

## 以黄浦江为水源的管网末梢水中微量有机物污染现状

陈丽 周颖 吴毅凌 张皓 王霞 郑唯<sup>译</sup> 刘莉 蒋颂辉 屈卫东<sup>1</sup> 赵建伟

复旦大学公共卫生学院环境卫生学教研室 公共卫生安全教育部重点实验室,上海 200032

**摘要:**目的 研究上海市以黄浦江为水源的管网水中微量有机物污染状况。方法 采用固相萃取技术,以 1g XAD-2 和 3g 402 树脂吸附饮用水中有机物,30%丙酮-甲醇洗脱,根据美国 EPA 推荐的优先控制污染物类别,采用 18 种 GC/MS 方法检测。结果 检出有机污染物 10 类 142 种,主要包括邻苯二甲酸酯类、酚类、胺类、醇酸酯类、脂肪烃类、卤代烷烃类、单/多环芳香族化合物、杂环化合物、醛/酮等化学物。结果表明水中邻苯二甲酸二丁酯、4-枯基苯酚、N-苯基-β-萘胺含量相对较高。其中,邻苯二甲酸二丁酯和邻苯二甲酸二辛酯属 EPA 推荐的水体优先控制污染物,同时发现饮用水中含除草剂-莠去津和利谷隆和雌激素-3-脱氧雌二醇。结论 以黄浦江为水源的饮用水污染谱复杂,所检出有机污染物多数未纳入国家标准。

**关键词:**饮用水 管网末梢水 色谱质谱联用技术 邻苯二甲酸酯 莠去津 除草剂 水污染  
**中图分类号:**R123.6 X522 **文献标识码:**A

## Status of trace organic pollution in the network water came from Huangpu River

CHEN Li, ZHOU Ying, WU Yiling, ZHANG Hao, et al.

Key Laboratory of Public Health and Safety, Ministry of Education, Department of Environmental Health,  
School of Public Health, Fudan University, Shanghai 200032, China

**Abstract:** **Objective** To investigate the status of trace organic pollution of the network water came from Huangpu River in Shanghai. **Methods** An analytical method combining solid-phase extraction technique with gas chromatography coupled to mass spectrometry (SPE-GC/MS) was adopted for determination of trace organic chemicals in water samples. The resins containing XAD-2/402 (1:3) as solid sorbent enriched organic materials from drinking water, and 30% acetone-methanol was employed as elution solvent. 18 GC/MS methods were selected according to the priority substances of hazardous substances in drinking water recommended by US EPA. **Results** 142 kinds (10 categories) of organic pollutants were detected from drinking water, including phthalate esters, phenolic compounds, amines, alcohol/acids/esters, aliphatic hydrocarbons, alkyl halides, mono/poly-cyclo aromatic compounds, heterocyclic compounds, aldehydes/ketones and others. Dibutyl phthalate (DBP), 4-cumylphenol and N-phenyl-β-naphthylamine were found with relative high levels in the water samples. DBP and dioctyl phthalate (DOP) were considered by EPA to contral the priority list of hazardous substances. Herbicides such as atrazine and linuron, and estrogen (3-deoxyestradiol) came from drinking water were also detected. **Conclusion** Pollutants of drinking water came from Huangpu River as water source were complex. Most of the pollutants detected were not listed into Standards for Drinking Water Quality in China (GB5749-2006), so obviously, their comprehensive harmful effect should be further taken into account.

**Key words:** drinking water, network water, GC/MS, phthalate esters, atrazine

黄浦江是上海市主要水源,提供城市供水总量的 76%,覆盖人口近 1200 万。黄浦江水主要来源于其上游东部太湖流域,承太湖总泄水量的 78%,早在 20 世纪 60 年代初即出现“黑臭”,近年来,工农业的迅猛发展、自然资源的不合理使用和生态环境的逐渐恶化导致水污染日益加剧,黄浦江上游水

质亦呈明显下降趋势,严重威胁城市供水水质,也对人群健康构成潜在威胁。

饮用水污染物研究通常按《生活饮用水卫生标准/生活饮用水标准检验方法》(GB5749-2006, GB/T 5750.1~5750.13-2006)分析,但标准纳入的项目有限。由于准确分析污染物种类及其定量分析是有效控制优先污染物和评价污染物健康效应的基础,研究黄浦江水系的水质污染谱对于保障城市供水和了解能对人体健康产生潜在影响的污染物具有重要价值。

以往研究证明,以黄浦江为水源的饮水中有机物种类繁多、浓度范围广,某些污染物含量低至 ng/L 级,随着污染物富

基金项目:国家“十一五”科技支撑计划(No. 2006BAI19B02);国家 863 重大专项资助项目(No. 2002AA601130)

作者简介:陈丽,女,硕士研究生, E-mail: clm002680@yahoo.com.cn  
1 通讯作者

集技术和痕量分析技术如色谱质谱联用技术(GC/MS)的发展,分析饮用水中痕量有机物已成为可能。故本研究采用XAD-2/402 固相萃取技术结合 GC/MS 联用技术富集和检测上海市以黄浦江为水源的管网末梢水中微量有机污染物,以期了解饮用水污染状况。

## 1 材料与方 法

### 1.1 仪器与材料

GC/MS 气相色谱/质谱联用仪(TRACE ULTRA-TRACE DSQ,美国热电公司);六位氮吹仪(SUPELCO 公司,USA);恒温水浴锅(上海精宏实验设备有限公司,DK-S22);Amberlite XAD-2 树脂(20~60 目,CAS 9060-05-3,SUPELCO 公司,USA);402 有机担体(40~60 目,上海化学试剂有限公司试剂一厂)。

### 1.2 主要试剂

去离子水为三蒸水(蒸馏水经过 2 次蒸馏制备)经高温高压灭菌制备。甲醇、丙酮、正己烷、二氯甲烷(Dikma)和正丙醇(B&B Brand)等溶剂均为农残级。十氟三苯基磷(DFTPP)(Sigma 公司,USA)。

### 1.3 水样采集

选择以黄浦江为水源的供水区管网龙头,持续放水 20min 后,以经酸泡洗、高温处理的玻璃容器采集管网末梢水 10L,充分混匀,均分为 2 份,待用。

### 1.4 吸附材料的处理与活化及吸附柱的制备

吸附材料填柱前先清洗以消除吸附剂干扰。402 有机担体依次以环己烷、乙腈、甲醇浸泡各 24h。XAD-2 树脂经去离子水浸泡后,分别以二氯甲烷、正丙醇各清洗 3 次,甲醇浸泡后去离子水清洗。处理过的树脂浸泡于甲醇。处理过的 XAD-2 树脂和 402 以有机担体(1:3,质量比)湿法填柱(28cm×1.2cm,i.d.),以 10 倍柱床体积的去离子水浸泡活化。

### 1.5 水样富集、洗脱

(22±2)℃条件下,4L 水样以 15~20ml/min 的流速过柱。过柱结束后,柱中残余水分通氮气吹干。以 40ml 丙酮/甲醇(3:7)洗脱富集物。洗脱液置 45℃水浴锅挥干,4ml 甲醇溶解,氮吹仪浓缩至 1ml,4℃保存待检。

### 1.6 GC/MS 分析

依据美国 EPA 所列水中 129 种优先控制污染物中除金属外的 9 类有机物,参考相关方法<sup>[1~18]</sup>,确定 18 种 GC/MS 检测条件,用于样品分析。

### 1.7 实验室质量控制

1.7.1 水质保证 为减少管网水输配系统的影响,采集管网末梢水之前,打开管网水龙头,放水至少 20min 再取样,采样容器全部采用经酸泡洗、高温处理的玻璃容器,以保证水质。

1.7.2 环境条件的控制 水样有机污染物的富集是在(20±2)℃条件下完成,避免操作环境温度过高或过低或不稳定对实验系统的影响。

前期实验表明水样过柱吸附效率以 15~20ml/min 最佳,流速太高吸附效率降低,考虑吸附效率和时间,本次水样速度控制在 15~20ml/min。

1.7.3 实验室干扰因素的控制 实验室污染源有 2 大类:第一种来源于样品前处理系统,包括采样容器、虹吸装置、吸附柱、洗脱装置、溶剂、吸附剂的处理等。为排除干扰因素,本研究全程采用玻璃器皿,以避免塑料材料释放的化学物质如邻苯

二甲酸酯类的干扰。玻璃容器经洗液浸泡过夜,清洗干净后 200℃处理 24h,且实验所用溶剂均为农残级,以避免其他化学物质残留干扰;第二种来源于检测系统,不同样品检测之间,尤其是由高浓度样品至低浓度样品时,可能带来残留物污染。因此,每分析完一个样品,进样器必须仔细清洗,必要时更换。分析实验室试剂空白有助于控制这些污染因素。

1.7.4 实验室试剂空白 三蒸水以与水样相同条件处理后按相同流程检测分析,包括采样容器、溶剂、吸附剂用量及处理方法、富集过程、检测方法等。实验室空白的目的是确定实验环境、试剂以及分析仪器是否引入目标污染物。

1.7.5 GC/MS 仪器性能检验 取 GC/MS 仪器性能检验标准十氟三苯基磷(DFTPP,50ng/μl)1μl 直接进入 GC/MS 仪器。质谱范围为(m/z)45~450。

## 2 结 果

### 2.1 实验室质量控制

实验室试剂空白检测结果表明未检测到任何有机物质,表明所检测化学物质来自水样,前处理系统和仪器检测系统污染因素控制良好。

GC/MS 仪器性能检验所有指标均符合要求,表明仪器运行状况良好。

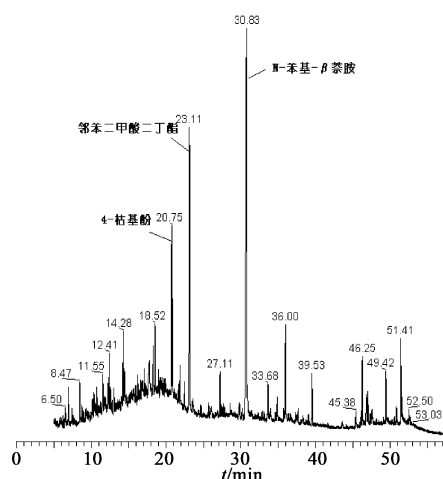
### 2.2 GC-MS 检测条件

GC-MS 通用条件无法全面检测所有化学物质,且针对某种物质的特定 GC/MS 检测条件将掩盖其他物质,而本次实验目的在于全面分析水样污染谱,因此,本次根据美国环保署(EPA)优先控制污染物除金属外的 9 大类有机污染物检索相关文献,采用相应方法对样品进行检测分析。

根据表 1、2 可见,18 种 GC/MS 检测条件共可测得 10 类计 142 种物质,而 1 种条件检测,只能涵盖 11~51 种有机物,物质的检出率仅 7.7%~35.9%。可见单一检测条件的检出物有限。18 种检测方法各自所得主要物质相似,均可检测出含量较高物质是邻苯二甲酸酯类的邻苯二甲酸二丁酯(dibutyl phthalate, DBP)、胺类的 N-苯基β-萘胺(N-phenyl-β-naphthylamine)、酚类的 4-枯基苯酚(4-cumylphenol),多种条件还能检测到二(2-乙基己基)己二酸酯(bis(2-ethylhexyl) adipate)(9/18)、邻苯二甲酸单-2-乙基己基酯(monor-(2-ethylhexyl) ester)(9/18)、邻苯二甲酸二异丁酯(diisobutyl phthalate)(5/18)、2,6-二叔丁基对甲酚(9/18)、氯代十六烷(6/18)、γ-谷甾醇(12/18)、胆固醇(10/18)、反式角鲨烯(6/18)。

### 2.3 图谱解析

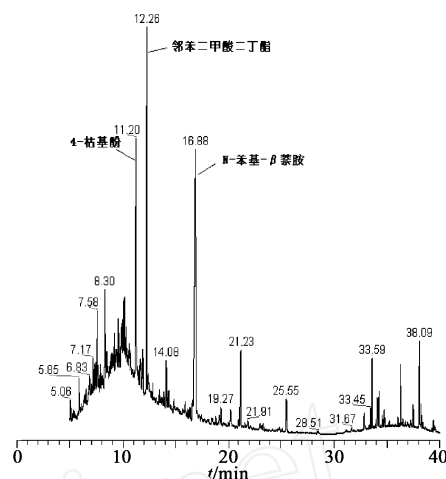
将水样提取物经 18 种 GC-MS 条件检测后的总离子流色谱图(图 1 为代表性图谱)经美国 NIST 谱库检索,结果见表 1。在本实验条件下,共定性检测出有机污染物 10 类 142 种,其中邻苯二甲酸酯类 10 种、醇酸酯类 41 种、酚类 8 种、卤代烷烃类 6 种、脂肪烃类 21 种、胺类 18 种、单环与多环芳香族化合物 15 种、杂环化合物 11 种、醛/酮 4 种、其它物质 8 种。由图 1 可见,主要污染物为邻苯二甲酸二丁酯、4-枯基苯酚、N-苯基β-萘胺。其中 DBP 和邻苯二甲酸二辛酯(dioctyl phthalate, DOP)在美国 EPA 和中国优先控制污染物之列,亦检出 2 种农药即莠去津(atrazine)和利谷隆(linuron)以及雌激素 3-脱氧雌二醇。上述结果表明该管网末梢水污染物种类较多,且在国家标准范围以外的占多数。



RT: 名称

8.47: 1,2-苯并噻唑; 11.55: 三(甲基)异氰尿酸酯;  
12.41: 柏木烯; 18.52: 2,6-二叔丁基对甲酚;  
20.75: 4-枯基酚; 23.11: 邻苯二甲酸二丁酯;  
30.83: N-苯基-β-萘胺; 36.00: 己二酸二异辛酯;  
39.53: 邻苯二甲酸单-2-乙基己基酯;  
46.25: 2,4-二苯基-4-甲基-1-戊烯; 49.42: 胆固醇;  
51.41: γ-谷甾醇; 52.50: 豆甾-4-烯-3-酮

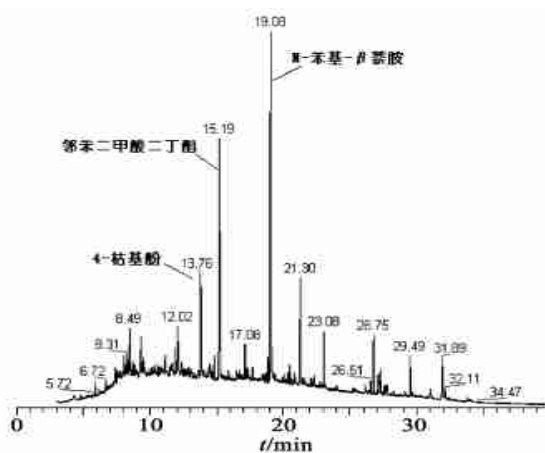
(1)



RT: 名称

5.06: 2,6,6-三甲基环己烯-1,4-二酮;  
5.85: 1,2-苯并噻唑; 8.30: 2,6-二叔丁基对甲酚;  
11.20: 4-枯基酚; 12.26: 邻苯二甲酸二丁酯;  
14.08: 二氯乙酸十四酯; 16.88: N-苯基-β-萘胺;  
25.55: 邻苯二甲酸单-2-乙基己基酯;  
33.45: 反式角鲨烯; 36.30: 胆固醇;  
38.09: γ-谷甾醇; 38.23: 异岩藻甾醇

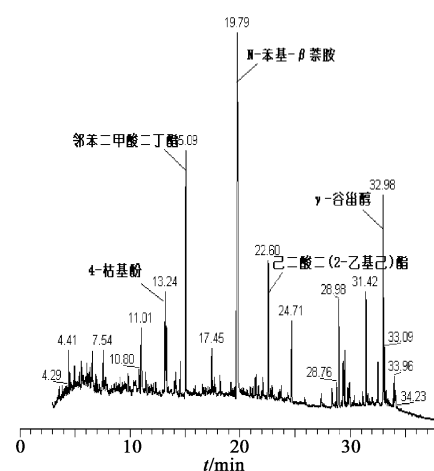
(2)



RT: 名称

5.91: 2,6,6-三甲基环己烯-1,4-二酮;  
8.04: 三(甲基)异氰尿酸酯; 8.31: 十四烷;  
8.49: 柏木烯; 9.33: 2,6-二叔丁基对甲酚;  
13.76: 4-枯基酚; 14.77: 棕榈酸甲酯;  
15.19: 邻苯二甲酸二丁酯; 17.08: 氯代十六烷;  
19.08: N-苯基-β-萘胺; 21.30: 己二酸二异辛酯;  
23.08: 邻苯二甲酸二异辛酯; 26.51: 反式角鲨烯;  
29.49: 胆固醇; 31.89: γ-谷甾醇;  
32.11: 异岩藻甾醇

(3)



RT: 名称

4.41: 2,6,6-三甲基环己烯-1,4-二酮;  
7.54: 2,6-二叔丁基对甲酚; 28.76: 反式角鲨烯;  
10.80: 4-(1-甲基乙基)-1,6-二甲基萘;  
13.24: 4-枯基酚; 14.61: 棕榈酸甲酯;  
15.09: 邻苯二甲酸二丁酯; 31.42: 胆固醇;  
17.45: 三氯乙酸十六烷基酯; 32.98: γ-谷甾醇;  
18.21: 十八烷酸甲酯; 33.96: 豆甾-4-烯-3-酮;  
19.79: N-苯基-β-萘胺; 32.11: 异岩藻甾醇;  
24.71: 邻苯二甲酸单-2-乙基己基酯;

(4)

图1 水样有机提取物的总离子流色谱图[选图,共8张,(1)~(4)]

Figure 1 Total ion chromatogram of water organic extracts [selected, total 8,(1)~(4)]

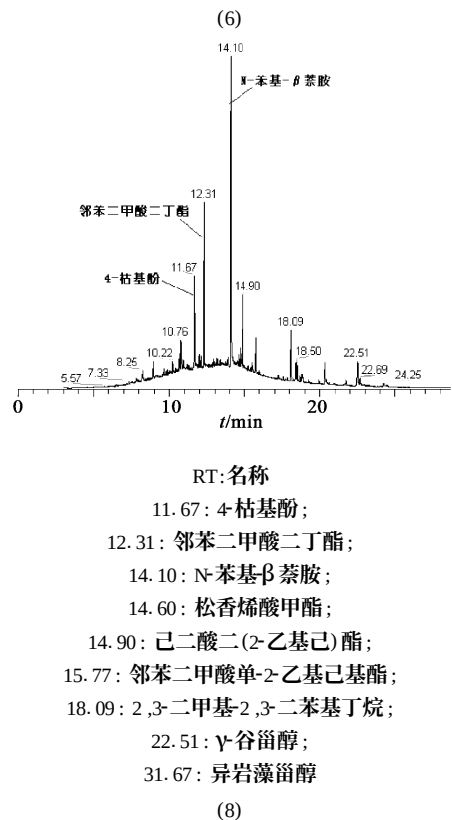
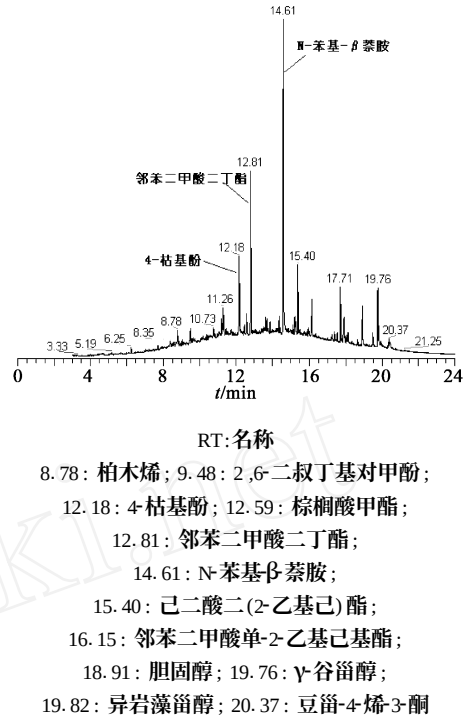
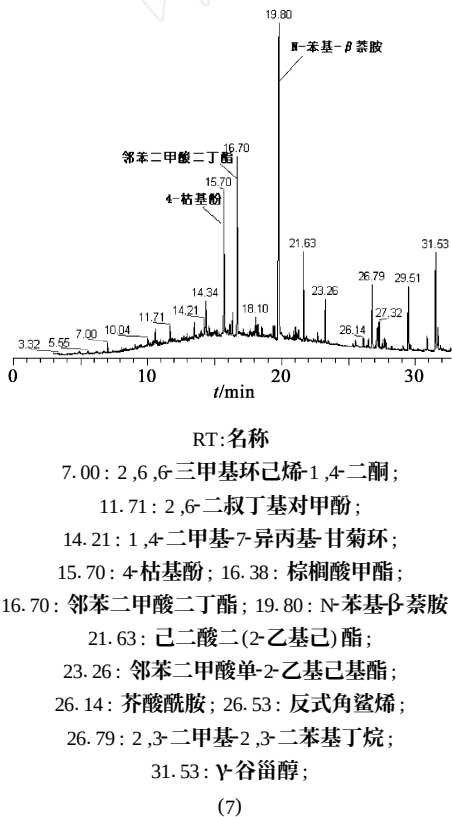
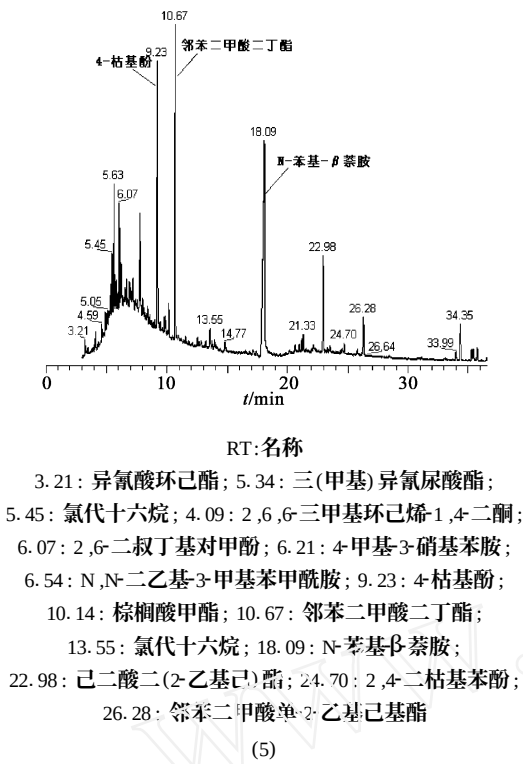


图 1(续) 水样有机提取物的总离子流色谱图[选图,共 8 张,(5)~(8)]

Figure 1(next) Total ion chromatogram of water organic extracts [selected,total 8,(5)~(8)]

### 3 讨论

本次研究发现,以黄浦江为水源的管网末梢水有机污染物种类繁多,根据图谱中检出物质的峰高,发现检出相对浓度较高的是邻苯二甲酸二丁酯、4-枯基苯酚、N-苯基-β-萘胺。其

浓度尚需进一步实验确定。

邻苯二甲酸二丁酯主要被用做增塑剂而广泛用于塑料玩具、塑料建材、医疗器械、食品包装以及服装生产业,不仅对水生生物,而且对人类产生潜在危害。研究表明邻苯二甲酸二丁酯具有潜在致癌风险。本次试验还检测出含量比较高的邻

表 1 以黄浦江为水源的某管网末梢水有机提取物的 GC/MS 成分分析  
Table 1 GC/MS analyses of organic extracts of network water from Huangpu river

| 分类      | CAS RN.     | 名称                           | CAS RN.    | 名称                                                  |
|---------|-------------|------------------------------|------------|-----------------------------------------------------|
| 邻苯二甲酸酯类 | 84-69-5     | 邻苯二甲酸二异丁酯                    | 117-81-7   | 邻苯二甲酸二辛酯                                            |
|         | 84-74-2     | 邻苯二甲酸二丁酯                     | 4376-20-9  | 邻苯二甲酸单-2-乙基己基酯                                      |
|         | 84-78-6     | 邻苯二甲酸丁辛酯                     | 17851-53-5 | 邻苯二甲酸丁基异丁基酯                                         |
|         | 85-69-8     | 邻苯二甲酸丁基-2-乙基己基酯              | 27554-26-3 | 邻苯二甲酸二异辛酯                                           |
|         | 89-19-0     | 邻苯二甲酸丁基正癸酯                   | 未知         | 邻苯二甲酸丁基异己基酯                                         |
| 醇酸酯类    | 57-88-5     | 胆固醇                          | 123-79-5   | 己二酸二辛酯                                              |
|         | 83-47-6     | Γ-谷甾醇                        | 822-23-1   | 乙酸十八碳醇酯                                             |
|         | 481-14-1    | 异岩藻甾醇                        | 827-16-7   | 三(甲基)异氰尿酸酯                                          |
|         | 1561-06-4   | 3-二十四烷氧基-1,2-丙二醇             | 112-39-0   | 棕榈酸甲酯                                               |
|         | 2490-48-4   | 2-甲基-1-十六醇                   | 112-61-8   | 十八烷酸甲酯                                              |
|         | 4603-06-2   | 6-甲基-5-庚烯-2-醇                | 112-62-9   | 油酸甲酯                                                |
|         | 32768-90-4  | (Z)-9-十廿碳烯-4,6-二炔-8-醇        | 1330-86-5  | 己二酸二异辛酯                                             |
|         | 39599-18-3  | 荷叶醇                          | 2462-85-3  | 亚油酸甲酯                                               |
|         | 105794-58-9 | 1-正三十七碳醇                     | 3173-53-3  | 异氰酸环己酯                                              |
|         | 未知          | 表雪松醇                         | 13481-95-3 | (10E)-10-十八烯酸甲酯                                     |
|         | 57-10-3     | 十六碳酸                         | 13674-84-5 | 碳酸三(1-氯-2-丙基)酯                                      |
|         | 57-11-4     | 十八碳酸                         | 18202-20-5 | 4,7-十八碳二炔酸甲酯                                        |
|         | 67-43-6     | 二乙烯三胺五醋酸                     | 18465-99-1 | 甘油亚麻酸酯                                              |
|         | 1740-19-8   | 脱氢松香酸                        | 25080-84-6 | 二甲基苯丙酸甲酯                                            |
|         | 83005-02-1  | 十四烷基二氯乙酸                     | 28474-90-0 | 棕榈酸抗坏血酯                                             |
|         | 未知          | 4-十三烷酯甲氧基乙酸                  | 56599-58-7 | 9,12-十八碳二烯酸甲酯                                       |
|         | 77-54-3     | 乙酸柏木酯                        | 56847-03-1 | 6,9-十八碳二炔酸甲酯过氧乙酸,1-腈基-1-[2-(2-苯基-1,3-二氧戊环-2-基)乙基]戊酯 |
|         | 103-23-1    | 二(2-乙基己)己二酸酯                 | 74339-54-1 | 三氯乙酸十六碳酯                                            |
|         | 109-20-6    | (E)-3,7-二甲基-2,6-辛二烯醇-3-甲基丁酸酯 | —          | —                                                   |
| 脂肪烃类    | 111-02-4    | 反式角鲨烯                        | 7098-22-8  | 四十四烷                                                |
|         | 111-84-2    | 壬烷                           | 14905-56-7 | 2,6,10-三甲基正十四碳烷                                     |
|         | 112-95-8    | 正二十烷                         | 17301-32-5 | 4,8-二甲基正十三烷                                         |
|         | 593-49-7    | 正二十七烷                        | 24251-86-3 | 5,8-二乙基十二碳烷                                         |
|         | 629-50-5    | 正十三烷                         | 54105-66-7 | 十一碳基环己烷                                             |
|         | 629-59-4    | 十四烷                          | 54833-23-7 | 10-甲基正二十烷                                           |
|         | 629-62-9    | 正十五烷                         | 55124-73-3 | 3-己基正十七烷                                            |
|         | 629-78-7    | 正十七烷                         | 55124-79-3 | 9-乙基正十七烷                                            |
|         | 630-02-4    | 二十八烷                         | 55429-84-0 | 11-癸基正二十四碳烷                                         |
|         | 4443-56-5   | 1-甲基十九碳烷基-环己烷                | —          | 雪松烯                                                 |
|         | 5129-61-3   | 16-甲基正十七碳烷                   | —          | —                                                   |
| 酚类      | 128-37-0    | 2,6-二叔丁基对甲酚                  | 4130-42-1  | 2,6-二叔丁基-4-乙基苯酚                                     |
|         | 599-64-4    | 4-枯基酚/对枯基酚                   | 4237-44-9  | σ-1-苯乙基苯酚                                           |
|         | 2772-45-4   | 2,4-二枯基苯酚                    | 18168-40-6 | 2-苯甲基二甲酚                                            |
|         | 2769-94-0   | 2,4-二苯乙基苯酚                   | 30748-85-7 | 2,4,6-三枯基苯酚                                         |
| 卤代烷烃    | 2425-54-9   | 氯代十四烷                        | 4860-03-1  | 氯代十六烷                                               |
|         | 3386-33-2   | 1-氯代十八烷                      | 112-89-0   | 1-溴十八烷                                              |
|         | 42217-02-7  | 1-氯正二十烷                      | 42217-03-8 | 1-氯二十二烷                                             |
| 胺类      | 105-60-2    | 乙内酰胺                         | 608-27-5   | 2,3-二氯苯胺                                            |
|         | 112-84-5    | 芥酸酰胺                         | 629-54-9   | 正十六酰胺                                               |
|         | 119-32-4    | 4-甲基-3-硝基苯胺                  | 2873-97-4  | 双丙酮丙烯酰胺                                             |
|         | 134-62-3    | N,N-二乙基-3-甲基苯甲酰胺             | 3322-62-1  | 9-十八碳酸酰胺                                            |
|         | 135-88-6    | N-苯基β-萘胺                     | 13291-74-2 | D-链霉胺                                               |
|         | 301-02-0    | (乙)-9-十八碳烯酰胺                 | 14433-76-2 | N,N-二甲基癸酰胺                                          |
|         | 301-02-1    | (E)-9-十八碳烯酰胺                 | 16507-61-2 | 氯化油酰胺                                               |
|         | 554-00-7    | 2,4-二氯-苯胺                    | 29812-79-1 | O-癸基羟胺                                              |
|         | 603-83-8    | 2-甲基-3-硝基苯胺                  | 36894-69-6 | 拉贝洛尔;2-羟基-5-[1-甲基-3-苯基丙胺基]-乙基]-苯甲酰胺                 |

续表 1

| 分类                             | CAS RN.   | 名称                                                                                         | CAS RN.     | 名称                                          |
|--------------------------------|-----------|--------------------------------------------------------------------------------------------|-------------|---------------------------------------------|
| 单 环 与<br>多 环 芳<br>香 族 化<br>合 物 | 127-63-9  | 二苯砷                                                                                        | 7396-38-5   | 3,4,5,6-四甲基菲                                |
|                                | 483-78-3  | 4-异丙基-1,6-二甲基萘                                                                             | 27854-41-7  | 1-(1-甲基)-十二烷基苯                              |
|                                | 515-40-2  | 1-氯-2-甲基-2-苯基丙烷                                                                            | 55191-25-8  | (1,1-二甲基壬基)苯                                |
|                                | 1889-67-4 | 2,3-二甲基-2,3-二苯基丁烷                                                                          | 55334-01-5  | 9-十二烷基-十四氢化菲                                |
|                                | 3112-85-4 | 甲基苯基砷                                                                                      | 55373-91-6  | 2-(1-癸基十一碳基)-1,4-二甲基苯                       |
|                                | 3185-99-7 | 甲基对甲苯砷                                                                                     | 62787-15-9  | 1,4-二甲基-2-苯氧基苯                              |
|                                | 4830-93-7 | 1-氯-4-苯基丁烷                                                                                 | 未知          | 2,4-二苯基-4-甲基-1-戊烯                           |
|                                | 4895-19-6 | 4-(4-甲基苯基)-戊醇                                                                              | —           | —                                           |
| 杂 环 化<br>合 物                   | 95-16-9   | 苯并噻唑                                                                                       | 6628-97-3   | 2-苯胺基-1,4-萘醌                                |
|                                | 243-51-6  | 苯并吡啶                                                                                       | 82596-30-3  | 双氢青蒿素(DHA)                                  |
|                                | 272-16-2  | 1,2-苯并噻唑                                                                                   | 127611-84-1 | 3',8',8''-三甲基-哌啶基-2,2'-联二萘-1,1',4,4'-四<br>酮 |
|                                | 4903-66-6 | 4-乙酰基-6-甲氧基-3,4-二氢-2(1H)-喹啉酮                                                               | 未知          | 1-(4-异丙基苯基)-1,3-二甲基-2-咪唑烷酮                  |
|                                | 未知        | 3,6,9-三甲基-2,3,4,5,6,8,9-八氢-1H-3,4,<br>9-三氮杂-芴                                              | 未知          | 7-(6-methylpyridin-2-yl)-hept-6-en-1-ol     |
|                                | 未知        | 3-(2-丁基-5-吡嗪基)-,3,4-二氢吡唑-6(1H)-<br>酮                                                       | —           | —                                           |
| 醛/酮                            | 100-52-7  | 苯甲醛                                                                                        | 1125-21-9   | 2,6,6-三甲基环己烯-1,4-二酮                         |
|                                | 1058-61-3 | 豆甾-4-烯-3-酮                                                                                 | 3155-71-3   | 2-甲基-4-(2,6,6-三甲基-1-环己烯基)-2-丁烯醛             |
| 其他                             | 330-55-2  | 利谷隆(农药)                                                                                    | 2387-23-7   | 1,3-二环己基脲                                   |
|                                | 489-84-9  | 1,4-二甲基-7-异丙基-甘菊环                                                                          | 2529-64-8   | 3-脱氧雌二醇(雌激素)                                |
|                                | 1912-24-9 | 莠去津(农药)                                                                                    | 6358-64-1   | 三羟甲基硝基甲烷                                    |
|                                | 546-28-1  | 3,8,8-三甲基-6-甲烯基-3a,7-甲烷-[3R-(3 $\alpha$ ,<br>3 $\beta$ ,7 $\beta$ ,8 $\alpha$ )]-八氢-1H-甘菊环 | 11028-42-5  | +一碳-8-烯                                     |
|                                |           |                                                                                            |             |                                             |

| 表 2 18 种 GC/MS 检测条件所得结果比较                          |      |             |            |      |             |
|----------------------------------------------------|------|-------------|------------|------|-------------|
| Table 2 Comparasion of results by 18 GC/MS methods |      |             |            |      |             |
| 检测条件<br>编号                                         | 文献来源 | 检出有机物<br>总数 | 检测条件<br>编号 | 文献来源 | 检出有机物<br>总数 |
| 1                                                  | [1]  | 18          | 10         | [10] | 30          |
| 2                                                  | [2]  | 26          | 11         | [11] | 34          |
| 3                                                  | [3]  | 22          | 12         | [12] | 24          |
| 4                                                  | [4]  | 39          | 13         | [13] | 27          |
| 5                                                  | [5]  | 43          | 14         | [14] | 11          |
| 6                                                  | [6]  | 45          | 15         | [15] | 17          |
| 7                                                  | [7]  | 51          | 16         | [16] | 20          |
| 8                                                  | [8]  | 22          | 17         | [17] | 14          |
| 9                                                  | [9]  | 17          | 18         | [18] | 24          |

苯二甲酸二辛酯以及其他邻苯二甲酸酯类。美国 EPA 将邻苯二甲酸二甲酯(dimethyl phthalate ,DMP)、邻苯二甲酸二乙酯(diethyl phthalate ,DEP)、邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二辛酯、邻苯二甲酸丁基苄基酯(butyl benzyl phthalate ,BBP)和邻苯二甲酸双(2-乙基己基)酯(di(2-(ethylhexyl) phthalate ,DE2HP)列入 129 种重点控制的污染物名单中。中国也将邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二丁酯和邻苯二甲酸二辛酯列为优先控制污染物。本次还检出含量较高的二(2-乙基己基)己二酸酯,它也是一种众所周知的聚合物添加剂,广泛地用于塑料、树脂、橡胶中,作为纤维香料的溶剂及润滑剂、稳定剂等。己二酸酯类物质在许多国家也被列为优先监测污染物。我国新颁布《生活饮用水卫生标准》(GB5749-2006)规定生活饮用水中邻苯二甲酸二丁酯和二(2-乙基己基)己二酸酯的限值分别

为 3 $\mu$ g/L 和 0.4mg/L。美国一级标准规定饮用水中二(2-乙基己基)己二酸酯的污染物最高浓度目标(maximum contaminant level goal ,MCLG)为 0.4mg/L。邻苯二甲酸酯类和己二酸酯类污染物仍需要密切关注及控制。酚类化合物能造成水的异嗅,毒性较大,也被列为优先控制的环境污染物。酚类化合物的毒性以苯酚最大,含酚废水以苯酚和甲酚的含量最高。目前以苯酚和甲酚等挥发性酚作为污染指标。中国《饮用水卫生标准》(GB5749-2006)规定挥发酚类(以苯酚计)限值为 2 $\mu$ g/L。由表 1 可见,本实验所测得的水样中酚类以苯酚和甲酚类为主。本次检测出的 4-枯基酚含量高,目前其毒理学研究尚缺,有待进一步研究。

N-苯基- $\beta$ -萘胺是常用的胺类防老化剂之一。但是防老化剂存在毒性问题,且动物实验表明 N-苯基- $\beta$ -萘胺具有致癌性,其危害也有待进一步探讨,水中 N-苯基- $\beta$ -萘胺水平要加以控制。

本实验检测水样含有 2 种农药:莠去津和利谷隆。三嗪类除草剂莠去津是一种广泛使用的除草剂,其对人类健康、农业生产及生态环境的影响已引起广泛关注,已被《饮用水卫生标准》(GB5749-2006)纳为有机化合物毒理指标,并规定饮用水中莠去津限值为 0.002mg/L。WHO《饮用水水质准则》规定莠去津准则值亦为 0.002mg/L。苯脲类除草剂利谷隆的水溶解度低,化学性质稳定,能持久稳定存在于环境中,但中国尚无其卫生标准。

本试验还检测出醇酸酯类、脂肪烃类、卤代烷烃类、单/多环芳香族化合物、杂环化合物、醛/酮等化学物,虽然含量相对较低,水质卫生标准中也没有相关资料,但种类非常复杂,其

综合有害效应值得关注。

由实验结果可见,黄浦江水污染成份非常复杂,本次检测出邻苯二甲酸酯类、酚类、胺类、醇酸酯类、脂肪烃类、卤代烷烃类、单/多环芳香族化合物、杂环化合物、醛/酮及其他。其中DBP、4-枯基苯酚、N-苯基-β-萘胺含量相对较高。所检有机污染物多数未纳入国家饮用水卫生标准,显然,其综合有害作用需引起重视。

## 参考文献

- 1 ALMEIDA C, SERODIO P, FLORENCIO M H, et al. New strategies to screen for endocrine-disrupting chemicals in the portuguese marine environment utilizing large volume injection-capillary gas chromatography-mass spectrometry combined with retention time locking libraries (LVI-GC-MS-RIL) [J]. *Anal Bioanal Chem*, 2007, 387:2569-2583.
- 2 HILDEBRANDT A, LACORTE S, BARCELO D. Assessment of priority pesticides, degradation products, and pesticide adjuvants in groundwaters and top soils from agricultural areas of the Ebro river basin [J]. *Anal Bioanal Chem*, 2007, 387:1459-1468.
- 3 TAHARA M, KUBOTA R, NAKAZAWA H, et al. Analysis of active oxon forms of nine organophosphorus pesticides in water samples using gas chromatography with mass spectrometric detection [J]. *J Health Science*, 2006, 52 (3):313-319.
- 4 GONCALVES C, ALPENDURADA M F. Assessment of pesticide contamination in soil samples from an intensive horticulture area, using ultrasonic extraction and gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Talanta*, 2005, 65:1179-1189.
- 5 PANG Guofang, LIU Yongming, FAN Chunlin, et al. Simultaneous determination of 405 pesticide residues in grain by accelerated solvent extraction then gas chromatography-mass spectrometry or liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Anal Bioanal Chem*, 2006, 384:1366-1408.
- 6 CASAS V, LLOMPART M, CELA R, et al. Effects of sample pretreatment and storage conditions in the determination of pyrethroids in water samples by solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Anal Bioanal Chem*, 2007, 387:1841-1849.
- 7 MALOSCHIK E, ERNST A, HEGEDUS G, et al. Monitoring water-polluting pesticides in Hungary [J]. *Microchem J*, 2007, 85:88-97.
- 8 SHULING S, XIAODONG M, CHONGJIU L. Multi-residue determination method of pesticides in leek by gel permeation chromatography and solid phase extraction followed by gas chromatography with mass spectrometric detector [J]. *Food Control*, 2007, 18:448-453.
- 9 CLAVER A, ORMAD P, RODRIGUEZ L, et al. Study of the presence of pesticides in surface waters in the ebro river basin (Spain) [J]. *Chemosphere*, 2006, 64:1437-1443.
- 10 PANG Guofan, GAO Yanzhong, ZHANG Jin Jie. Validation study on 660 pesticide residues in animal tissues by gel permeation chromatography cleanup/gas chromatography-mass spectrometry and liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Chromatog A*, 2006, 1125:1-30.
- 12 TAHBOUB Y T, ZAATER M Z, AL-TALLA Z A. Determination of the limits of identification and quantitation of selected organochlorine and organophosphorous pesticide residues in surface water by full-scan gas chromatography/mass spectrometry [J]. *J Chromatog A*, 2005, 1098:150-155.
- 12 TIENPONT B, DAVID F, DEWULF E, et al. Pitfalls and solutions for the trace determination of phthalates [J]. *Chromatographia*, 2005, 61:365-370.
- 13 XIE Yuefeng. Analyzing haloacetic acids using gas chromatography/mass spectrometry [J]. *Water Res*, 2001, 35(6):1599-1602.
- 14 PERRIN F X, NGUYEN T M H, TRAN T M L, et al. Determination of bisphenol A (BPA) by gas chromatography-mass spectrometry and <sup>1</sup>H NMR spectroscopy during curing of epoxy-amine resins [J]. *Polymer Testing*, 2006, 25:912-922.
- 15 PRADO L S, LORES M, LLOMPART M, et al. Natural sunlight and sun simulator photolysis studies of tetra- to hexa-brominated diphenyl ethers in water using solid-phase microextraction [J]. *J Chromatog A*, 2006, 1124:157-166.
- 16 JOCHMANN M A, YUAN Xue, SCHMIDT T C. Determination of volatile organic hydrocarbons in water samples by solid-phase dynamic extraction [J]. *Anal Bioanal Chem*, 2007, 387:2163-2174.
- 17 VIDAL L, CANALS A, KALOGERAKIS N, et al. Headspace single-drop microextraction for the analysis of chlorobenzenes in water samples [J]. *J Chromatog A*, 2005, 1089:25-30.
- 18 解玮,朱惠刚. 某市供水体系有机提取物内分泌干扰活性与邻苯二甲酸二乙基己酯性激素干扰效应研究 [D]. 上海:复旦大学, 2004.

收稿日期:2007-07-24