

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2018032703

陆永权, 朱青青, 吕敏, 等. 对羟基苯甲酸酯在我国典型河口潮间带沉积物中的含量水平与分布特征[J]. 环境化学, 2019, 38(2): 404-411.
 LU Yongquan, ZHU Qingqing, LYU Min, et al. Levels and distributions of parabens in sediments from typical tidal estuarine zones in China[J]. Environmental Chemistry, 2019, 38(2): 404-411.

对羟基苯甲酸酯在我国典型河口潮间带沉积物中的含量水平与分布特征*

陆永权^{1,2} 朱青青² 吕敏³ 刘东艳⁴ 陈令新³
 解庆林¹ 陈南春¹ 廖春阳^{2**}

(1. 桂林理工大学环境科学与工程学院, 桂林, 541004;

2. 中国科学院生态环境研究中心, 环境化学与生态毒理学国家重点实验室, 北京, 100085;

3. 中国科学院烟台海岸带研究所, 海岸带环境过程与生态修复重点实验室, 烟台, 264003;

4. 华东师范大学, 河口海岸学国家重点实验室, 上海, 200062)

摘要 为了解对羟基苯甲酸酯(Parabens)在我国典型河口潮间带沉积物中的含量水平与分布特征, 应用 HPLC-MS/MS 对采自国内典型河口潮间带沉积物样品中 6 种 Parabens 污染物(MeP、EtP、PrP、BuP、BzP 和 HepP)的含量进行测定. 测定结果显示, 沉积物中 Parabens 总含量(Σ parabens; 6 种 Parabens 单体含量总和)介于 2.20—24.5 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 之间, 几何平均含量为 8.11 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$, 略高于美国(4.93 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)、日本(5.78 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)和韩国(6.46 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)等地所报道的结果. 在 6 种 Parabens 单体中, MeP 为主要的单体(检出率: 100%, 贡献率: 79.9%), 其次是 PrP (91%, 17.7%); 而 BuP 和 HepP 在所有测定的沉积物样品中均未检出. 九龙江潮间带沉积物中 Σ parabens 的含量水平最高, 其几何平均含量为 14.6 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$; 而北戴河潮间带沉积物中 Σ parabens 的含量水平最低, 其几何平均含量为 4.34 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$. 主成分分析结果表明各潮间带沉积物样品中 Parabens 的来源非常相似.

关键词 对羟基苯甲酸酯, 潮间带, 沉积物, 含量, 分布特征.

Levels and distributions of parabens in sediments from typical tidal estuarine zones in China

LU Yongquan^{1,2} ZHU Qingqing² LYU Min³ LIU Dongyan⁴ CHEN Lingxin³
 XIE Qinglin¹ CHEN Nanchun¹ LIAO Chunyang^{2**}

(1. College of Environmental Science and Engineering, Guilin University of Technology, Guilin, 541004, China;

2. State Key Laboratory of Environmental Chemistry and Ecotoxicology, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100085, China; 3. Key Laboratory of Coastal Zone Environmental Processes, Yantai Institute of Coastal Zone Research, Chinese Academy of Sciences, Yantai, 264003, China;

4. State Key Laboratory of Estuarine and Coastal Research, East China Normal University, Shanghai, 200062, China)

2018 年 3 月 27 日收稿(Received: March 27, 2018).

* 国家自然科学基金(21522706, 41601525), 科技基础性工作专项(2014FY210600), 山东省自然科学基金博士基金(ZR2016DB07)和中央组织部“青年千人计划”资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China (21522706, 41601525), the Ministry of Science and Technology Project Foundation (2014FY210600), the Natural Science Foundation of Shandong Province (ZR2016DB07) and the Thousand Young Talents Program of China.

** 通讯联系人, Tel: 010-62916113, E-mail: cyliao@rcees.ac.cn

Corresponding author, Tel: 010-62916113, E-mail: cyliao@rcees.ac.cn

Abstract: In order to investigate the levels and distributions of parabens in the sediments from typical tidal estuarine zones in China, six paraben analogues, methyl-(MeP), ethyl-(EtP), propyl-(PrP), butyl-(BuP), benzyl-(BzP) and heptyl parabens (HepP) were determined by high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (HPLC-MS/MS). The results showed that the total concentration (sum of six parabens: Σ parabens) of parabens in the sediment samples ranged from 2.20 to 24.5 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$, with a geometric mean value of 8.11 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$. That was slightly higher than those reported from the United States (4.93 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$), Japan (5.78 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$) and South Korea (6.46 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$). MeP was the predominant compound among the six paraben analogues (detection rate: 100%, percent contribution: 79.9%), followed by PrP (91%, 17.7%). Nevertheless, BuP and HepP were not found in any sediment samples. The total concentration of parabens in the sediments from Jiulong Estuary was the highest (geometric mean Σ parabens: 14.6 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$), while that from Beidai River Estuary was the lowest (4.34 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$). Principal component analysis suggests the similar source of parabens in the sediment samples from tidal estuarine zones in China.

Keywords: parabens, tidal estuarine zones, sediment, concentration, profiles.

对羟基苯甲酸酯(alkyl esters of *p*-hydroxybenzoic acid, parabens)又称尼泊金酯,其组分包括:对羟基苯甲酸甲酯(methyl paraben, MeP)、对羟基苯甲酸乙酯(ethyl paraben, EtP)、对羟基苯甲酸丙酯(propyl paraben, PrP)、对羟基苯甲酸丁酯(butyl paraben, BuP)、对羟基苯甲酸苄酯(benzyl paraben, BzP)和对羟基苯甲酸庚酯(heptyl paraben, HepP)等,由于 Parabens 具有成本低、无气味、用量少等特点而被人们广泛用作食品、化妆品和药品的防腐剂^[1]。然而,近年来的研究结果发现,Parabens 对人和动物体具有潜在的健康风险。已有动物体内和体外实验研究表明,Parabens 具有雌激素效应^[2-5]。据文献报道,Parabens 与大鼠体内荷尔蒙分泌降低以及精子数量的减少有关^[2,6-7]。因此,Parabens 的危害性已受到人们的广泛关注。

在以往的文献报道中,科研人员对 Parabens 在不同环境介质中的赋存状况展开了许多研究工作。一项对采自美国、日本和韩国的 172 份沉积物样品中 6 种 Parabens (MeP、EtP、PrP、BuP、BzP 和 HepP) 进行分析的研究结果显示,沉积物中 Σ parabens 的平均含量为 5.48 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ^[2]。Peng 等对中国珠江流域沉积物中几种 Parabens 含量进行测定,结果显示,MeP、EtP 和 PrP 的平均含量分别为 3.0、0.4、0.4 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ^[8]。Karthikraj 等对印度 5 座污水处理厂污水中的 6 种 Parabens (MeP、EtP、PrP、BuP、BzP 和 HepP) 含量进行测定发现,6 种 Parabens 进水含量范围在 131—920 $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间,而出水含量范围在 16—67 $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间^[9]。Li 等研究北京城市地表水中 Parabens 的含量,发现 MeP、EtP、PrP、BuP、BzP 和 HepP 的平均含量分别为 22.4、7.68、19.0、0.98、0.05、0.02 $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[10]。尽管 Parabens 已在不同的环境介质中被检测到,但就整体而言,目前国内关于 Parabens 在沉积物中的研究比较缺乏。

潮间带是陆地与海洋相互连接的地带,其环境质量关系到沿海地区食品安全、生态安全和人类健康。然而,目前我国关于 Parabens 在潮间带沉积物中污染状况的研究报道较少。鉴于此,本研究拟对从国内沿海 14 个典型潮间带(辽河口、北戴河、天津汉沽、黄河口三角洲、烟台四十里湾、青岛大沽河口、江苏盐城、崇明东滩长江口、慈溪杭州湾、闽江口、九龙江、珠江口、英罗湾和东寨港)采集到的表层沉积物样品中 6 种 Parabens 单体(MeP、EtP、PrP、BuP、BzP 和 HepP)的含量进行测定,以期了解该区域 Parabens 在沉积物中的含量水平与分布特征,以及为今后对此类物质的研究及防治提供一些参考依据。

1 材料与方法(Materials and methods)

1.1 仪器与试剂

高效液相色谱质谱联用仪(HPLC1290-MS/MS6460,美国 Agilent 公司);超声波清洗器(SK8210HP,上海科导超声仪器有限公司);电子天平(ML204T/02,梅特勒-托利多仪器有限公司);超纯水处理装置

(ADVANTAGE A10,美国 Millipore 公司);冷冻离心机(Eppendorf Centrifuge 5810,德国);数显型往复振荡摇床(HS-501,德国);氮吹仪(EFCG-11880,美国);固相萃取装置(ENVITM-24,美国 Supelco 公司);MCX 固相萃取小柱($60\text{ mg}\cdot(3\text{ cm}^3)^{-1}$,美国).

甲醇为色谱纯,购自德国默克公司;甲酸(95%)购自美国 Sigma-Aldrich 公司;实验用水由超纯水处理装置制备;MeP、EtP、PrP、BuP、BzP 和 HepP 标准品购自美国 AccuStandard 公司;PrP-d₄和 BzP-d₄氘代标准品购自加拿大 CDN 同位素公司(魁北克,加拿大);用甲醇分别将 MeP、EtP、PrP、BuP、BzP、HepP、PrP-d₄和 BzP-d₄标准品配制浓度为 $1000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的标准储备溶液,置于 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下储存.使用前用甲醇将标准储备溶液稀释成适合浓度的标准工作溶液.

1.2 样品采集与预处理

2015 年 7—9 月,从沿海 14 个典型河口潮间带(表 1)分别采集表层(0—5 cm)沉积物样品,样品采集依托科技部基础调查专项,站位设计已经过专家论证.样品采集后装入自封袋中避光低温保存运回实验室,经冷冻干燥处理,研磨后过 100 目筛,储存于 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下.本文中每个潮间带的样品从每个潮间带所采集的总样品中随机抽取.其中辽河口 12 份、北戴河 10 份、天津汉沽 11 份、黄河口三角洲 6 份、烟台四十里湾 1 份、青岛大沽河口 3 份、江苏盐城 12 份、崇明东滩长江口 12 份、慈溪杭州湾 12 份、闽江口 11 份、九龙江 14 份、珠江口 13 份、英罗湾 5 份、东寨港 9 份,共计 131 份.

表 1 我国典型河口潮间带采样点分布

Table 1 The sampling sites of typical estuarine zones in China

潮间带 Estuarine zones	经度 Longitude	纬度 Latitude	潮间带 Estuarine zones	经度 Longitude	纬度 Latitude
辽河口	122°08'29.32"	40°35'37.18"	崇明东滩长江口	121°56'23.66"	31°27'34.05"
北戴河	119°32'15.98"	39°53'30.03"	慈溪杭州湾	121°24'27.5"	30°19'1.3"
天津汉沽	117°57'27.16"	39°12'54.94"	闽江口	119°37'49.1"	26°01'57.9"
黄河口三角洲	118°55'58.99"	37°23'55.71"	九龙江	117°56'45.16"	24°24'17.45"
烟台四十里湾	121°30'08.82"	37°27'16.98"	珠江口	113°38'40.9"	22°23'57.4"
青岛大沽河口	121°27'17.73"	37°28'57.87"	英罗湾	109°45'23"	21°29'01"
江苏盐城	120°45'55.290"	33°17'37.618"	东寨港	110°36'22.00"	20°00'06.27"

1.3 样品前处理

参照文献[2]的方法进行样品处理,具体步骤如下:称取 0.3—0.5 g 表层沉积物样品置于 15 mL 聚丙烯锥形管中,加入 5 mL 甲醇和水的混合溶液(5:3, V:V)作为提取液,同时分别加入 40 ng PrP-d₄和 40 ng BzP-d₄用于内标回收率校正(MeP、EtP 和 PrP 用 PrP-d₄校正;BuP、BzP 和 HepP 用 BzP-d₄校正).在摇床上振荡 1 h,接着以 $4000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的转速离心 5 min,将上层清液转移至另一支聚丙烯锥形管中;残留物再用 3 mL 上述提取液重复提取 1 遍,合并两次所提取的上清液并氮吹浓缩至 4 mL 或以下,再用 0.2%的甲酸水溶液稀释至 10 mL. 分别用 5 mL 甲醇和 5 mL 超纯水活化已固定在 SPE 装置上的 MCX 固相萃取小柱,然后,将已稀释至 10 mL 的提取液上样,再分别用 15 mL 浓度为 25%的甲醇水溶液和 5 mL 超纯水淋洗,最后用 5 mL 甲醇洗脱目标化合物,收集洗脱液,氮吹浓缩至 0.5 mL 待测.

1.4 液相色谱条件

色谱柱型号为 Zorbax SB-Aq 柱($2.1\text{ mm}\times150\text{ mm},3.5\text{ }\mu\text{m}$),柱温为 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$,流动相为甲醇和超纯水,流速为 $0.3\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,进样量为 $10\text{ }\mu\text{L}$. 采用梯度洗脱,梯度洗脱程序见表 2.

表 2 HPLC 梯度洗脱程序

Table 2 Gradient elution program of HPLC

时间 Time/min	流速 Flow rate/($\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$)	甲醇 Methanol/%	水 Water/%
0	0.3	10	90
7	0.3	99	1
11	0.3	99	1
13	0.3	15	85
15	0.3	10	90

1.5 质谱条件

干燥气流速:5 L·min⁻¹,干燥气温度:300 ℃,毛细管电压:3500 V,采用多反应监测(MRM)模式,6种目标物及两种内标物的MRM离子对参数见表3.

表 3 六种目标物及两种内标物的MRM参数

Table 3 MRM transitions for the 6 parabens and 2 surrogates				
化合物 Compounds	保留时间 Retention time/min	离子化模式 Ionization mode	母离子 Precursor ion (m/z)	子离子 Product ion (m/z)
MeP	5.72	负	151	92
EtP	6.15	负	165	92
PrP	6.57	负	179	92
BuP	6.93	负	193	92
BzP	6.88	负	227	92
HepP	7.70	负	235	92
PrP-d ₄	6.55	负	183.2	96
BzP-d ₄	6.87	负	231	140

1.6 质量保证与质量控制

参照相关文献使用的QA/QC方法^[2,11],即在样品前处理过程中设置空白、空白加标、基质加标样品进行质量保证和质量控制.在空白样品中检测到MeP和PrP两种目标物,它们的平均含量分别为0.36 ng·g⁻¹和0.14 ng·g⁻¹,本文所报道的样品含量均已扣除空白值.所有表层沉积物样品中两种内标物PrP-d₄和BzP-d₄的平均回收率分别为65%±21%和61%±24%,本文所报道的样品含量均已经过内标回收率校正.6种目标物空白加标回收率介于72%(HepP)—123%(BuP)之间,基质加标回收率在63%(HepP)—157%(MeP)之间.MeP、EtP、PrP、BuP、BzP和HepP的定量限(LOQ)分别为0.22、0.08、0.22、0.11、0.06、0.06 ng·g⁻¹.

2 结果与讨论(Results and discussion)

2.1 潮间带沉积物中Parabens的含量水平

在测定的所有潮间带沉积物样品中(表4),MeP和PrP在各个潮间带中均有检出,其中,MeP在各个潮间带中的检出率均为100%,PrP的检出率范围在33%—100%之间.EtP在9个潮间带中检测到,其在9个潮间带中的检出率范围在7.1%—50%.BzP仅在慈溪杭州湾和珠江口潮间带沉积物中有检出,它们的检出率分别为8.3%和15.4%.而BuP和HepP在所有的潮间带沉积物中均未检出.

表 4 各潮间带沉积物中的Parabens含量(ng·g⁻¹干重)

Table 4 Concentrations of parabens (ng·g ⁻¹ dw) in the sediments collected from typical tidal estuarine zones in China								
		MeP	EtP	PrP	BuP	BzP	HepP	Σ Parabens
辽河口	GM	5.01	0.04	2.63	0.06	0.03	0.03	7.90
	范围	2.06—9.09	nd	1.19—4.75	nd	nd	nd	4.64—13.9
	检出率	100%	0%	100%	0%	0%	0%	100%
北戴河	GM	2.44	0.04	1.41	0.06	0.03	0.03	4.34
	范围	1.40—4.06	nd	nd—2.73	nd	nd	nd	2.95—6.12
	检出率	100%	0%	90%	0%	0%	0%	100%
天津汉沽	GM	8.29	0.04	1.33	0.06	0.03	0.03	10.15
	范围	5.76—13.4	nd	0.57—4.34	nd	nd	nd	7.11—14.1
	检出率	100%	0%	100%	0%	0%	0%	100%
黄河口三角洲	GM	7.25	0.12	0.74	0.06	0.03	0.03	8.53
	范围	5.23—9.55	nd—1.09	nd—1.43	nd	nd	nd	5.23—10.5
	检出率	100%	50%	83.3%	0%	0%	0%	100%

续表4

		MeP	EtP	PrP	BuP	BzP	HepP	Σ Parabens
烟台四十里湾	GM	9.14	0.04	1.57	0.06	0.03	0.03	10.9
	范围	9.14	nd	1.57	nd	nd	nd	10.7
	检出率	100%	0%	100%	0%	0%	0%	100%
青岛大沽河口	GM	4.49	0.15	0.29	0.06	0.03	0.03	5.87
	范围	4.00—4.81	nd—1.97	nd—1.93	nd	nd	nd	4.70—7.90
	检出率	100%	33.3%	33.3%	0%	0%	0%	100%
江苏盐城	GM	4.54	0.10	1.69	0.06	0.03	0.03	7.05
	范围	2.87—9.05	nd—1.97	0.54—3.44	nd	nd	nd	4.18—10.6
	检出率	100%	25.0%	100%	0%	0%	0%	100%
崇明东滩长江口	GM	6.00	0.09	0.83	0.06	0.03	0.03	7.64
	范围	2.10—21.2	nd—1.11	nd—1.37	nd	nd	nd	3.93—21.2
	检出率	100%	25.0%	91.7%	0%	0%	0%	100%
慈溪杭州湾	GM	4.51	0.09	1.32	0.06	0.03	0.03	6.26
	范围	2.91—6.04	nd—1.20	0.60—2.40	nd	nd—0.18	nd	3.63—9.60
	检出率	100%	25.0%	100%	0%	8.3%	0%	100%
闽江口	GM	7.64	0.06	1.06	0.06	0.03	0.03	9.74
	范围	2.28—23.3	nd—1.18	nd—2.00	nd	nd	nd	3.46—24.5
	检出率	100%	18.2%	90.9%	0%	0%	0%	100%
九龙江	GM	13.6	0.04	0.53	0.06	0.03	0.03	14.6
	范围	10.3—17.3	nd—0.16	nd—2.51	nd	nd	nd	10.8—18.5
	检出率	100%	7.1%	78.6%	0%	0%	0%	100%
珠江口	GM	5.59	0.07	1.45	0.06	0.04	0.03	8.49
	范围	1.23—14.7	nd—5.23	nd—4.17	nd	nd—0.13	nd	2.20—16.7
	检出率	100%	15.4%	92.3%	0%	15.4%	0%	100%
英罗湾	GM	6.17	0.04	1.25	0.06	0.03	0.03	8.23
	范围	4.76—9.16	nd	nd—5.98	nd	nd	nd	5.41—13.7
	检出率	100%	0%	80%	0%	0%	0%	100%
东寨港	GM	5.45	0.14	0.91	0.06	0.03	0.03	7.32
	范围	4.23—10.1	nd—2.22	nd—2.23	nd	nd	nd	5.00—11.6
	检出率	100%	33.3%	88.9%	0%	0%	0%	100%
全部样品	GM	5.94	0.07	1.14	0.06	0.03	0.03	8.11
	范围	1.23—23.3	nd—5.23	nd—5.98	nd	nd—0.18	nd	2.20—24.5
	检出率	100%	16%	91%	0%	2%	0%	100%

注：表中 nd 表示未检出；Σ Parabens 表示 6 种 parabens 单体含量总和；GM 指几何平均值，低于 LOQ 的各类单体对应含量均按 LOQ/2 计算。Note: nd = not detected. Σ parabens was the sum concentrations of six parabens. GM = geometric mean. The values below the LOQ were assigned a value equal to LOQ divided by (LOQ/2) for data analysis.

在各个潮间带沉积物样品中,Parabens 总含量(6 种 Paraben 单体含量之和;Σ Parabens)介于 2.20—24.5 ng·g⁻¹之间,几何平均含量为 8.11 ng·g⁻¹. 结合表 4 和图 1 可知,九龙江潮间带沉积物中 Parabens 的含量水平最高,其Σ Parabens 平均含量为 14.6 ng·g⁻¹,其次是烟台四十里湾(10.9 ng·g⁻¹)和天津汉沽(10.2 ng·g⁻¹)潮间带沉积物中 Parabens 的含量;而北戴河(4.34 ng·g⁻¹)、青岛大沽河口(5.87 ng·g⁻¹)和慈溪杭州湾(6.26 ng·g⁻¹)潮间带沉积物中 Parabens 的含量水平相比其它潮间带沉积物中 Parabens 的含量水平要低.

由于 BuP、BzP 和 HepP 的检出率较低,本研究选择样品中检出率较高的单体(MeP、EtP 和 PrP)作为特征变量,运用 SPSS 20.0 统计分析软件对其进行主成分分析(图 2),以分析各潮间带沉积物样品中 Parabens 污染特征的差异性. 图 2(a)表示 MeP、EtP 和 PrP 等 3 种单体的数据分析结果,PC1 和 PC2 分别占 50.5%和 42.2%的总变量,其累计贡献方差为 92.7%. 主成分 PC1 主要以 EtP(负值)和 PrP(正值)为特征单体,PC2 的特征单体为 MeP(正值). 这些特征为研究 Parabens 的污染来源提供数据参考.

图 2(b) 表示 14 个潮间带采样位点的数据分析结果,PC1 的方差贡献是 97%,而 PC2 的方差贡献仅占 2.9%. 这些采样点的样品聚类,说明它们的污染来源非常相似.

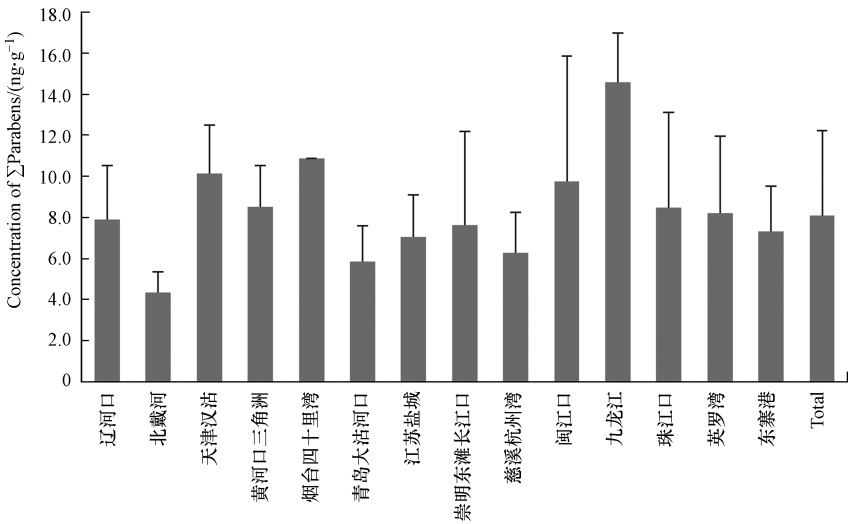


图 1 各潮间带沉积物中 ΣParabens 的含量
Fig.1 Concentrations of ΣParabens in tidal estuarine zones

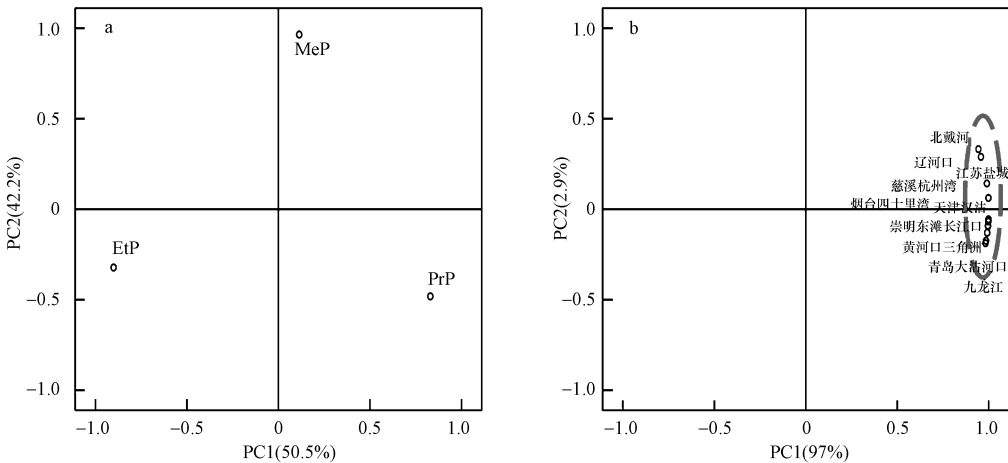


图 2 各潮间带沉积物中 Parabens 的主成分分析结果
Fig.2 Principal component analysis of Parabens in the sediments from tidal estuarine zones

2.2 潮间带沉积物中 Parabens 的组成特征分析

沉积物样品中 Parabens 的组成特征如图 3 所示. 结合表 4 和图 3 可知,MeP 为各潮间带主要的污染物,含量介于 1.23—23.3 ng·g⁻¹之间,几何平均含量为 5.94 ng·g⁻¹;各潮间带 MeP 贡献率介于 59.8%—94.0%之间,平均贡献率为 79.9%. 其次为 PrP, 含量介于 nd—5.98 ng·g⁻¹之间,几何平均含量为 1.14 ng·g⁻¹;各潮间带 PrP 贡献率介于 5.9%—40.2%之间,平均贡献率为 17.7%. EtP 含量范围在 nd—5.23 ng·g⁻¹之间,平均含量为 0.07 ng·g⁻¹;各潮间带 EtP 贡献率介于 0—11.3%之间,平均贡献率为 2.35%. 在所有测定的沉积物样品中只有 3 份样品中检测到 BzP,贡献率为 0.04%,而 BuP 和 HepP 在所有沉积物样品中均未检出.

2.3 不同国家或地区沉积物中 Parabens 的含量比较

结合国内外关于 Parabens 在沉积物中污染状况的研究结果,MeP 均为沉积物中主要的目标污染物. 从各种单体来看,沉积物中 Parabens 单体含量在不同地区具有一定的差异性(图 4). 在本研究中,我国 14 个潮间带沉积物中的 MeP 含量 (5.94 ng·g⁻¹) 与美国 (4.04 ng·g⁻¹)、日本 (5.04 ng·g⁻¹)、韩国

($4.66\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)、中国长江流域($5.10\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)、蓬特韦德拉($6.35\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)沉积物中的 MeP 含量^[2,12-13]相当,高于马德里沉积物中的 MeP 含量($0.84\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)^[13],低于巴伦西亚($11.5\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)和图里亚河流域($152\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)沉积物中的 MeP 含量^[14-15]. EtP 含量($0.07\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)与美国($0.089\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)、日本($0.072\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)、中国长江流域($0.16\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)沉积物中的 EtP 含量^[2,12]相当,低于韩国($0.535\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)、蓬特韦德拉($5.10\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)、巴伦西亚($0.90\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)和图里亚河流域($23\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)沉积物中的 EtP 含量^[2,13-15]. PrP 含量($1.14\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)高于美国($0.339\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)、日本($0.079\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)、韩国($0.35\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)和巴伦西亚($0.67\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)沉积物中的 PrP 含量^[2,14],低于蓬特韦德拉($4.03\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)和图里亚河流域($9.00\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)沉积物中的 PrP 含量^[13,15]. 这反映了 Parabens 各种单体含量水平在国内外不同地区存在一定的差异性,可能与当地居民对食品、药品和化妆品的不同消费习惯有关.

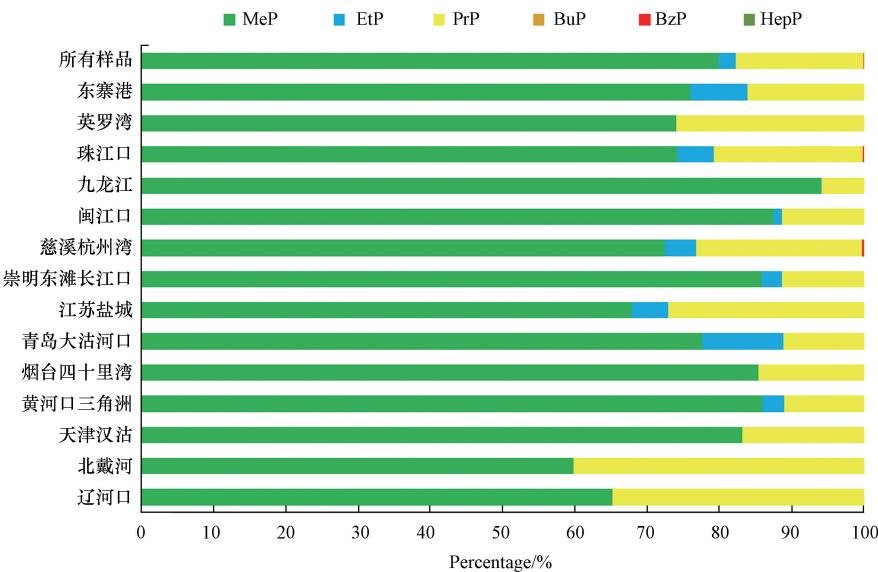


图3 沉积物中 Parabens 的组成特征

Fig.3 Composition profiles of the Parabens in the sediments

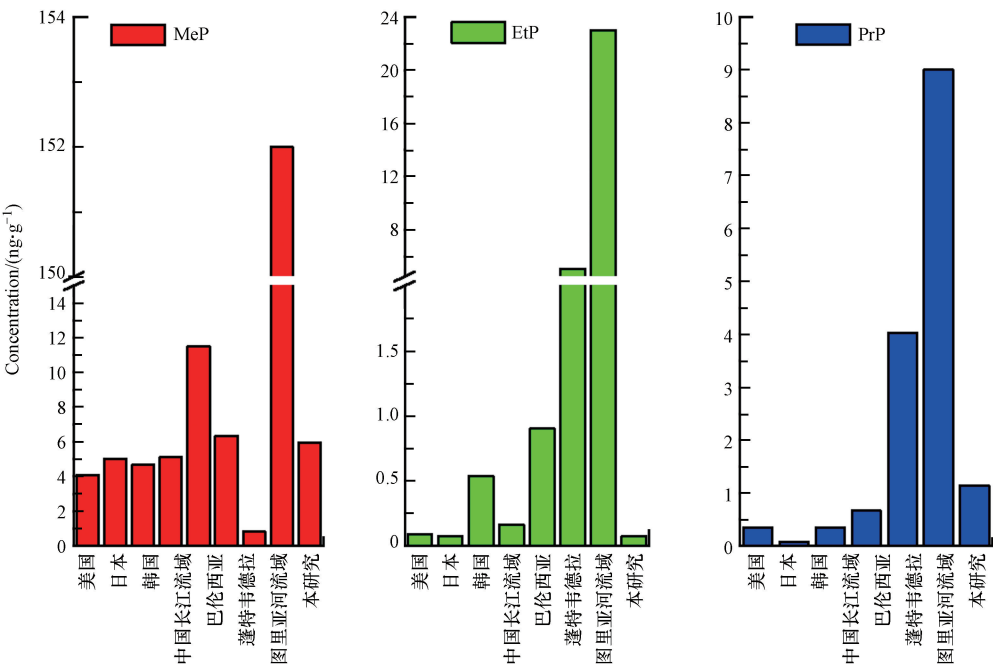


图4 不同地区沉积物中 Parabens 的平均含量

Fig.4 Average concentrations of select paraben analogues reported for sediment from several locations around the world and those found in this study

3 结论 (Conclusion)

在我国 14 个典型河口潮间带表层沉积物样品中, Σ Parabens 含量范围介于 2.20—24.5 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 之间. MeP 为主要的单体(检出率:100%,贡献率:79.9%),其次是 PrP (91%,17.7%),而 BuP 和 HepP 在所有沉积物样品中均未检出. 九龙江潮间带 Parabens 的含量最高(Σ Parabens 平均含量为 14.6 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$);而北戴河潮间带 Parabens 的含量最低(Σ Parabens 平均含量为 4.34 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$). Parabens 各种单体含量水平在不同地区也表现出一定的差异性,可能与当地居民对食品、药品和化妆品的不同消费习惯有关. 鉴于目前对沉积物中 Parabens 污染状况研究的现状,未来有必要进一步深入研究沉积物中 Parabens 的环境归趋及其迁移转化机制.

参考文献 (References)

- [1] 林忠洋, 马万里, 齐迹, 等. 对羟基苯甲酸酯类防腐剂的人体暴露[J]. 化学进展, 2015, 27(5): 614-622.
LIN Z Y, MA W L, QI J, et al. Human exposure to parabens[J]. Progress in Chemistry, 2015, 27(5): 614-622 (in Chinese).
- [2] LIAO C Y, LEE S G, MOON H B, et al. Parabens in sediment and sewage sludge from the United States, Japan, and Korea: Spatial distribution and temporal trends [J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47:10895-10902.
- [3] DARBRE P D, BYFORD J R, SHAW L E, et al. Oestrogenic activity of isobutylparaben *in vitro* and *in vivo* [J]. Journal of Applied Toxicology, 2002, 22(4): 219-226.
- [4] LEMINI C, JAIMEZ R, ÁVILA M E, et al. *In vivo* and *in vitro* estrogen bioactivities of alkyl parabens [J]. Toxicology and Industrial Health, 2003, 19(2-6): 69-79.
- [5] 王亮, 毛茜慧, 袁守军, 等. 气相色谱-质谱联用法同时测定污水中对羟基苯甲酸酯和甾体雌激素[J]. 环境化学, 2016, 35(1): 49-56.
WANG L, MAO Q H, YUAN S J, et al. Simultaneous determination of parabens and steroid estrogens in sewage water using gas chromatography-mass spectrometry[J]. Environmental Chemistry, 2016, 35(1): 49-56 (in Chinese).
- [6] OISHI S. Effects of butyl paraben on the male reproductive system in mice [J]. Archives of Toxicology, 2002, 76(7): 423-429.
- [7] KANG K S, CHE J H, RYU D Y, et al. Decreased sperm number and motile activity on the F1 offspring maternally exposed to butyl *p*-hydroxybenzoic acid (butyl paraben) [J]. Journal of Veterinary Medical Science, 2002, 64(3): 227-235.
- [8] PENG X Z, XIONG S S, OU W H, et al. Persistence, temporal and spatial profiles of ultraviolet absorbents and phenolic personal care products in riverine and estuarine sediment of the Pearl River catchment, China [J]. Journal of Hazardous Materials, 2017, 323: 139-146.
- [9] KARTHIKRAJ R, VASU A K, BALAKRISHNA K, et al. Occurrence and fate of parabens and their metabolites in five sewage treatment plants in India [J]. Science of the Total Environment, 2017, 593-594: 592-598.
- [10] LI W H, GAO L H, SHI Y L, et al. Spatial distribution, temporal variation and risks of parabens and their chlorinated derivatives in urban surface water in Beijing, China [J]. Science of the Total Environment, 2016, 539: 262-270.
- [11] LIAO C Y, CHEN L X, KANNAN K. Occurrence of parabens in foodstuffs from China and its implications for human dietary exposure [J]. Environment International, 2013, 57: 68-74.
- [12] LIU W R, ZHAO J L, LIU Y B, et al. Biocides in the Yangtze River of China: Spatiotemporal distribution, mass load and risk assessment [J]. Environmental Pollution, 2015, 200: 53-63.
- [13] NUNEZ L, TADEO J L, GARCIA-VALCARCEL A I, et al. Determination of parabens in environmental solid samples by ultrasonic-assisted extraction and liquid chromatography with triple quadrupole mass spectrometry [J]. Journal of Chromatography A, 2008, 1214: 178-182.
- [14] NUNEZ L, TURIEL E, MARTIN-ESTEBAN A, et al. Molecularly imprinted polymer for the extraction of parabens from environmental solid samples prior to their determination by high performance liquid chromatography-ultraviolet detection [J]. Talanta, 2010, 80: 1782-1788.
- [15] CARMONA E, ANDREU V, PICO Y. Occurrence of acidic pharmaceuticals and personal care products in Turia River Basin: from waste to drinking water [J]. Science of the Total Environment, 2014, 484: 53-63.