



文章栏目：相关研究

DOI 10.12030/j.cjee.202301066 中图分类号 X832 文献标识码 A

高欲乾, 郭敏丽, 梁存珍, 等. 水体中 17 种持久性和可迁移有机污染物的检测[J]. 环境工程学报, 2023, 17(5): 1736-1746. [GAO Yuqian, GUO Minli, LIANG Cunzhen, et al. Determination of 17 persistent and mobile organic contaminants (PMOCs) in water[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2023, 17(5): 1736-1746.]

水体中 17 种持久性和可迁移有机污染物的检测

高欲乾¹, 郭敏丽², 梁存珍^{1,✉}, 关东¹, 刘鹏³

1. 北京石油化工学院环境工程系, 北京 102617; 2. 北京市水科学技术研究院, 北京 100048; 3. 北京市怀柔区水务局, 北京 101400

摘要 持久性和移动性有机污染物 (persistent and mobile organic contaminants, PMOCs) 在环境中降解缓慢, 并且可以通过水体循环进行迁移。由于缺乏水体中 PMOCs 的高效富集和准确测定方法, 导致关于 PMOCs 在水体中存在水平的可靠监测数据较少。通过优化固相萃取条件和高效液相色谱-串联质谱参数, 建立了同时检测水中 17 种 PMOCs 的分析方法。采用 HLB 固相萃取柱对水样中的 PMOCs 进行富集, 乙腈和含 10 mmol·L⁻¹ 乙酸铵的水溶液作为流动相进行梯度洗脱, PMOCs 检出限为 0.04~0.35 ng·L⁻¹, 定量限为 0.13~1.16 ng·L⁻¹, 回收率为 65.01%~98.65%。在北京潮白河、广东北江和河北滹沱河进行布点采样, 并测定其 PMOCs 的质量浓度。实验结果表明: 17 种 PMOCs 在潮白河、北江和滹沱河中均有检出, 其 ΣPMOCs 平均质量浓度分别为 604.69、740.45 和 505.11 ng·L⁻¹。潮白河地表水中安赛蜜、金刚烷胺和己内酰胺的质量浓度相对较高, 分别高达 261.75、143.84 和 153.71 ng·L⁻¹。北江中安赛蜜、磷酸三(2-氯丙基)酯和己内酰胺的质量浓度相对较高, 分别高达 433.14、444.46 和 108.76 ng·L⁻¹。滹沱河中金刚烷胺、己内酰胺和磷酸三(2-氯丙基)酯的质量浓度较高, 分别高达 218.10、101.14 和 222.60 ng·L⁻¹。本研究结果可为地表水和地下水水体中 PMOCs 的检测评价提供参考。

关键词 持久性和可迁移有机污染物; 高效液相色谱-串联质谱仪; 固相萃取; 地表水; 地下水

持久性和可迁移有机污染物 (persistent and mobile organic contaminants, PMOCs) 是一类人工合成的高极性有机污染物, 具有在环境中降解缓慢, 在水中有持久性和可迁移性的特点^[1]。随着食品制造业、制药业和化工业的快速发展, 越来越多的 PMOCs 随着生活污水和工业废水的排放进入天然水体^[2]。目前, 监管措施多集中在多氯联苯^[3]、有机氯农药^[4] 这类具有环境持久性 (半衰期长达数十年)、迁移性、生物蓄积性、毒性的有机污染物 (persistent, bioaccumulative and toxic contaminants, PBT)^[5], 但其在水循环中迁移性较弱, 趋向于在生物相和沉积物中会沉积或积聚^[6]。PMOCs 不仅具有 PBT 环境持久性的特点, 还不容易吸附到土壤和沉积物的表面, 在水循环中有很强的扩散能力, 会影响到地表水和地下水水质, 并最终威胁到饮用水源安全^[7]。

目前, 气相色谱-质谱联用法 (GC-MS)^[8-9] 和液相色谱-质谱联用法 (LC-MS)^[10-11] 是检测 PMOCs 的主要方法。其中, 高效液相色谱-串联质谱技术 (HPLC-MS/MS) 凭借高灵敏度和高选择性的优势在检测极性有机物中更为常用。基于相关文献, 本研究选择了 17 种极性高、环境排放潜力

收稿日期: 2023-01-17; 录用日期: 2023-04-04

基金项目: 第三次新疆综合科学考察资助项目 (2021xjkk1400)

第一作者: 高欲乾 (1998—), 男, 硕士研究生, 1073306604@qq.com; ✉通信作者: 梁存珍 (1973—), 男, 博士, 副教授, liangcunzhen@bjpt.edu.cn

大、难降解的 PMOCs 作为研究对象，包括人工甜味剂、医药中间体、化工助剂等^[12-13]。本研究对固相萃取条件和 HPLC-MS/MS 参数进行优化，建立同时测定 17 种 PMOCs 的分析方法。在北京潮白河、广东北江和河北滹沱河进行布点采样，测定不同地区水样中的 PMOCs 的存在水平，旨在为我国水环境中新污染物的监管提供数据支撑。

1 材料与amp;方法

1.1 实验原料

本研究共购买 17 种 PMOCs 标准品，2 种人工甜味剂包括安赛蜜 (ACE) 和糖精 (SAC)；5 种医药中间体包括金刚烷胺 (AMANT)、4-甲基氨基硫脲 (MTSC)、N-氨乙基哌嗪 (PEA)、三氟甲烷磺酸 (TFMSA)、硫酸钾酯钠 (MS)；10 种化工助剂包括 1,3-二邻甲基胍 (DTG)、二苯胍 (DPG)、苄基三甲基氯化铵 (BETMA)、己内酰胺 (CAP)、N,N-二甲基苄胺 (BDMA)、磷酸三(2-氯丙基)酯 (TCPP)、对甲苯黄酰胺 (MBSA)、二甲苯磺酸钠 (XSA)、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸盐 (AMPASA)、双酚 S (BPS)。17 种 PMOCs 标准品 (纯度>99%)、HPLC 级甲醇、乙腈、甲酸、乙酸铵和 0.45 μm 玻璃纤维滤膜购自上海安谱公司，Oasis HLB、Oasis MCX 和 Envi-18 固相萃取柱分别购自美国 Waters 公司和 Supelco 公司。用甲醇配制含有待测 PMOCs $2\,000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的单标储备溶液和混标储备液，根据需要进一步配制使用液。

1.2 样品采集与前处理

依据《地表水和污水监测技术规范》(HJ/T 91—2002)^[14]和《地下水环境监测技术规范》(HJ 164-2020)^[15]分别于 2022 年 4 月 (春季，平水期)、2022 年 9 月 (秋季，丰水期) 采集北京市潮白河地表水和地下水，地表水样品 S1 和 S2 取自潮白河上游，S3、S4 和 S5 取自潮白河下游，采集深度为 0~1 m；地下水样品 1#和 2#位于一期工程间歇受水区，3#、4#和 5#位于一期工程常年受水区，采集深度为 30 m。2022 年 4 月，采集广东北江韶关至佛山段 10 个地表水样品，采集深度为 0~1 m。2022 年 10 月，采集河北滹沱河正定至无极段 10 个地表水样品，采集深度为 0~1 m。每个样点采集水样 3 L。

水样采用 SPE 处理，具体流程为：用 0.45 μm 玻璃纤维滤膜过滤 2 L 水样，分别用 5 mL 乙腈、甲醇和超纯水活化固相萃取柱，2 L 水样通过固相萃取柱富集，用 10 mL 的乙腈对固相萃取柱中的目标物进行洗脱处理，收集洗脱液，用无水硫酸钠脱水后经过旋转蒸发仪和氮吹仪浓缩至 0.5 mL 待测^[16]。

1.3 色谱与质谱条件

高效液相色谱柱 (Inert Suatain C18 column, 150 mm \times 4.6 mm, 5 μm)，进样体积 10 μL ，柱温 40 $^{\circ}\text{C}$ ，用乙腈和含 10 mmol $\cdot\text{L}^{-1}$ 乙酸铵的水溶液作为流动相进行梯度洗脱，0~9 min 乙腈由 40% 升至 80%，9~12 min 乙腈由 80% 降至 40%，12~15 min 保持乙腈为 40% 平衡 3 min，选用电喷雾离子源 (ESI) 和多反应监测模式 (MRM)，雾化气和干燥器流速分别为 3 和 15 L $\cdot\text{min}^{-1}$ ，去溶剂温度和加热区温度分别为 250 $^{\circ}\text{C}$ 和 400 $^{\circ}\text{C}$ ，17 种 PMOCs 的质谱参数如表 1 所示。

1.4 质量控制与保证

在实验过程中利用超纯水进行空白基质加标实验 (混合溶液的浓度梯度为 0、10、30、80、150、300 ng $\cdot\text{L}^{-1}$)，基于加标回收率和 5 个平行样的相对标准偏差验证固相萃取前处理方法可靠性。方法检出限 (LODs) 和方法定量限 (LOQs) 分别以 3 倍信噪比 ($S/N=3$) 和 10 倍信噪比 ($S/N=10$) 进行计算。每批次样品均分析试剂空白；每分析一批样品至少做 1 个空白进行校正；仪器每 12 小时做 1 次溶剂空白，检查仪器的污染状况。

表1 17种PMOCs的LC-MS/MS优化参数

Table 1 The details of LC-MS/MS operating parameters of 17 PMOCs

化合物	出峰时间/min	母离子 (<i>m/z</i>)	定量离子 (<i>m/z</i>)	Q1/V	CE/V	Q3/V
BDMA	2.548	135.70	90.90/65.00/38.95	-30	-25/-35/-54	-30/-25/-15
DTG	2.134	239.70	132.95/107.95/106.10	-30	-21/-22/-30	-14/-21/-19
TCPP	7.152	328.60	99.00/174.85/252.95	-23	-23/-13/-9	-19/-19/-29
DPG	2.145	211.60	119.00/76.95/94.00	-29	-22/-40/-21	-22/-28/-18
AMANT	2.294	151.70	135.05/78.9/77.00	-30	-18/-35/-44	-26/-28/-29
BETMA	2.293	150.90	92.05/91.00/65.10	-30	-21/-22/-38	-17/-17/-24
CAP	2.592	111.10	79.95/95.85/81.00	12	22/23/20	30/17/29
MTSC	3.421	111.90	80.05/95.90/80.90	11	22/24/19	30/17/29
PEA	1.464	111.10	79.95/96.00/81.00	11	23/23/19	30/17/30
MBSA	2.053	169.80	106.05/63.85/79.00	18	16/46/27	18/23/30
MS	3.483	111.10	79.95/96.00/81.00	12	24/23/20	30/17/28
ACE	1.488	162.00	82.00/78.05/40.00	11	13/29/28	30/30/14
XSA	1.638	185.20	80.00/121.10/118.85	12	30/22/25	30/22/21
SAC	1.499	182.00	41.90/105.85/62.00	20	36/21/23	14/19/25
AMPSA	1.504	206.00	135.00/79.95/70.00	14	22/29/25	25/30/26
TFMSA	1.987	149.00	79.90/98.80/68.90	16	23/23/31	30/17/27
BPS	2.948	249.00	107.95/92.00/155.90	17	30/36/20	20/30/16

2 结果与讨论

2.1 流动相体系的优化

实验优化了流动相水、甲醇和乙腈的组成和比例，BETMA和CAP的响应强度在甲醇-水体系下比乙腈-水体系高28.46%和8.58%，其余的15种PMOCs在乙腈-水体系下响应强度增大18.94%~76.84%，选择乙腈-水体系作为流动相。60%、70%、80%乙腈-水等度洗脱和经过反复优化的梯度洗脱结果如图1所示，17种PMOCs在梯度洗脱条件下的响应强度最高。HPLC-MS/MS在正离子模式下，加甲酸可以提高其响应强度^[17]，而在负离子模式下加乙酸铵可以提高其响应强度^[18]。实验研究了含10 mmol·L⁻¹甲酸和10 mmol·L⁻¹乙酸铵的水溶液作为无机相分别进行梯度洗脱的效果，实验结果如图2所示，发现含10 mmol·L⁻¹甲酸的水溶液做无机相，正离子模式下的PMOCs响应强度提高了20.04%~53.37%，负离子模式下的PMOCs相应强度降低了6.97%~33.17%。采用含10 mmol·L⁻¹乙酸铵的水溶液作为无机相，负离子模式下的PMOCs响应强度提高12.36%~259.64%，特别是响应强度较低的MBSA、XSA、SAC和AMPSA，增加10 mmol·L⁻¹乙酸铵后，其响应强度提高了94.39%~259.27%。正离子模式下的4种PMOCs响应强度只降低8.77%~23.29%，因此，有机

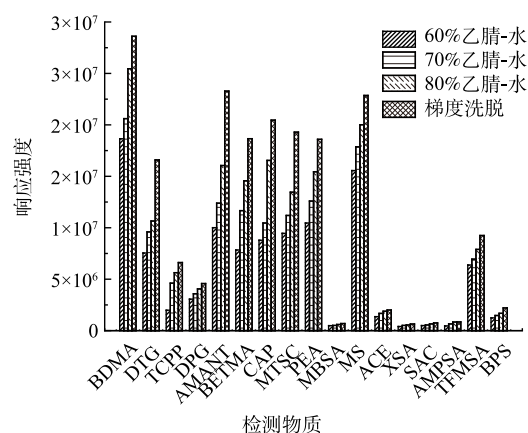


图1 流动相对PMOCs响应强度的影响

Fig. 1 Influence of mobile phase on the response intensity of PMOCs

相选择乙腈，无机相选择含 $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 乙酸铵的水溶液作为流动相进行检测。

2.2 样品前处理方法的优化

常用的固相萃取柱有 Oasis WCX、Oasis HLB、Oasis MCX、Envi-18 等^[19]。HLB 柱含有特定比例的亲水基和疏水基，使其适合提取多种极性的分析物^[20]。MCX 具有反相和阳离子交换双重保留性能，对碱性化合物有良好的保留能力^[21]。Envi-18 含碳量大于 17%，是一种较为通用的固相萃取柱。比较了 Envi-18、MCX 和 HLB 对 PMOCs 的富集效果。3 种固相萃取柱的富集效果如图 3 所示，HLB 柱、MCX 柱和 Envi-18 柱对 PMOCs 的萃取的回收率分别为 76.14%~98.65%、45.03%~85.31% 和 41.69%~75.92%，故实验中水样固相萃取选择 HLB 柱。

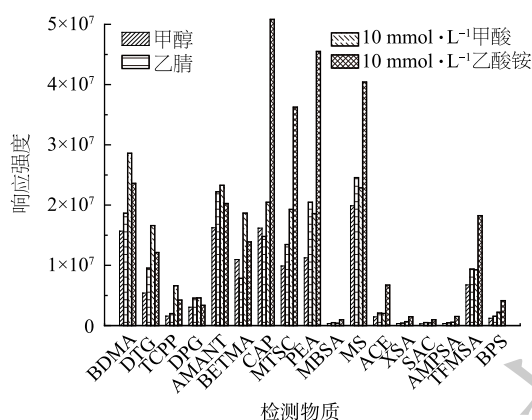


图 2 流动相和流动相添加剂对 PMOCs 响应强度的影响

Fig. 2 Influence of mobile phase and concentration of additive on the response intensity of PMOCs

2.3 方法验证

方法回收率、相对标准偏差 (RSD)、相关系数 R^2 、检出限 (LODs, $S/N=3$) 和定量限 (LOQs, $S/N=10$)，结果如表 2 所示：17 种 PMOCs 相关系数均大于 0.99，方法检出限为 $0.04\sim 0.35 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ ，定量限为 $0.13\sim 1.16 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ ，回收率为 65.01%~98.65%，RSD 为 3.6%~8.9%。MONTES 等^[22]采用混合模式固相萃取法-液相色谱-串联质谱法检测了西班牙地表水中 23 种 PMOCs，该方法的检出限为 $0.02\sim 18 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ ，定量限为 $0.1\sim 60 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ ，回收率为 60%~107%。干志伟等^[23]采用固相萃取-液相色谱-串联质谱法同时测定水中 7 种人工甜味剂，该方法定量限为 $0.1\sim 6 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ ，回收率为 82.4%~93.5%。上述方法的回收率与定量限与本研究方法相近。

2.4 国内不同地区水体中 PMOCs 的检测

1) 北京潮白河地表水和地下水中 PMOCs 的检测。潮白河平水期和丰水期水样中 PMOCs 的检测结果如表 3 和表 4 所示，17 种

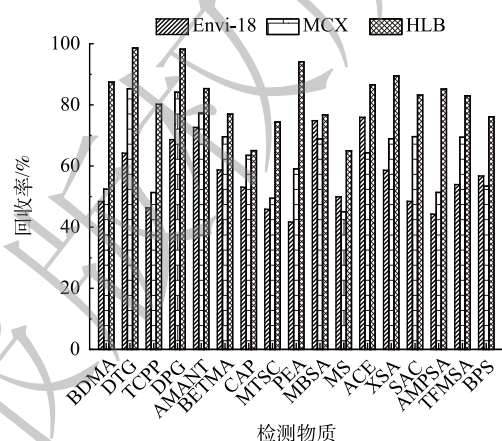


图 3 固相萃取柱对 LC-MS/MS 检测 PMOCs 回收率的影响

Fig. 3 Influence of LC-MS/MS SPE sorbent on the recoveries of PMOCs

表 2 17 种 PMOCs 的回收率、相对标准偏差、线性相关系数及检测限

Table 2 Recovery rate, RSD, correlation coefficients, detection limit of 17 PMOCs

化合物	回收率/%	RSD/%	相关系数 R^2	检出限/ $(\text{ng} \cdot \text{L}^{-1})$	定量限/ $(\text{ng} \cdot \text{L}^{-1})$
BDMA	87.49	4.8	0.998	0.09	0.29
DTG	98.65	8.8	0.999	0.08	0.27
TCPP	80.21	7.1	0.996	0.13	0.43
DPG	98.24	6.1	0.998	0.21	0.69
AMANT	85.32	3.6	0.995	0.12	0.39
BETMA	76.98	8.7	0.999	0.18	0.59
CAP	65.05	5.1	0.995	0.04	0.13
MTSC	74.40	4.9	0.998	0.12	0.39
PEA	94.10	7.5	0.998	0.15	0.49
MBSA	76.73	6.2	0.994	0.31	1.02
MS	65.01	6.1	0.995	0.11	0.36
ACE	86.58	5.4	0.998	0.26	0.86
XSA	89.50	5.6	0.993	0.35	1.16
SAC	83.21	7.6	0.996	0.24	0.79
AMPSA	85.21	8.9	0.995	0.33	1.09
TFMSA	82.99	7.7	0.998	0.17	0.56
BPS	76.12	3.6	0.996	0.16	0.53

表3 平水期17种PMOCs在10个采样点中的质量浓度

Table 3 Mass concentrations of 17 kinds of PMOCs in 10 sampling points in flat water period

化合物	地表水质量浓度/(ng·L ⁻¹)					地下水质量浓度/(ng·L ⁻¹)				
	S ₁	S ₂	S ₃	S ₄	S ₅	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
BDMA	23.32	11.22	41.03	22.64	23.44	6.97	7.84	14.56	22.46	5.16
DTG	34.56	12.81	31.27	8.19	6.76	2.57	1.65	ND	6.31	5.22
T CPP	143.34	28.77	21.47	17.64	64.64	21.71	31.47	35.85	109.69	45.61
DPG	68.79	113.62	1.70	32.42	61.22	31.79	ND	95.11	36.72	2.98
AMANT	143.84	64.69	111.17	68.97	45.66	25.33	81.70	60.46	70.58	68.84
BETMA	48.82	30.71	18.15	62.59	33.02	9.67	16.11	8.08	28.53	11.88
CAP	101.82	61.26	81.11	36.56	73.27	47.36	39.68	39.58	51.76	46.16
MTSC	64.88	13.41	46.99	33.11	60.55	60.49	59.75	45.66	19.99	55.51
PEA	28.11	52.84	7.41	17.89	45.43	27.34	14.99	11.61	28.17	6.66
MBSA	30.56	6.98	80.56	12.43	14.69	33.36	40.12	28.64	10.82	29.99
MS	69.75	88.29	10.35	87.57	64.73	38.49	27.86	13.49	24.55	17.97
ACE	261.75	137.13	89.38	113.13	69.94	50.24	73.87	32.29	59.74	168.11
XSA	79.45	23.09	35.31	14.29	34.59	33.51	39.81	36.64	7.05	65.09
SAC	63.71	57.21	53.48	14.38	9.60	7.45	4.4	ND	6.02	6.63
AMPSA	25.36	24.08	63.29	100.48	79.66	20.59	20.59	12.90	15.10	52.32
TFMSA	10.29	14.35	3.16	14.26	18.65	74.65	20.66	11.62	10.36	21.24
BPS	33.41	20.52	28.63	26.36	2.06	11.91	11.49	ND	35.76	32.53
ΣPMOCs	1 231.76	760.94	724.47	682.91	707.91	503.43	491.99	446.49	543.61	641.91

注: ND表示未检出。

表4 丰水期17种PMOCs在10个采样点中的质量浓度

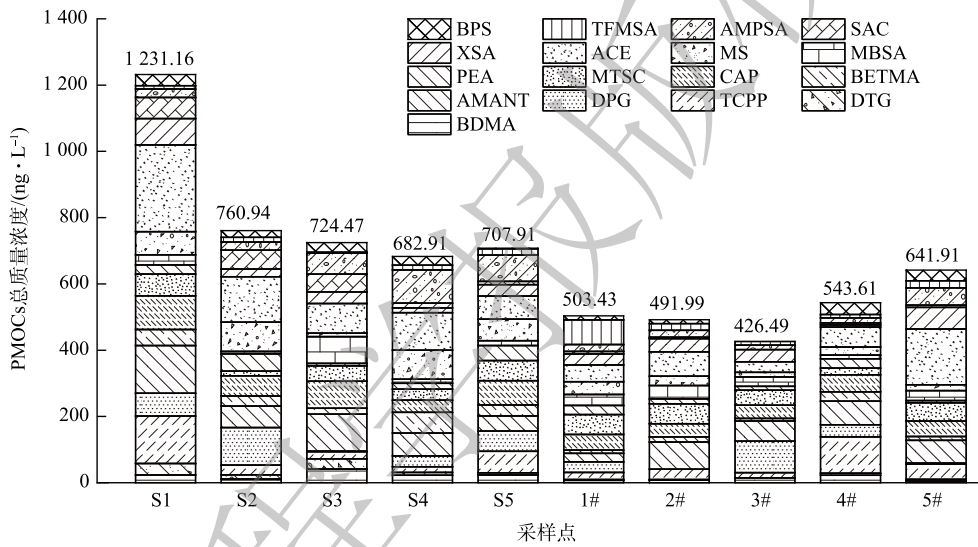
Table 4 Mass concentrations of 17 kinds of PMOCs in 10 sampling points in abundant water period

化合物	地表水质量浓度/(ng·L ⁻¹)					地下水质量浓度/(ng·L ⁻¹)				
	S ₁	S ₂	S ₃	S ₄	S ₅	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
BDMA	71.23	13.81	22.81	11.77	29.83	32.87	14.07	9.26	34.12	14.96
DTG	17.10	3.29	24.43	6.97	13.67	1.71	1.13	ND	24.65	12.34
T CPP	68.94	36.69	23.82	118.8	8.16	84.53	14.93	12.56	10.61	20.26
DPG	45.91	43.93	91.85	79.25	49.49	15.88	33.27	15.18	11.94	24.58
AMANT	83.84	71.14	13.37	102.18	69.88	22.41	37.23	28.22	26.05	34.21
BETMA	17.42	3.94	11.64	15.80	26.45	23.93	5.39	19.09	25.61	49.03
CAP	153.71	49.94	52.43	61.60	72.01	73.35	57.15	19.38	73.88	101.14
MTSC	23.55	27.84	30.13	22.55	20.07	30.75	22.68	37.84	60.30	19.87
PEA	17.42	10.26	7.52	11.43	9.77	6.24	10.57	3.52	23.25	23.30
MBSA	15.56	48.11	25.82	42.79	18.76	33.42	22.41	38.5	15.08	26.86
MS	79.77	20.65	ND	3.77	13.53	38.69	12.79	71.97	32.11	20.62
ACE	128.72	59.78	98.09	63.61	135.94	46.32	54.75	25.61	42.41	73.37
XSA	77.48	3.25	44.16	3.61	7.72	34.16	30.9	ND	18.65	8.19
SAC	15.46	6.82	12.94	24.16	19.16	4.02	1.76	ND	6.53	2.26
AMPSA	48.70	18.23	52.42	31.02	19.93	13.79	54.72	16.08	36.42	10.20
TFMSA	17.09	9.21	8.26	11.97	9.44	7.43	11.48	3.11	14.55	20.74
BPS	13.13	33.68	3.31	9.82	ND	2.49	19.68	10.81	1.41	2.17
ΣPMOCs	895.03	460.57	522.95	621.08	523.81	471.99	404.91	311.12	457.56	464.11

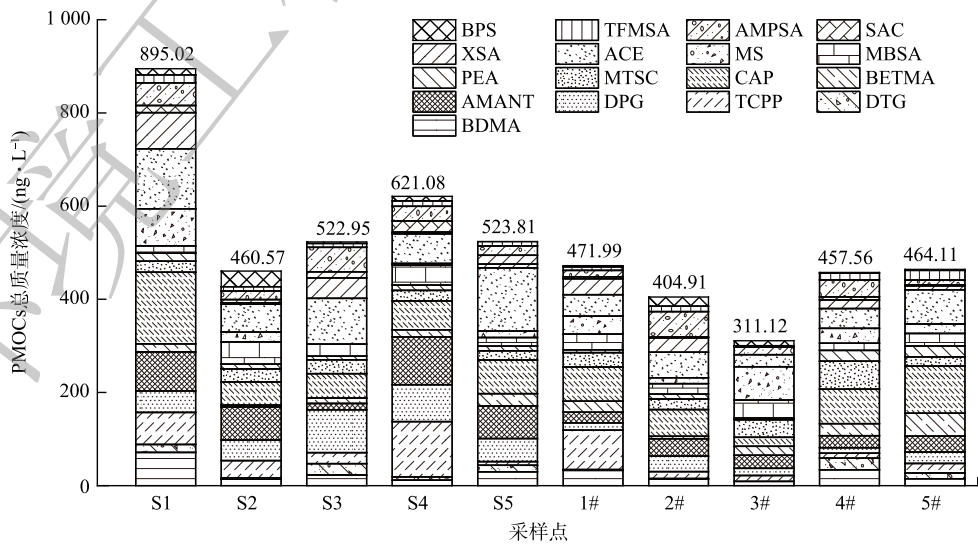
注: ND表示未检出。

PMOCs 在地下水和地表水中均有检出，地表水质量浓度范围为 ND~261.75 ng·L⁻¹，地下水质量浓度范围为 ND~109.69 ng·L⁻¹。地表水中安赛蜜 (ACE)、金刚烷胺 (AMANT) 和己内酰胺 (CAP) 的质量浓度相对较高，分别为 59.78~261.75、13.37~143.84 和 36.56~153.71 ng·L⁻¹。地下水中安赛蜜 (ACE)、金刚烷胺 (AMANT) 和磷酸三 (2-氯丙基) 酯 (TCPP) 的质量浓度相对较高，分别为 25.61~168.11、22.41~70.58 和 10.61~109.69 ng·L⁻¹。ACE 是常用的人工甜味剂，广泛应用于食品、药物和个人护理品。ACE 在污水处理厂中去除效果差，并且在环境中难以被吸附或降解^[24-25]。AMANT 是一种抗病毒药物，可直接或间接引起生物体神经损伤^[26]。AMANT 由于价格低廉，大量用于养殖业，在生物体中多以原药形式排入外界环境，对环境中的动植物等产生一定的影响^[27]。CAP 在化工领域的应用极为广泛，因其具有良好的水溶性且具有毒性，中国、美国、欧盟等均将其列入常规监测和优先监测的污染物名单^[28]。TCPP 作为增塑剂和阻燃剂在聚氨酯泡沫、PVC、纺织品中使用，相关研究表明 TCPP 具有神经毒性、内分泌干扰性、基因突变性和致癌等多种危害^[29]。

17 种 PMOCs 的时空分布如图 4 所示，2022 年 4 月地表水 ΣPMOCs 的质量浓度范围为 682.91~



(a) 平水期17种PMOCs在10个采样点中的质量浓度



(b) 丰水期17种PMOCs在10个采样点中的质量浓度

图 4 潮白河地表水和地下水中 PMOCs 的时空分布

Fig. 4 Spatiotemporal variation of the PMOCs in the surface water and groundwater from Chaobai River

1 231.76 ng·L⁻¹, 地下水ΣPMOCs的质量浓度范围为446.49~641.91 ng·L⁻¹; 2020年9月地表水ΣPMOCs的质量浓度范围为522.95~895.02 ng·L⁻¹, 地下水ΣPMOCs的质量浓度范围为311.12~471.99 ng·L⁻¹。PMOCs在地表水中的质量浓度高于地下水中的浓度, 这可能是污染物在向地下水迁移的过程中, 由于土壤的吸附作用、微生物的生物降解以及污染物在地下水中产生的弥散作用导致地下水中PMOCs的质量浓度减少^[30-31]。潮白河地表水上游S1样点PMOCs质量浓度明显高于地表水其它采样点。5个地下水样点中PMOCs质量浓度相差没有地表水明显, 3#样点在减河和潮白河交汇处下游, 减河补水稀释作用可能导致此点PMOCs质量浓度低于其它几个样点, 4号和5号样点上游存在俸伯桥和彩虹桥排污口, 可能导致PMOCs质量浓度有所上升。地表水和地下水在4月份(平水期)的PMOCs质量浓度高于9月份(丰水期)的PMOCs质量浓度。北京属于典型的暖温带半湿润半干旱季风气候, 夏季高温多雨, 冬季寒冷干燥, 春、秋短促, 9月份降水多于4月份, 雨水稀释作用可能是9月份PMOCs质量浓度较低的原因。

2) 广东北江地表水中PMOCs的检测。北江水样中PMOCs的检测结果见表5, 17种PMOCs均有检出, 其质量浓度范围为0.83~444.46 ng·L⁻¹。ΣPMOCs质量浓度最高的采样点为B01, 其质量浓度为1 476.21 ng·L⁻¹。北江中安赛蜜(ACE)、磷酸三(2-氯丙基)酯(TCPP)和己内酰胺(CAP)的质量浓度相对较高, 分别为60.49~433.14、17.76~444.46和41.68~108.76 ng·L⁻¹。

3) 河北滹沱河地表水中PMOCs的检测。河北滹沱河水样中PMOCs的检测结果见表6, 17种PMOCs均有检出, 其质量浓度范围为ND~218.10 ng·L⁻¹。ΣPMOCs质量浓度最高的采样点为H06, 其质量浓度为824.11 ng·L⁻¹。滹沱河中金刚烷胺(AMANT)、己内酰胺(CAP)和磷酸三(2-氯丙基)

表5 北江中PMOCs在10个采样点中的质量浓度

化合物	B01	B02	B03	B04	B05	B06	B07	B08	B09	B10
BDMA	60.65	81.75	52.21	105.47	44.18	60.49	31.53	54.76	20.91	39.72
DTG	21.43	38.15	21.69	17.51	11.97	7.97	9.19	4.19	17.72	7.73
TCPP	444.46	120.06	37.87	57.93	152.75	27.73	17.76	43.50	25.20	72.15
DPG	10.58	23.42	18.97	114.19	3.36	17.87	1.65	31.81	51.42	7.72
AMANT	55.81	25.93	10.42	16.22	10.81	44.99	18.80	36.07	48.21	14.26
BETMA	23.99	79.06	69.55	78.31	27.46	78.42	32.29	30.34	62.82	53.16
CAP	79.44	99.71	96.62	198.76	47.09	41.68	57.76	49.69	64.96	78.87
MTSC	64.84	46.47	31.28	21.37	36.35	30.78	25.32	29.07	43.82	33.06
PEA	6.16	7.37	5.09	7.42	4.23	5.92	7.53	5.96	27.36	8.35
MBSA	38.13	10.63	28.44	18.10	47.27	10.27	9.46	32.28	10.16	8.45
MS	17.16	28.96	18.74	7.48	13.68	20.90	13.15	12.25	26.36	17.62
ACE	433.14	134.13	127.47	26.50	217.85	99.06	270.24	123.51	233.37	60.49
XSA	130.85	38.70	33.05	26.76	20.93	84.65	27.15	24.41	29.34	23.86
SAC	31.70	22.65	15.90	13.74	14.09	6.19	5.65	7.32	9.35	4.54
AMPSA	20.47	18.34	41.14	27.86	35.04	34.71	29.25	58.86	111.40	64.94
TFMSA	36.09	17.65	4.62	16.71	5.14	16.41	6.73	25.37	24.74	7.14
BPS	1.31	1.28	3.41	6.65	2.09	0.83	1.16	0.93	27.59	1.72
ΣPMOCs	1 476.21	794.26	616.47	760.98	694.29	588.87	564.62	570.32	834.73	503.78

注: ND表示未检出。

表 6 滹沱河中 PMOCs 在 10 个采样点中的质量浓度

化合物	H01	H02	H03	H04	H05	H06	H07	H08	H09	H10
BDMA	11.19	24.74	71.31	31.78	60.38	77.03	28.32	38.08	52.41	35.06
DTG	0.95	1.52	1.27	3.13	13.40	24.80	49.03	3.85	4.84	9.29
TCPP	19.27	222.60	11.82	21.12	77.13	43.66	70.52	20.44	30.51	20.53
DPG	2.04	3.46	47.20	8.18	35.09	14.07	22.06	22.92	94.93	29.86
AMANT	4.36	11.63	14.15	9.72	140.59	218.10	171.78	24.64	69.36	13.86
BETMA	8.07	19.18	9.48	3.84	14.78	54.57	87.63	2.28	159.80	31.46
CAP	73.88	14.33	89.86	141.14	43.80	38.76	53.71	46.21	60.41	73.35
MTSC	17.89	10.28	6.51	4.78	11.59	9.95	23.37	11.08	5.48	2.54
PEA	4.44	9.84	8.93	7.16	11.81	6.83	7.48	4.86	4.05	3.69
MBSA	16.19	19.55	63.20	29.95	4.04	16.76	25.10	89.73	63.49	51.13
MS	2.08	39.42	32.02	33.96	13.87	9.19	24.23	40.88	48.69	18.46
ACE	61.97	6.46	51.61	18.33	86.07	241.16	20.50	24.68	6.89	9.67
XSA	12.67	2.56	5.11	7.24	10.88	43.09	37.60	3.64	6.28	11.35
SAC	ND	9.13	1.05	3.93	22.44	2.43	6.13	0.73	0.88	1.18
AMPSA	26.04	55.74	40.45	26.16	41.12	11.33	35.13	17.37	54.92	60.66
TFMSA	3.09	9.19	8.03	6.26	10.21	6.26	6.94	4.06	3.48	3.76
BPS	ND	1.16	1.05	1.14	5.35	6.12	4.46	1.31	4.23	1.36
ΣPMOCs	264.13	460.79	463.05	357.82	602.55	824.11	673.99	356.76	670.65	377.21

注：ND表示未检出。

酯 (TCPP) 的质量浓度较高, 分别为 4.36~218.10、14.33~101.14 和 11.82~222.60 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

4) 国内外水体中 PMOCs 存在水平对比。17 种 PMOCs 在潮白河、北江和滹沱河中均有检出, 其 ΣPMOCs 平均质量浓度分别为 604.69、740.45 和 505.11 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 北江 ΣPMOCs 平均质量浓度高于潮白河和滹沱河, 其原因可能是北江流域有许多的化工生产企业, 而潮白河和滹沱河属于生态涵养区, PMOCs 排放源较少。虽然国内关于水体中 PMOCs 作为一大类物质进行检测还没有相关的文献报道, 但是部分研究人员对水体中一些属于 PMOCs 的物质进行了检测。

桂建业等^[24]采用离子色谱-串联质谱法在石家庄地表水中检测到安赛蜜 (ACE) 的质量浓度为 32.2~955.1 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 地下水中的质量浓度为 5.9~92.5 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 。JIN 等^[32]采用超高效液相色谱-串联质谱法在太湖、辽河和浑河检测的双酚 S (BPS) 质量浓度分别为 0.28~37、0.22~52 和 0.61~46 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 。李栋等^[33]采用液相色谱-质谱联用法在长江南京段水源水中检测到磷酸三 (2-氯丙基) 酯 (TCPP) 的质量浓度为 6.02~318.23 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 。上述三种 PMOCs 检出质量浓度与本研究水体浓度相近。

水体中 PMOCs 污染现状系统性的研究主要集中在欧洲。BUERGE 等^[34]采用固相萃取法-液相色谱-串联质谱联用法检测到瑞土地表水中 ACE 质量浓度高达 4 700 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 地下水中 ACE 质量浓度为 20~2 600 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 。MONTES 等^[22]采用混合模式固相萃取法-液相色谱-串联质谱法检测了西班牙地表水中 PMOCs, 其中糖精 (SAC) 质量浓度为 77~7 707 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 二甲苯磺酸钠 (XSA) 质量浓度为 11~1 767 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 。SCHULZ 等^[35]采用混合模式液相色谱-质谱联用法在德国、西班牙和荷兰各类水体中检出了 43 种典型 PMOCs, 其中苄基三甲基氯化铵 (BETMA) 质量浓度高达 400 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 。潮白河、北江和滹沱河地表水中 SAC 质量浓度分别为 9.60~63.71、4.54~31.70 和 ND~22.44 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$, XSA 质量

浓度分别为 14.29~79.45、20.93~130.85 和 3.64~43.09 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$, BETMA 质量浓度分别为 18.15~62.59、23.99~79.06 和 2.28~159.80 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 。欧洲水体中 ACE、SAC, XSA 和 BETMA 质量浓度明显高于本研究水体中的浓度, 其余 PMOCs 质量浓度与本研究结果相近。

3 结论

1) 采用 HLB 固相萃取柱对水样中 17 种 PMOCs 进行固相萃取, 用乙腈和含 10 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 乙酸铵的水溶液作为流动相, 该方法的准确度和精密度均可满足水体中 PMOCs 的检测分析要求, 17 种 PMOCs 的方法检出限为 0.04~0.35 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 定量限为 0.13~1.16 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 回收率为 65.01%~98.65%。

2) 17 种 PMOCs 在潮白河、北江和滹沱河中均有检出, 其 Σ PMOCs 平均质量浓度分别为 604.69、740.45 和 505.11 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 北江 PMOCs 的质量浓度高于潮白河和滹沱河。北京潮白河地表水中 ACE、AMANT 和 CAP 的质量浓度相对较高。广东北江中 ACE、TCPP 和 CAP 的质量浓度相对较高。石家庄滹沱河中 AMANT、CAP 和 TCPP 的质量浓度较高。北京潮白河地表水中 PMOCs 的质量浓度高于地下水中的质量浓度, 地表水和地下水在平水期的 PMOCs 质量浓度高于丰水期的质量浓度。

参考文献

- [1] ARP H P, BEOWN T N, BEREGER U, et al. Ranking REACH registered neutral, ionizable and ionic organic chemicals based on their aquatic persistency and mobility[J]. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 2017, 19(7): 939-955.
- [2] 刘艺, 于洋, 金彪, 等. 持久、迁移性有机污染物的水污染现状、分析检测方法和去除技术[J]. *地球化学*, 2021, 50(3): 305-316.
- [3] 王薛平, 黄星, 毕春娟, 等. 滴水湖及其环湖水系沉积物、土壤中多氯联苯的空间分布特征及风险评价[J]. *环境科学*, 2016, 37(6): 2121-2130.
- [4] 罗淑文, 刘兴泉, 吴峰华, 等. 有机氯农药污染现状及检测技术研究进展[J]. *农业工程技术*, 2022, 42(26): 84-87.
- [5] 王宏, 杨霓云, 闫振广, 等. 我国持久性、生物累积性和毒性(PBT)化学物质评价研究[J]. *环境工程技术学报*, 2011, 1(5): 414-419.
- [6] HOLOUBEK I, KOCAN A, HOLOUBKOVA I, et al. Persistent, bioaccumulative, and toxic compounds in Central and Eastern Europe - Hot spots[J]. *Arhiv za higijenu rada i toksikologiju*, 2001, 52(2): 239-251.
- [7] REEMTSMA T, BERGER U, ARP H P, et al. Mind the gap: persistent and mobile organic compounds water contaminants that slip through[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(19): 10308-10315.
- [8] 刘茵. 气相色谱法测定N-乙炔基己内酰胺中己内酰胺残留量[J]. *化学工程与装备*, 2011(2): 148-149.
- [9] 许丰. 毛细管气相色谱法测定硫酸金刚烷胺注射液的含量[J]. *安徽医学*, 2013, 34(10): 1526-1528.
- [10] MONTES R, AGUIRRE J, VIDAL X, et al. Screening for polar chemicals in water by trifunctional mixed-mode liquid chromatography-high resolution mass spectrometry[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(11): 6250-6259.
- [11] 乐浩鸣, 梁泉, 卢银兵, 等. HPLC-MS-MS法快速筛查4种常见强极性除草剂[J]. *中国法医学杂志*, 2022, 37(1): 65-68.
- [12] SCHULZE S, STTLER D, NEUMANN M, et al. Using REACH registration data to rank the environmental emission potential of persistent and mobile organic chemicals[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 625(1): 1122-1128.
- [13] NEUWALD I, MUSCHKET M, ZAHN D, et al. Filling the knowledge gap: A suspect screening study for 1310 potentially persistent and mobile chemicals with SFC- and HILIC-HRMS in two German river systems[J]. *Water Research*, 2021, 204: 117645.
- [14] 中华人民共和国国家环境保护总局. 地表水和污水监测技术规范: HJ/T 91-2002[S]. 北京: 中国环境出版社, 2003.
- [15] 中华人民共和国生态环境部. 地下水环境监测技术规范: HJ 164-2020[S]. 北京: 中国环境出版社, 2021.
- [16] 韩超, 梁存珍, 高欲乾, 等. 水体中27种有机磷阻燃剂(OPFRs)的检测及风险评价[J]. *环境工程学报*, 2022, 16(5): 1737-1747.
- [17] 陈政宏, 徐怀洲, 宋宁慧, 等. 高效液相色谱-串联质谱法同时测定水体和沉积物中12种有机磷酸酯类化合物[J]. *分析化学*, 2017, 45(7): 987-995.
- [18] HUNTSCHA S, SINGER H P, MCARDELL C S, et al. Multiresidue analysis of 88 polar organic micropollutants in ground, surface and wastewater using online mixed-bed multilayer solid-phase extraction coupled to high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Journal of Chromatography A*, 2012, 1268: 74-83.
- [19] ANGELES L F, AGA D S. Catching the elusive persistent and mobile organic compounds: novel sample preparation and advanced analytical techniques[J]. *Trends in Environmental Analytical Chemistry*, 2020, 25: e00078.

- [20] DIAS N C, POOLE C F. Mechanistic study of the sorption properties of OASIS® HLB and its use in solid-phase extraction[J]. *Chromatographia*, 2002, 56(5): 269-275.
- [21] BOULARD L, DIERKES G, TERNES T. Utilization of large volume zwitterionic hydrophilic interaction liquid chromatography for the analysis of polar pharmaceuticals in aqueous environmental samples: benefits and limitations[J]. *Journal of Chromatography A*, 2018, 1535: 27-43.
- [22] MONTES R, RODIL R, CELA R, et al. Determination of persistent and mobile organic contaminants (PMOCs) in water by mixed-mode liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Analytical chemistry*, 2019, 91(8): 5176-5183.
- [23] 干志伟, 孙红文, 王若男, 等. 固相萃取-离子对液相色谱-质谱法检测水环境中7种人工甜味剂[C]. 持久性有机污染物论坛2012暨第七届持久性有机污染物全国学术研讨会论文集. 2012: 3.
- [24] 桂建业, 孙威, 张辰凌, 等. 离子色谱-串联质谱法分析环境水体中痕量人工甜味剂[J]. *分析化学*, 2016, 44(03): 361-366.
- [25] SCHEURER M, STORCK F R, BRAUCH H J, et al. Performance of conventional multi-barrier drinking water treatment plants for the removal of four artificial sweeteners[J]. *Water research*, 2010, 44(12): 3573-3584.
- [26] MOHLE E, METZGER J W. Drugs in municipal sewage effluents: screening and biodegradation studies[M]. ACS Publications, 2001: 192-205.
- [27] 赵军强, 韩典峰, 田秀慧, 等. 食品中金刚烷胺的危害, 检测方法和残留风险研究进展[J]. *中国渔业质量与标准*, 2022, 12(3): 64-71.
- [28] 朱丽波, 徐能斌, 冯加水, 等. 双柱串联-超高效液相色谱-质谱法检测水中的4种胺类物质[J]. *分析化学*, 2013, 41(4): 594-597.
- [29] VEEN I V D, BOER J D. Phosphorus flame retardants: Properties, production, environmental occurrence, toxicity and analysis[J]. *Chemosphere*, 2012, 88(10): 1119-1153.
- [30] LI J, LU J, XIANG L, et al. Adsorption and aerobic biodegradation of four selected endocrine disrupting chemicals in soil-water system[J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2013, 76(1): 3-7.
- [31] YING G G, KOOKANA R S. Sorption and degradation of estrogen-like-endocrine disrupting chemicals in soil[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2005, 24(10): 2640-2645.
- [32] JIN H, ZHU L. 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.
- [33] 李栋, 张圣虎, 张芹, 等. 长江南京段水源水中有机磷酸酯的污染特征与风险评估[J]. *环境科学*, 2020, 41(1): 205-212.
- [34] BUERGE I J, BUSER H R, KAHLE M, et al. Ubiquitous occurrence of the artificial sweetener acesulfame in the aquatic environment: an ideal chemical marker of domestic wastewater in groundwater[J]. *Environmental science & technology*, 2009, 43(12): 4381-4385.
- [35] SCHULZE S, ZAHN D, MONTES R, et al. Occurrence of emerging persistent and mobile organic contaminants in European water samples[J]. *Water research*, 2019, 153: 80-90.
- (责任编辑: 金曙光)

Determination of 17 persistent and mobile organic contaminants (PMOCs) in water

GAO Yuqian¹, GUO Minli², LIANG Cunzhen^{1,*}, GUAN Dong¹, LIU Peng³

1. Department of Environmental Engineering, Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing 102617, China; 2. Beijing Water Science and Technology Institute, Beijing 100048, China; 3. Huairou District Bureau of Water Resources of Beijing Municipality, Beijing 101400, China

*Corresponding author, E-mail: liangcunzhen@bipt.edu.cn

Abstract The persistent and mobile organic contaminants (PMOCs) in aquatic environments degrade very slowly and present a great ability to spread through the water cycle. Due to the lack of both enrichment and determination methods for PMOCs analysis in water samples, only a few reliable monitoring data as regards the real levels of these compounds. The analytical methods were developed to determine 17 PMOCs in the surface and ground water with solid-phase extraction (SPE) pretreatment and liquid chromatography-tandem mass spectrometry (HPLC-MS/MS). Water samples were concentrated by SPE with the HLB cartridge, and gradient elution was performed using methanol and 10 mmol·L⁻¹ ammonium acetate as the mobile phases. The limits of detection (LODs) and quantitation (LOQs) for the 17 PMOCs ranged from 0.04~0.35 ng·L⁻¹ and 0.13~1.16 ng·L⁻¹, respectively. The average recoveries of the 17 PMOCs ranged from 65.01%~98.65%. Water samples were collected and detected from Chaobai River (Beijing), Beijiang River (Guangdong) and Hutuo River (Hebei). The average concentrations of ΣPMOCs were respectively 604.69, 740.45 and 505.11 ng·L⁻¹. The concentrations of acesulfame, amantadine and caprolactam in the Chaobai River were relatively high, as high as 261.75, 143.84 and 153.71 ng·L⁻¹. The concentrations of acesulfame, tris(1-chloro-2-propyl) phosphate and caprolactam in the Chaobai River were relatively high, as high as 433.14, 444.46, 108.76 ng·L⁻¹. The concentrations of amantadine, caprolactam and tris(1-chloro-2-propyl) phosphate in the Hutuo River were relatively high, as high as 218.10, 101.14 and 222.60 ng·L⁻¹. This study can provide a reference for the detection assessment of PMOCs in surface water and groundwater.

Keywords persistent and mobile organic contaminants; ultra-performance liquid chromatography tandem mass spectrometry; solid phase extraction; surface water; groundwater