甲酸甲酯、对羟基苯甲酸乙酯等5种常见的防腐剂进行含量检测与分析。结果表明: (1) 31个采样点中均有防腐剂检出, 含量的范围为1.33~21.34 ng·L<sup>-1</sup>, 说明对羟基苯甲酸酯类防腐剂在广州市内的河流水体中普遍存在; (2) 河流水体中防腐剂主要存在于溶解相中, 其中航道水体中溶解相的平均含量为4.72 ng·L<sup>-1</sup>, 而颗粒相的平均含量仅为0.93 ng·L<sup>-1</sup>; 河涌水体中溶解相的平均含量为7.36 ng·L<sup>-1</sup>, 颗粒相的平均含量为0.64 ng·L<sup>-1</sup>; (3) 广州市内航道水体中防腐剂的平均含量为5.65 ng·L<sup>-1</sup>, 其中珠江前航道水体的含量最高, 平均含量达到8.10 ng·L<sup>-1</sup>, 其次是后航道, 平均含量为6.50 ng·L<sup>-1</sup>; 河涌水体中的防腐剂含量高于航道水体, 其平均含量达到8.00 ng·L<sup>-1</sup>; (4) 广州市内的航道水体与河涌水体中防腐剂的构成较为一致, 含量最高的3种防腐剂均为对羟基苯甲酸丙酯、对羟基苯甲酸丁酯以及对羟基苯甲酸甲酯。

**关键词:** 对羟基苯甲酸酯; 防腐剂; 河流; 广州; 气质联用

**DOI:** 10.16258/j.cnki.1674-5906.2015.07.018

**中图分类号:** X131.2

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1674-5906 (2015) 07-1197-05

**引用格式:** 刘祖发, 关帅, 林颖妍, 丁波, 查悉妮, 邓哲. 广州市河流中对羟基苯甲酸酯类防腐剂研究[J]. 生态环境学报, 2015, 24(7): 1197-1201.

LIU Zufu, GUAN Shuai, LIN Yingyan, DING Bo, ZHA Xini, DENG Zhe. Research of Parabens in the Rivers of Guangzhou [J]. Ecology and Environmental Sciences, 2015, 24(7): 1197-1201.

对羟基苯甲酸酯类物质 (parabens), 因其抗菌谱广、对酸碱稳定以及毒性低等特点, 被广泛应用于医药、食品、化妆品、造纸以及印刷等多个领域中 (Meyer et al., 2007; Lundov et al., 2009; 潘媛等, 2011), 是目前世界上用量最大、使用频率最高的防腐抗菌剂 (董力等, 2010)。该类物质主要包括对羟基苯甲酸甲酯 (MP)、对羟基苯甲酸乙酯 (EP)、对羟基苯甲酸丙酯 (PP)、对羟基苯甲酸丁酯 (BP) 以及对羟基苯甲酸苯甲酯 (BzP) 等。由于对羟基苯甲酸酯类可以被快速吸收、代谢并排泄, 一直被认为是安全有效的防腐剂, 但是近年来的研究发现该类物质具有雌激素活性, 很有可能是诱发乳房癌和男性不育等疾病的内分泌干扰物 (Darber et al., 2004; Kasprzyk et al., 2008; Routledge et al., 1998; Terasaki et al., 2009a)。此外, 此类防腐剂已被证明易与自来水中的余氯反应, 其副产物可显示出比原始有机物更高的急性毒性 (Canosa et al., 2006; Terasaki et al., 2009b)。对羟基苯甲

酸酯类防腐剂主要可以通过工业废水、生活污水以及大气沉降进入水体, 污染破坏水体环境。

随着对人体健康潜在影响研究的深入, 此类物质已经引起人们越来越多的关注。国外已经对城市水体中防腐剂的含量和去除降解研究做了大量的工作 (Benijts et al., 2004; Golden et al., 2005; Gonzalez et al., 2009; Soin et al., 2005; Villaverde et al., 2010)。例如瑞士的 Jonkers et al. (2009) 通过对 Glatt 河水中对羟基苯甲酸酯类的测定, 发现 Glatt 河中 MP、EP、PP、BP 和 BzP 的平均含量分别为 5.00、0.10、0.60、0.30 和 0 ng·L<sup>-1</sup>; Lee et al. (2005) 发现污水处理厂对对羟基苯甲酸酯类防腐剂的去除率为 95.2%。而我国在这方面的研究起步相对较晚, 目前的研究还主要集中在防腐剂的毒理学以及对药品食品等含有的防腐剂进行分析定量等方面 (葛均辉等, 2006; 岳强, 2011; 刘文杰等, 2006), 对城市天然水体中防腐剂含量的研究还少有报道。

**基金项目:** 国家自然科学基金项目 (21377170)

**作者简介:** 刘祖发 (1961年生), 男, 副教授, 博士, 研究方向为环境化学与地球化学。E-mail: eeslzf@mail.sysu.edu.cn

\*通讯作者。

**收稿日期:** 2015-02-07

为了了解国内城市水体中防腐剂的污染状况,本研究对广州市内的航道和河涌进行分别采样,并采用液液萃取和GC/MS法对MP和EP等5种常用的防腐剂进行检测与分析,以期对广州市河流水体防腐剂污染的定位和治理提供参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 样品采集

本文针对广州市的河流进行分析研究,主要包括珠江航道水和河涌水,对不同的水体进行分别采样。本次实验的样品包括18个航道水样和6条河涌的13个水样,见图1。采样时间是2012年12月15、16日,用潜水泵采集航道和河涌的表层水(水深0.5 m),置于干净的1 L的玻璃瓶中并加适量的盐酸,无法当天处理的样品放置在4 °C的冰箱中并于48 h内进行萃取。

### 1.2 仪器与试剂

对羟基苯甲酸甲酯(MP),对羟基苯甲酸乙酯(EP),对羟基苯甲酸丙酯(PP),对羟基苯甲酸丁酯(BP)和对羟基苯甲酸苯甲酯(BzP)的标准溶液由Sigma-Aldrich公司的实验室(Taufkirchen,德国)供给,衍生化试剂N,O-双(三甲基硅基)三氟乙酰胺与1%三甲基氯硅烷(BSTFA+1%TMCS)购自德国奥格斯堡。在本研究中所使用的溶剂(丙

酮,n-己烷和二氯甲烷)均为分析纯且于一个完整的玻璃器皿中蒸馏。实验中所用到的玻璃器皿均用超纯水和丙酮进行洗涤,并在450 °C的条件下烘烤8 h之后使用。

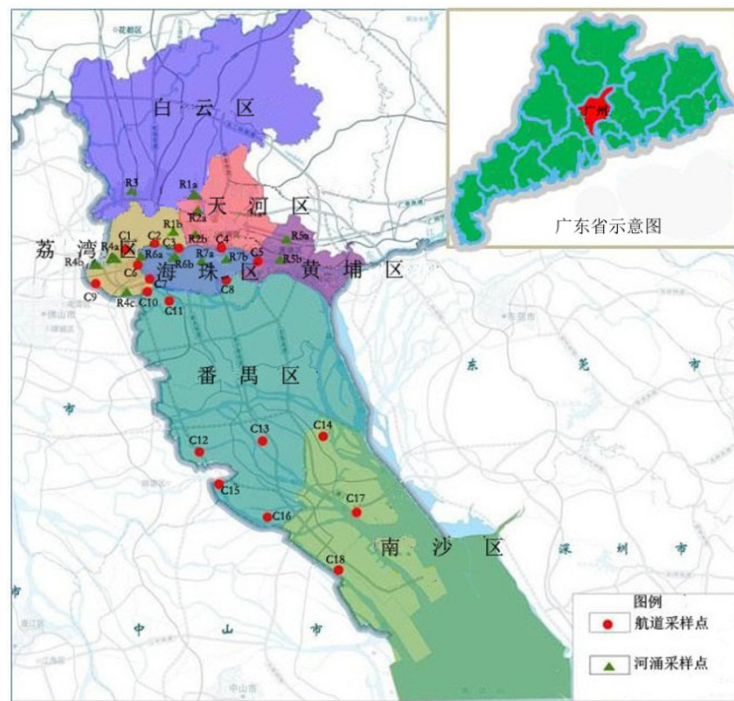
### 1.3 取样和样品制备

样品在真空下通过玻璃纤维过滤器过滤(Whatman GF/F,孔径0.7 μm),以获得溶解相和颗粒相的样品。萃取之前,在每个样品中掺入了10 μL 500 ng·mL<sup>-1</sup>的烷基酚,然后进行液液萃取。1.0 L的水样被放置在分液漏斗中,以3×50 mL二氯甲烷为萃取剂进行萃取。颗粒相样品在索氏提取器中使用150 mL二氯甲烷萃取24 h。然后向萃取液中加入10 mL正己烷,并在温和的氮气流下进一步浓缩到约150 μL,然后向浓缩液中加入50 μL的衍生化试剂,之后再加入10 μL 50 ng·mL<sup>-1</sup>的<sup>13</sup>C-PCB 208。

### 1.4 仪器分析

萃取出的样品导入GC/MS(6890NGC,5973MSD,美国Agilent公司,HP-5MS毛细管柱)中进行测定。

色谱条件:采用无分流进样的方式,并利用GC/MS solution软件工作站进行数据的采集和处理;进样口温度设为280 °C;程序升温条件为:60 °C起温并保持2 min,以30 °C·min<sup>-1</sup>的速率上升



水体代号第一个字母R代表河涌,C代表航道;R1a、R1b:沙河涌,R2a、R2b:猎德涌,R3:石井河,R4a、R4b、R4c:花地河,R5a、R5b:乌涌,R6a、R6b:海珠涌,R7a、R7b:黄埔涌;C1芳村码头,C2江湾大桥,C3广州大桥,C4琶洲大桥,C5新洲码头,C6鹤洞大桥,C7丫髻沙大桥,C8番禺大桥,C9花地大道南,C10东沙桥,C11丽江苍园桥,C12西海大桥,C13北斗大桥,C14清流/四隆,C15顺德港,C16下大隆,C17亭角大桥,C18沥心沙大桥

图1 广州市采样点分布图

Fig. 1 Distribution of sampling sites in Guangzhou

至 130 °C, 然后以 2 °C·min<sup>-1</sup> 的速率升温到 220 °C, 接着以 30 °C·min<sup>-1</sup> 升温到 300 °C, 保持 5 min。

质谱条件：离子源温度 230 °C, 传输线温度 280 °C, 电子能量 70 eV。首先以保留时间和质谱全扫方式进行定性分析；然后根据各目标物质的出峰时间和特征离子, 采用分时段单扫的方式选择离子来进行定量分析。

### 1.5 质量控制和质量保证

将 5 种标准物质的混合溶液用正己烷作溶剂, 分别配置成浓度梯度为 2、5、10、25、50、100 ng·mL<sup>-1</sup> 的溶液, 衍生化后使用 GC/MS 测定标样。首先通过标样的色谱图确定目标化合物的特征离子 (表 1)、出峰时间, 然后根据 6 种不同浓度的标样进行 GC/MS 分析, 得到标准曲线的方程表达式。该检测方法得到的 5 种物质的峰面积比与相应的实际浓度比的相关系数均在 0.996 以上, 二者线性关系非常好。然后取已知浓度的 5 种对羟基苯甲酸酯的溶液, 按照与样品相同的方法进行处理和分析, 根据平行实验可以得到实验结果的标准偏差, 以实验结果的平均值与已知浓度的比值作为该实验方法的回收

率; 根据美国 EPA 的标准, 以 3 倍的信噪比作为方法的检出限。结果显示该方法 5 种目标物质的回收率均在 90% 以上, 重复性很好, 能够满足分析要求。而且可以看出该方法的检测限十分理想, 均不大于 0.06 ng·L<sup>-1</sup>, 因此该方法可以在实际水体的检测中进行应用。

## 2 结果与讨论

### 2.1 广州市河流水体防腐剂检测

使用上述方法对所采集的样品进行萃取和 GC/MS 分析, 得到广州市航道水体和河涌水体中溶解相和颗粒相中 5 种防腐剂的总含量, 结果见图 2。

图 2 测定结果表明广州市内 31 个采样点中均有防腐剂检出, 说明防腐剂已经普遍存在于广州市内的河流水体中。航道水体中防腐剂含量的范围为 1.33~17.07 ng·L<sup>-1</sup>, 其平均含量为 5.65 ng·L<sup>-1</sup>, 而且防腐剂主要以溶解相的形式存在, 溶解相的平均含量为 4.72 ng·L<sup>-1</sup>, 而颗粒相的平均含量仅为 0.93 ng·L<sup>-1</sup>。此外还可以看出, 广州市的航道水体中, 珠江前航道水体中含量较高, 平均含量达到 8.10 ng·L<sup>-1</sup>, 其次是后航道, 平均含量为 6.50 ng·L<sup>-1</sup>, 都远高于在广州市航道水体的平均含量。这主要是因为前后航道不仅有货轮和客轮日夜通行, 而且由于两岸地理位置优越, 经济和商业十分发达, 造成大量的生活污水和工业废水排入前后航道。但是广州市内 18 个航道采样点中, 防腐剂含量最高的采样点不是位于前后航道, 而是位于顺德港下游的板沙尾, 达到 17.07 ng·L<sup>-1</sup>, 其主要原因是顺德港是一个重要的港口, 往来船只、人员较多, 而且板沙尾周围以工厂和农田为主, 造成大量污水的流入。

广州市河涌水体中防腐剂含量的范围为

表 1 目标物质的特征离子、相关系数、检测限和回收率  
Table 1 Characteristic ions, correlation coefficient, detection limit and recoveries of 5 target compounds

目标物质	特征离子	相关系数	检测限/ (ng·L <sup>-1</sup> )	空白/ (ng·L <sup>-1</sup> )	回收率/%
MP	209, 224, 193	0.998 6	0.04	0.46	92
EP	223, 238, 193	0.999 1	0.06	0.04	90
PP	210, 193, 237	0.999 2	0.03	0.30	91
BP	210, 195, 193	0.999 2	0.01	0.50	96
BzP	193, 91, 300	0.996 9	0.03	0.19	98

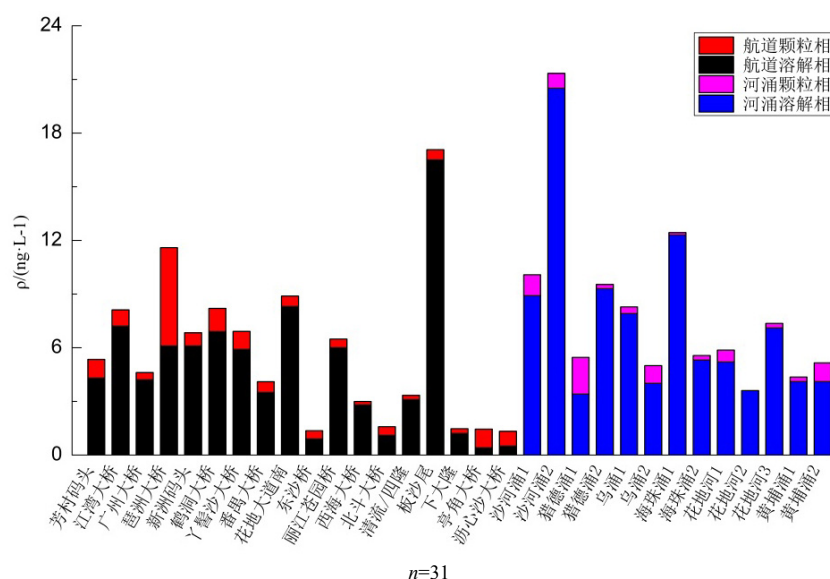


图 2 广州市河流水样防腐剂测定结果

Fig. 2 Test results of parabens of surface water samples from Guangzhou

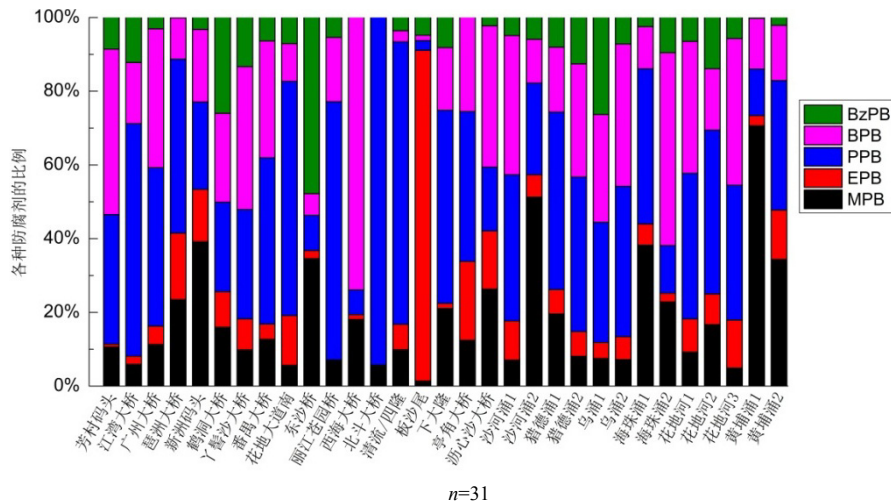


图3 河流水体中各种防腐剂的比例

Fig. 3 Proportions of 5 parabens in surface water samples from Guangzhou

3.60~21.34 ng·L<sup>-1</sup>, 其均值为 8.00 ng·L<sup>-1</sup>。河涌水体中防腐剂同样主要以溶解相的形式存在, 平均含量为 7.36 ng·L<sup>-1</sup>, 而颗粒相的平均含量仅为 0.64 ng·L<sup>-1</sup>。6 条河涌中除了沙河涌和海珠涌两端采样点的防腐剂含量变化较大外, 其它 4 条河涌的两采样点间的含量波动不大。沙河涌从白云区的潭村公园流至天河区的长城酒店期间, 防腐剂总量从 10.08 ng·L<sup>-1</sup>增至 21.34 ng·L<sup>-1</sup>, 这主要是由于沙河涌从白云区流经越秀和天河区时, 河涌两岸有大量的生活污水直接流入, 造成河涌中防腐剂含量的增加; 海珠涌在内环路附近的含量为 12.44 ng·L<sup>-1</sup>, 怡乐路附近的含量为 5.56 ng·L<sup>-1</sup>, 其原因可能是因为内环路附近的交通量较大, 而且周围是密集的住宅区, 生活污水和面源污染都远较怡乐路更为严重。

与航道中防腐剂的含量相比, 广州市内河涌水体中的平均浓度较高, 这主要是由于航道水体流量较大, 水体总量多, 流动性强; 而河涌由于水量较小流动性也较差, 而且有较多的污水未经处理直接流入河涌, 造成河涌水体中防腐剂物质的增多, 因而和航道水体相比, 其防腐剂含量普遍偏高。

## 2.2 广州市河流水体各种防腐剂所占比重

为了更全面地了解广州市内河流水体中防腐剂的污染情况, 本文对各采样点的水样中 5 种防腐剂所占的比重进行分析, 结果见图 3。

广州市内的航道水体中, 各种防腐剂所占的比重从大到小依次为 PP (41.38%)、BP (23.20%)、MP (15.05%)、EPB (11.93%) 和 BzP (8.44%), 说明航道水体中 PP 平均含量最高, 本次采样的 18 个航道采样点中就有 6 个采样点的 PP 含量占防腐剂总量的 50%以上。广州市内的河涌水体中, 各种防腐剂所占比重从大到小依次为 PP (37.72%)、BP (26.06%)、MP (21.42%)、BzP (7.84%) 和 EP

(6.96%)。对比发现, 航道水体和河涌水体中所占比重最大的前 3 种防腐剂是相同的, 仅仅是所占比重最小的 EP 和 BzP 有区别。其原因有二: 一是流入广州市内航道与河涌的污水具有类似的构成; 二是广州市河网水系错综复杂, 河涌与航道互相连通, 河涌的水汇入航道, 引起水体之间的交汇。

## 3 结论

本文采用液液萃取-气质联用的方法对广州市内的河流水体中对羟基苯甲酸甲酯等 5 种防腐剂进行检测与分析, 主要结论如下:

(1) 无论是广州市内的航道水体还是河涌水体均有防腐剂检出, 说明防腐剂已经普遍存在于广州市的河流水体中, 且防腐剂主要以溶解态的形式存在;

(2) 广州市内航道水体中防腐剂的平均含量为 5.65 ng·L<sup>-1</sup>, 其中珠江前、后航道水体的含量比其它河段含量高; 河涌水体中的防腐剂含量高于航道水体, 其平均含量达到 8.00 ng·L<sup>-1</sup>;

(3) 广州市内的航道与河涌中防腐剂的构成较为一致, 含量最高的 3 种防腐剂均为对羟基苯甲酸丙酯、对羟基苯甲酸丁酯以及对羟基苯甲酸甲酯。

## 参考文献:

- BENIJTS T, LAMBERT W, DE LEENHEER A. 2004. Analysis of multiple endocrine disruptors in environmental waters via wide-spectrum solid-phase extraction and dual-polarity ionization LC-ion trap-MS/MS [J]. *Analytical Chemistry*, 76(3): 704-711.
- CANOSA P, RODRIGUEZ I, RUBI E, et al. 2006. Formation of halogenated by-products of parabens in chlorinated water [J]. *Analytica Chimica Acta*, 575(1): 106-113.
- DARBER P D, ALJARRAH A, MILLER W R, et al. 2004. Concentrations of Parabens in human breast tumours [J]. *Journal of Applied Toxicology*, 24(1): 5-13.
- GOLDEN R, GANDY J, VOLLMER G. 2005. A review of the endocrine

- activity of parabens and implications for potential risks to human health [J]. *Critical Reviews in Toxicology*, 35(5): 435-458.
- GONZALEZ-MARIN O, QUINTANA J B, RODRIGUEZ I. 2009. Simultaneous determination of parabens, triclosan and triclocarban in water by liquid chromatography/electrospray ionisation tandem mass spectrometry [J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 23(12): 1756-1766.
- JONKERS N, KOHLER H P, DAMMSHAUER A, et al. 2009. Mass flows of endocrine disruptors in the Glatt River during varying weather conditions [J]. *Environmental Pollution*, 157(3): 714-723.
- KASPRZYK H B, DINSDALE R M, GUWY A J. 2008. The effect of signal suppression and mobile phase composition on the simultaneous analysis of multiple classes of acidic/neutral pharmaceuticals and personal care products in surface water by solid-phase extraction and ultra performance liquid chromatography-negative electrospray tandem mass spectrometry [J]. *Talanta*, 74(5): 1299-1312.
- LEE H B, PEART T E, SVOBODA M L. 2005. Determination of endocrine-disrupting phenols, acidic pharmaceuticals and personal-care products in sewage by solid-phase extraction and gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Journal of Chromatography A*, 1094(1-2): 122-129.
- LUNDOV M D, MOESBY L, ZACHARIAE C, et al. 2009. Contamination versus preservation of cosmetics: a review on legislation, usage, infections and contact allergy [J]. *Contact Dermatitis*, 60(2): 70-78.
- MEYER B K, NI A, HU B, et al. 2007. Antimicrobial preservative use in parenteral products: past and present [J]. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 96(12): 3155-3167.
- ROUTLEDGE E J, PARKER J, ODUM J, et al. 1998. Some alkyl hydroxy benzoate preservatives (parabens) are estrogenic [J]. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 153(1): 12-19.
- SOIN M J, CARABIN I G, BURDOCK G A. 2005. Safety assessment of esters of p-hydroxybenzoic acid (parabens) [J]. *Food and Chemical Toxicology*, 43(7): 985-1015.
- TERASAKI M, KAMATA R, SHIRAIISHI F, et al. 2009a. Evaluation of the estrogenic activity of parabens and their chlorinated derivatives by using yeast two-hybrid assay and the enzyme-linked immunosorbent assay [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 28(1): 204-208.
- TERASAKI M, MAKINO M, TATARZAKO N. 2009b. Acute toxicity of parabens and their chlorinated by-products with *Daphnia magna* and *Vibrio fischeri* bioassays [J]. *Journal of Applied Toxicology*, 29(3): 242-247.
- VILLAVERDE-DE-SAA E, GONZALEZ-MARINO I, QUINTANA J B, et al. 2010. In-sample acetylation-non-porous membrane-assisted liquid-liquid extraction for the determination of parabens and triclosan in water samples [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 397(6): 2559-2568.
- 董力, 张宏伟. 2010. 对羟基苯甲酸酯的细胞毒效应[J]. *职业与健康*, 26(12): 1324-1325.
- 葛均辉, 常兵. 2006. 对羟基苯甲酸酯类物质的雌激素活性[J]. *卫生研究*, 35(5): 650-652.
- 刘文杰, 万英, 马玲, 等. 2006. 超生萃取-液相色谱法测定食品中对羟基苯甲酸酯类防腐剂[J]. *塔里木大学学报*, 18(3): 18-21.
- 潘媛, 李波, 祝红昆, 等. 2011. 超快速液相色谱测定食品中对羟基苯甲酸酯类[J]. *食品研究与开发*, 32(2): 105-107.
- 岳强. 2011. 对羟基苯甲酸酯在人体中的暴露研究进展[J]. *环境与健康*, 23(3): 161-165.

## Research of Parabens in the Rivers of Guangzhou

LIU Zufa<sup>1,2</sup>, GUAN Shuai<sup>1,2</sup>, LIN Yingyan<sup>1,2</sup>, DING Bo<sup>1,2</sup>, ZHA Xini<sup>1,2</sup>, DENG Zhe<sup>1,2</sup>

1. Center for Water Resources and Environment, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China

2. Key Laboratory of Water Cycle and Water Security in Southern China of Guangdong Higher Education Institutes, Guangzhou 510275, China

**Abstract:** Parabens are the most widely used preservatives at present, which release into the aquatic environment in the form of industrial wastewater, domestic sewage, atmospheric deposition and so on. In recent years, studies have shown that parabens are very likely to be the endocrine disrupting compounds (EDCs). Nevertheless, the related research in domestic natural water has not been highly concerned. Aiming to explore the pollution status of the rivers of Guangzhou, 31 water samples were collected from the Pearl River and the urban waterway in December 2012, and the method of GC/MS with liquid-liquid extraction is adopted to detect and analyze the contents of parabens. The results show that: parabens were detected from all the sampling sites of Guangzhou with the concentration ranging from 1.33~21.34 ng·L<sup>-1</sup>, suggesting that parabens are widespread in the surface water. Parabens mainly exist in aquatic matter. For the Pearl River, the average content of parabens in aquatic matter is 4.72 ng·L<sup>-1</sup>, while that in particle matter is 0.93 ng·L<sup>-1</sup>. For the urban waterway, the average content in aquatic matter is 7.36 ng·L<sup>-1</sup>, while that in particle matter is 0.64 ng·L<sup>-1</sup>. As a whole, the average content of parabens in the Pearl River is 5.65 ng·L<sup>-1</sup>. Among all the Pearl River in Guangzhou, the content of parabens in the front channel is the highest with an average of 8.10 ng·L<sup>-1</sup>, followed by the back channel of 6.50 ng·L<sup>-1</sup>. The content of parabens in the urban waterway is higher than the Pearl River, with an average of 8.00 ng·L<sup>-1</sup>. Finally, The composition of parabens is consistent in the Pearl River and the urban waterway, and the three kinds of parabens with highest levels are PP, BP and MP.

**Key words:** parabens; corrosion remover; rivers; Guangzhou; GC/MS