

DOI: 10.7524/AJE.1673-5897.20181012001

石运刚, 蔡凤珊, 陈静华, 等. 基于高通量分析的长江干流重庆段重点关注污染物筛选[J]. 生态毒理学报, 2019, 14(2): 129-139

Shi Y G, Cai F S, Chen J H, et al. Identifying priority pollutants in the Yangtze River in Chongqing City using high throughput screening approach [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2019, 14(2): 129-139 (in Chinese)

## 基于高通量分析的长江干流重庆段重点关注污染物筛选

石运刚<sup>1</sup>, 蔡凤珊<sup>2</sup>, 陈静华<sup>2</sup>, 卓丽<sup>1</sup>, 严骁<sup>2</sup>, 庄僖<sup>2</sup>, 郑晶<sup>2</sup>, 刘嘉烈<sup>1</sup>, 贾燕<sup>2,\*</sup>

1. 重庆市固体废物管理中心, 重庆 400020

2. 国家环境保护环境污染健康风险评估重点实验室, 环境保护部华南环境科学研究所, 广州 510655

收稿日期: 2018-10-12 录用日期: 2019-01-02

**摘要:** 应用高通量分析方法对长江干流重庆段 11 个断面水体中的潜在污染物进行了分析, 共筛选到 230 种污染物。结合重庆市化学品生产使用统计结果, 应用综合评分法对潜在污染物进行了评分和排序, 筛选出 33 种流域重点关注污染物, 包括农药、工业用品(邻苯二甲酸酯类、酚类雌激素、有机溶剂)及个人护理品(抗氧化剂、合成麝香、紫外吸收剂)等。结果表明, 基于高通量分析方法和综合评分法可成功识别和筛选流域内重点关注污染物, 为流域管理提供科学依据。

**关键词:** 长江流域; 筛选; 高通量分析方法; 综合评分法

文章编号: 1673-5897(2019)2-129-11 中图分类号: X171.5 文献标识码: A

## Identifying Priority Pollutants in the Yangtze River in Chongqing City Using High Throughput Screening Approach

Shi Yungang<sup>1</sup>, Cai Fengshan<sup>2</sup>, Chen Jinghua<sup>2</sup>, Zhuo Li<sup>1</sup>, Yan Xiao<sup>2</sup>, Zhuang Xi<sup>2</sup>, Zheng Jing<sup>2</sup>, Liu Jialie<sup>1</sup>, Jia Yan<sup>2,\*</sup>

1. Chongqing Solid Waste Management Center, Chongqing 400020, China

2. State Environmental Protection Key Laboratory of Environmental Pollution Health Risk Assessment, South China Institute of Environmental Sciences, Ministry of Environmental Protection, Guangzhou 510655, China

Received 12 October 2018 accepted 2 January 2019

**Abstract:** A high throughput screening method was applied for screening pollutants in 11 surface water from the Yangtze River in Chongqing City, and a total of 230 pollutants were identified. Composite scoring method, combined with the statistics of their production and use in Chongqing were used to score and rank the priority chemicals. The results showed that 33 compounds were selected as priorities in the Yangtze River of Chongqing section, which included pesticides, industry chemicals and personal care products. This study proved that the developed high throughput analytical method and composite scoring method are able to identify and screen the priority pollutants in the environment at the watershed scale, and provided scientific basis for watershed management.

**Keywords:** Yangtze River; high throughput analytical method; composite scoring method

基金项目: 重庆市环境保护局科技项目(No. TRC-2018-002); 长江干流重庆段环境激素类化学品归趋与风险预警技术研究(PM-zx278-201805-120)

作者简介: 石运刚(1978-), 男, 本科, 研究方向为化学品风险防控, E-mail: sygonline@sina.com

\* 通讯作者( Corresponding author ), E-mail: jiayan@scies.org

新型污染物是指溶解在水中却没有被检出或者检出水平显著低于预期结果的化学品,包括阻燃剂、工业添加剂、个人护理品、类固醇和激素、表面活性剂及其代谢产物、全氟化合物等<sup>[1]</sup>。这些物质即使在极微量的浓度下也会对水生和陆生生物带来负面影响<sup>[2-3]</sup>。近年来,在多个国家的土壤和水体中,新型污染物的检出率迅速增加,引起了广泛的关注<sup>[4-5]</sup>。此外,污染物外排经光解、水解、微生物降解、生物富集和转化等作用,转化为各种形式的衍生物,从而对环境造成潜在的影响<sup>[4,6-7]</sup>。因此,常规的水质监测已不能满足水质评价的需求,需进一步开展高通量微污染物筛查,确定高风险物质和优控污染物,为环境管理提供依据。

长江是我国第一大河,也是世界第三大河流,从西至东流经我国重庆、湖北、湖南、上海等多个人口密集的行政区域。污染物可能通过农业废水排放和废物处理系统释放到长江流域中<sup>[8]</sup>,已有研究表明长江中下游及河口等区域可检测到内分泌干扰物的污染<sup>[9-11]</sup>。长江干流重庆段作为长江上游及三峡工程重庆库区的主要水源,不仅具有重要的生态地位,还具备饮用水源供水功能。目前关于长江流域新型污染物污染状况的报道较少,研究的新污染物种类也较单一,相比水体常规污染物具备完善的监控管理措施,新型污染物类化学品管控基础相对较薄弱,缺乏较为全面的基础数据,系统的流域风险评估、来源归趋和管控建议均非常缺乏。

当前用于流域潜在污染物的筛查方法有限,且多属于目标分析方法,在识别未知污染物方面存在较大缺陷<sup>[12]</sup>。高通量分析方法主要应用高分辨质谱,通过全扫描对潜在化合物进行筛查,并根据精确质量数进行定性识别,已成功运用在多种基质的污染物筛查<sup>[13-15]</sup>。本研究在构建水体潜在污染物筛查数据库的基础上,采集了长江干流重庆段11个断面的水体样品,采用高通量分析方法筛查流域潜在污染物,并结合重庆市化学品生产使用调查,应用综合评分法对流域重点关注污染物进行筛选,为寻找流域重点关注污染物开展监测和管理提供重要的依据。

## 1 材料与方法 (Materials and methods)

### 1.1 样品的采集和保存

水样采自于长江干流重庆段,以及汇入长江干流的嘉陵江和乌江的共11个采样点,长江干流有7个断面采样点,按水流方向依次为入境断面S1,境内断面S2~S6,出境断面S7,嘉陵江有2个断面采

样点,依次为入境断面S8和汇入长江前断面S9,同样,乌江的2个断面采样点分别为S10和S11。采样点分布如图1所示,采样时间为2018年6月(平水期)。在每个断面的左中右水面下0.5 m处分别采集水体,共采集2 L水体,在棕色玻璃瓶混合均匀后,加入50 mL色谱纯甲醇和400  $\mu\text{L}$   $4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,样品避光冷藏运回实验室,并在48 h内处理。

### 1.2 样品前处理

2 L水体样品过GF/F滤膜(直径142 mm,孔径0.7  $\mu\text{m}$ )后进行固相萃取。HLB小柱分别用10 mL甲醇、10 mL二氯甲烷和10 mL超纯水进行活化。水体样品以5  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 的流速过HLB小柱。用10 mL超纯水冲洗HLB小柱,真空抽干1 h后,用2 mL甲醇洗脱HLB小柱3次,再用2 mL二氯甲烷洗脱3次,合并洗脱液,氮吹吹干,以1 mL甲醇定容,过0.22  $\mu\text{m}$ 有机相滤膜后贮存于棕色小瓶中,-20  $^{\circ}\text{C}$ 保存。上机前取出100  $\mu\text{L}$ 样品吹干后用100  $\mu\text{L}$  50%甲醇溶液重新定容后,使用液相色谱-四级杆飞行时间质谱联用技术(LC-QTOF/MS)检测。另外取出100  $\mu\text{L}$ 样品吹干后加入100  $\mu\text{L}$   $\text{N}_2\text{O}$ -双(三甲基硅烷基)三氟乙酰胺(BSTFA),密封后于60  $^{\circ}\text{C}$ 水浴60 min,样品转移至内套管中,使用气相色谱质谱联用技术(GC-MS)检测。

### 1.3 仪器分析

LC-QTOF/MS方法中,液相色谱为Agilent 1290 LC,质谱检测器为6545QTOF/MS,ESI源,正负离子模式。采用全扫描模式,扫描范围为50~1 000  $\text{m/z}$ ;流动相(正负模式相同)中A:5  $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 乙酸铵+0.05%甲醇水溶液;B:甲醇;流速设置正模式为0.3  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ,负模式为0.4  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ,梯度洗脱程序如下:正模式下A流动相以70%保持8 min后,在16 min内由70%降至50%,再在18 min内降至10%并保持6 min,总分析时间48 min;负模式下A流动相以70%保持4 min后,在8 min内由70%降至50%,再在8 min内降至10%并保持4 min,总分析时间24 min。

GC-MS方法中,气相色谱为Agilent 7890N,质谱检测器为Agilent 5975B,采用EI源模式,载气为氦气,流速为1  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ,进样量1  $\mu\text{L}$ ,不分流进样,EI源70 eV。升温程序:60  $^{\circ}\text{C}$ 保持2 min,以5  $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温到180  $^{\circ}\text{C}$ ,保持5 min,以10  $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温到300  $^{\circ}\text{C}$ ,保持10 min。进样口温度260  $^{\circ}\text{C}$ ,质谱端温度300  $^{\circ}\text{C}$ ,质谱采用全扫描模式,扫描范围50~1 000  $\text{m/z}$ ,NIST数据库采用17版本。

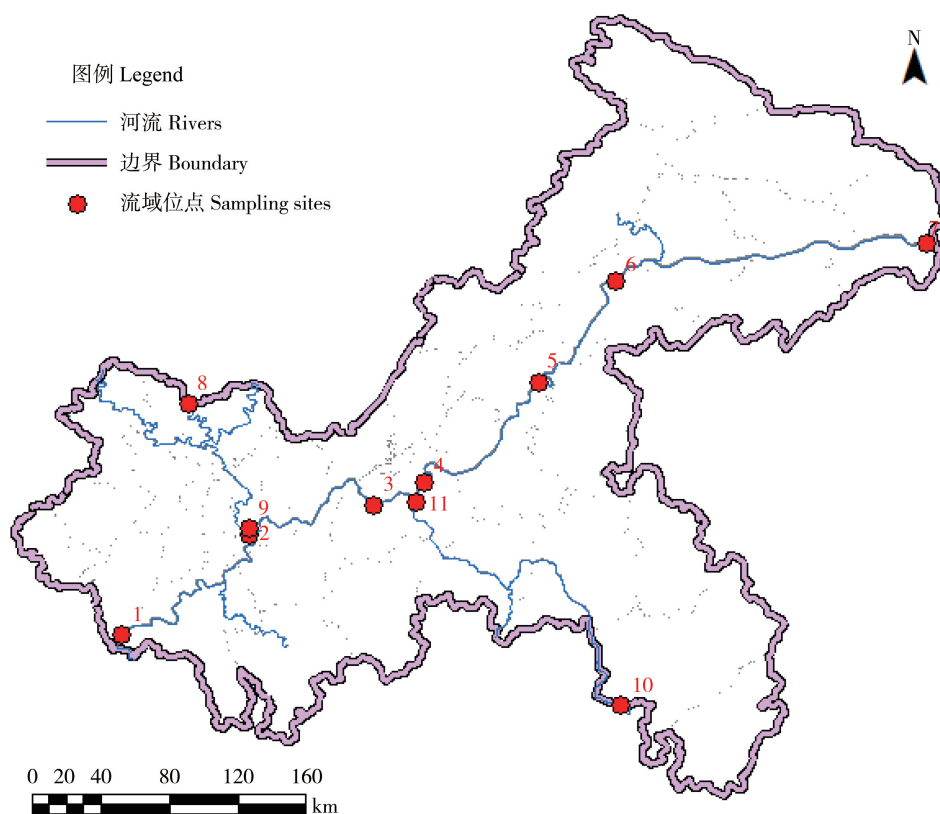


图1 长江干流重庆段水体样品采集点分布图

Fig. 1 A diagram showing the sampling sites in Yangtze River in Chongqing City

## 1.4 污染物的识别

### 1.4.1 污染物数据库

对有标准品和无标准品的化合物分别进行 LC-QTOF/MS 污染物数据库的构建。适合使用 LC-QTOF/MS 进行筛查的 231 种有标准品的化合物,包括 49 种目前在用农药、43 种激素类物质、35 种常见人用药物、4 种合成麝香、14 种紫外线吸收剂、19 种杀生剂、11 种人工甜味剂和造影剂、20 种全氟化合物、12 种磷系阻燃剂、16 种邻苯二甲酸酯、8 种酚类雌激素物质。将标准品进行 LC-QTOF/MS 检测,在 Agilent-PCDL 软件中对这些化合物的信息进行录入,构建有标准品的污染物数据库。

结合中国生态环境部发布的内分泌干扰物名单以及文献资料,获得无标准品的 905 种潜在内分泌干扰物类化合物,通过 Agilent-PCDL 软件录入这些化合物的信息,构建无标准品的污染物数据库。

适合使用 GC-MS 进行筛查的 167 种有标准品的化合物,包括 16 种多环芳烃、21 种多氯联苯、19 种有机氯农药、22 种多溴联苯醚。另外,49 种目前在用农药、8 种酚类雌激素物质、16 种邻苯二甲酸

酯、12 种磷系阻燃剂和 4 种合成麝香在 LC-QTOF/MS 鉴定的基础上,使用 GC-MS 再次进行确认。将标准品进行 GC-MS 检测,在 AMDIS 软件中对这些化合物的信息进行录入,构建污染物数据库。

### 1.4.2 鉴定原则

对于 LC-QTOF/MS,化合物的保留时间、精确质量数、分子式以及精确二级质谱作为化合物的鉴定标准,对于 GC-MS,化合物的保留时间和 EI 源 70 eV 标准图谱将用于化合物的鉴定,在化合物的鉴定基础上,选取分数大于 90 的化合物作为筛查对象。

样品分析同时添加程序空白和溶剂空白,用于质量控制;程序空白样品是在采样现场以纯水,按样品采集步骤装瓶,与水样同样处理;溶剂空白样品是用样品前处理过程中所用溶剂进行上机检测。程序空白样品和溶剂空白样品均无目标污染物检出。

## 2 筛选方法 (Screening method)

排放到环境中的污染物种类繁多,不可能对所有的污染物都进行监测和控制,因此在长江流域潜在污染物全面筛查和重庆市化学品生产使用调查的基础上,以出现在重点关注的内分泌干扰物名单为

必要条件,采用综合评分法,综合考虑化合物的流域检出情况、企业生产使用情况、在国内外重点关注化学品清单出现频率、水环境毒性、生物蓄积性等,筛选流域重点关注污染物。

### 2.1 筛选指标

目前影响较大的内分泌干扰物名单主要有<sup>[16-22]</sup>:(1)2002年,美国 Our Stolen Future 网站的《具有内分泌干扰效应的普遍污染物清单》更新了86种污染物,包括10种持久性有机卤化物、57种农药、4种邻苯二甲酸酯等,清单中列有每种污染物影响的激素系统及影响机理。(2)1998年,日本环境厅发布环境保护内分泌干扰物 EDs 战略计划,并在2000年列出了67种怀疑具有内分泌干扰效应的化学物质,并列出了8种化学物质优先进行风险评价。(3)1999年,世界自然基金会发布《环境中被报告具有生殖和内分泌干扰效应的化学物质清单》,清单中包括29种除草剂、15种杀菌剂、38种杀虫剂、4种其他农药、39种工业化合物和污染物,共计125种。(4)2011年,国际化学品秘书处发布新版 SIN

(需立即替换物质)的物质名单,提倡其中22种具内分泌干扰属性的物质应作为高关注物质(SVHC)禁止使用,后续清单添加至32种物质。(5)2015年,欧盟 G/TBT/N/EU/329 号通报了4种邻苯二甲酸类物质具有内分泌干扰特性。此外,欧盟《化学品的注册、评估、授权和限制》(1907/2006)法规下的高关注物质(SVHC)清单也确认14种/类物质具有内分泌干扰特性。(6)美国 EPA 发布的 EDSP(内分泌干扰物筛选计划)的筛选清单,列出了需要测试的201种化学品。(7)欧盟关于内分泌干扰物的优先控制清单,其中类别1为至少有一项活体试验证明其具有内分泌干扰效应的物质,类别2为体外试验表明其具有潜在内分泌干扰效应的物质,分别有194和127种。

以保护人体健康为出发点,选取11个国内外国家级重点关注化学品名单(表1),清单主要考虑化学品的毒性效应,并结合化学品的环境检出频率、产品产量、监测条件等筛选重点关注化学品<sup>[23]</sup>,有一定的权威性、代表性、针对性和时效性,化学品出现在清单中的频数越大,其危害性越大,受关注程度越高。

表1 国内外重点关注化学品清单

Table 1 Priority chemicals list at home and abroad

国家	序号	名称	版本	种类	发布单位
States	Number	Name	Edition	Types	Issue unit
中国 China	1	水中优先控制污染物黑名单 Priority Pollutants in Water	1989	68	中国环境检测总站 China National Environmental Monitoring Centre
	2	国家危险化学品目录 Inventory of Hazardous Chemicals	2015	2 828	国家安全生产监督管理总局 State Administration of Work Safety
	3	重点环境管理危险化学品目录 Key Environmental Management Hazardous Chemicals	2014	84	中国生态环境部 Ministry of Ecology and Environment of China
	4	生活饮用水卫生标准 GB5749—2006 Standards for Drinking Water Quality	2006		中国卫生部 Ministry of Health of China
	5	中国严格限制的有毒化学品名录 Catalogue of Toxic Chemicals Strictly Restricted in China	2018	38	中国生态环境部 Ministry of Ecology and Environment of China
	6	地表水环境质量标准 GB3838—2002 Environmental Quality Standards for Surface Water	2002		国家环境保护总局 State Environmental Protection Administration of China
美国 United States	7	美国优先控制污染物黑名单 Priority Pollutants List	2014	129	美国环境保护署 United States Environmental Protection Agency
	8	美国饮用水备选污染物指标清单 Contaminant Candidate for Drinking Water	2015	100	美国环境保护署 United States Environmental Protection Agency
	9	CERCLA 国家优先污染物清单 CERCLA National Priority List	2015	275	美国环境保护署 United States Environmental Protection Agency
欧盟 European Union	10	欧盟环境优先控制有害物质名单 Environmental Priority Hazardous List	2011	48	欧盟理事会 Council of the European Union
	11	欧盟地表水监测清单 Surface Water Monitoring List	2015	10	欧盟委员会 European Commission

水环境毒性和生物蓄积性是衡量化学品危害属性的常用指标,常用于筛选优先控制污染物的标准<sup>[24]</sup>。化学品的水环境毒性按照我国《化学品分类和标签规范》(GB30000—2013)系列标准进行判别,由类别 1~5 表示,类别 1 表示最严重,类别 5 表示最不严重。生物蓄积性则常用生物浓缩因子(BCF),即有机毒物在生物体内浓度与水中该有机物浓度之比表示,而正辛醇/水分配系数( $K_{ow}$ )与生物蓄积性存在相关关系<sup>[25]</sup>,因此也可用于表征生物蓄积性。

## 2.2 指标赋值和评分

采用综合评分法,选取 5 个筛选指标并采用定性数量化的方法进行赋值(表 2)。重点关注化学品清单出现频率由化学品的出现频数直接赋值,化学品的总分由各指标分值加和获得,最后对总分进行排序筛选得到流域重点关注污染物清单。

综合评价值的计算如下:

$$S_{\text{Total}} = S_f + S_A + S_B + S_C + S_D \quad (1)$$

## 3 结果与讨论 (Results and discussion)

### 3.1 污染物识别

流域水体中共检出 230 种污染物,涉及农药(杀虫剂、杀菌剂、除草剂)、化工产品(磷系阻燃剂、增塑剂、表面活性剂、染料、涂料、溶剂)、化工中间体、化工副产品(双酚 A 同系物、双酚 A 异构体、辛基酚异构体)、食品添加剂(抗氧化剂、食用香料)、药物、医药中间体、个人护理品(紫外吸收剂、美白剂、合成麝香)、防腐剂、实验试剂、抑菌剂、真菌毒素、多环芳烃类等 26 种类别。农药、药物、化工产品和化工中间

体占比达到 70%,为主要检出类别。

11 个流域断面检出的污染物数量为 100~152 种,有 59 种在 11 个断面均有检出,另外有 50 种在 7~10 个监测断面检出,以上 109 种化合物是重庆市主要流域的常见污染物,占全部检出污染物的 48%。11 个流域断面检出的主要污染物类型为农药(图 2),可能来源于流域两岸的农业或林业的种植过程,其次为化工产品、化工中间体、药物和药物中间体等一类常见的企业生产使用产品,其余一些食品添加剂、个人护理品、防腐剂等可能更多地来源于人们日常生活中。另外有 55 种污染物在 3 个人境断面(S1、S8 和 S10)未检出而在其他 8 个下游断面有检出,提示可能来源于重庆境内排放。其中有 17 和 24 种污染物分别只在 2 个和 1 个境内监测断面中检出,占全部境内检出污染物的 75%,可见市内不同断面检出的特征污染物存在差异,提示可能为特定的区域污染点源排放而来。

### 3.2 重庆市化学品生产使用调查

据统计,2016 年重庆市生产使用化学品的企业共 116 家,涉及的化学品共 54 种,其中化工原料、化工中间体及化工产品为主要化学品类型,包括表面活性剂、增塑剂、有机溶剂等,占全部生产使用化学品的 89%。根据 2017 年重庆市环境统计数据,筛选获得另外 8 家农药生产使用企业,涉及农药中间体和农药共计 11 种,包括三氯乙酰氯、氯氰菊酯、氯丙烯、草甘膦、丙烯腈、阿维菌素、二甲胺、麦草畏、毒死蜱、甲氰菊酯、杀螟丹。其中阿维菌素和麦草畏已包含在 2016 年化学品调查涉及的化合物中,因此共获得企业生产使用的化学品 63 种。

表 2 综合评分法指标与分值  
Table 2 Assignment of the evaluation factors

筛选指标 Screening assignments	分值 Scores			
	0	1	2	3
检出断面数 f Number of detected sections f	0~2	3~5	6~8	9~11
企业生产使用 A Production and use A	否 No	是 Yes	-	-
重点关注化学品清单出现频率 B Frequency of priority chemicals list B	出现频数 Frequency			
水环境毒性 C Aquatic toxicity C	其他 Others	类别 3 Type 3	类别 2 Type 2	类别 1 Type 1
生物蓄积性 D Bioaccumulation D	$BCF \leq 2000$ $K_{ow} \geq 3$	$BCF > 2000$ $K_{ow} < 3$	-	-

注:“-”表示无对应分值;BCF 表示生物浓缩因子; $K_{ow}$  表示正辛醇/水分配系数。

Note:“-”mean no assignment; BCF stands for bioconcentration factor;  $K_{ow}$  stands for octanol-water partition coefficient.

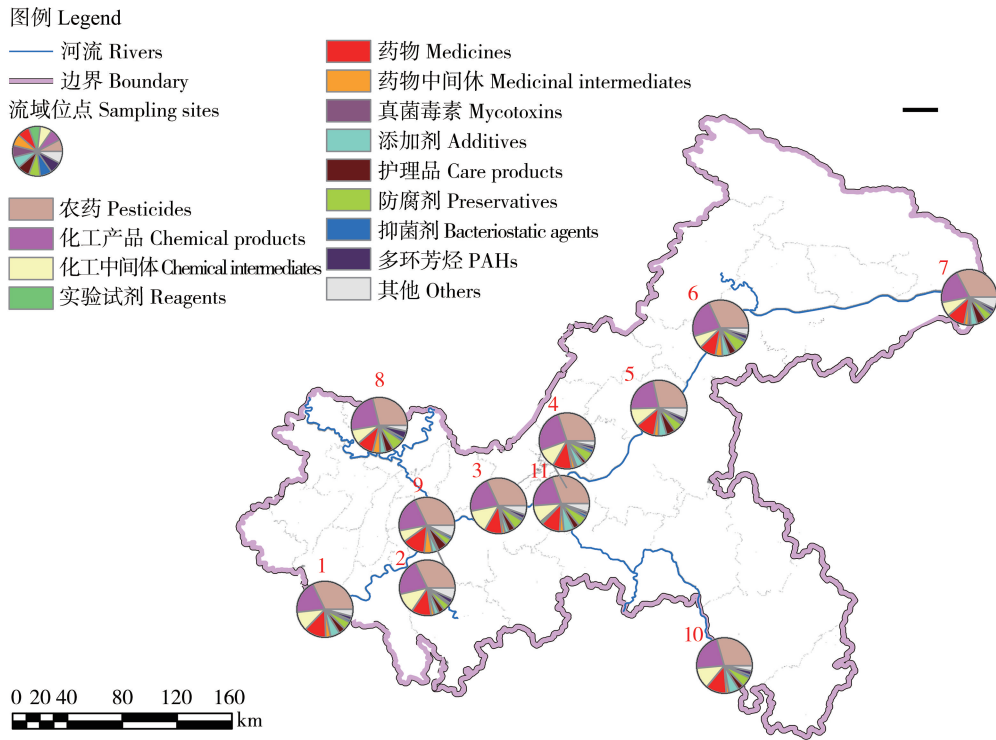


图2 流域检出污染物类型分布图

Fig. 2 Distribution map of detected pollutants in the Yangtze River

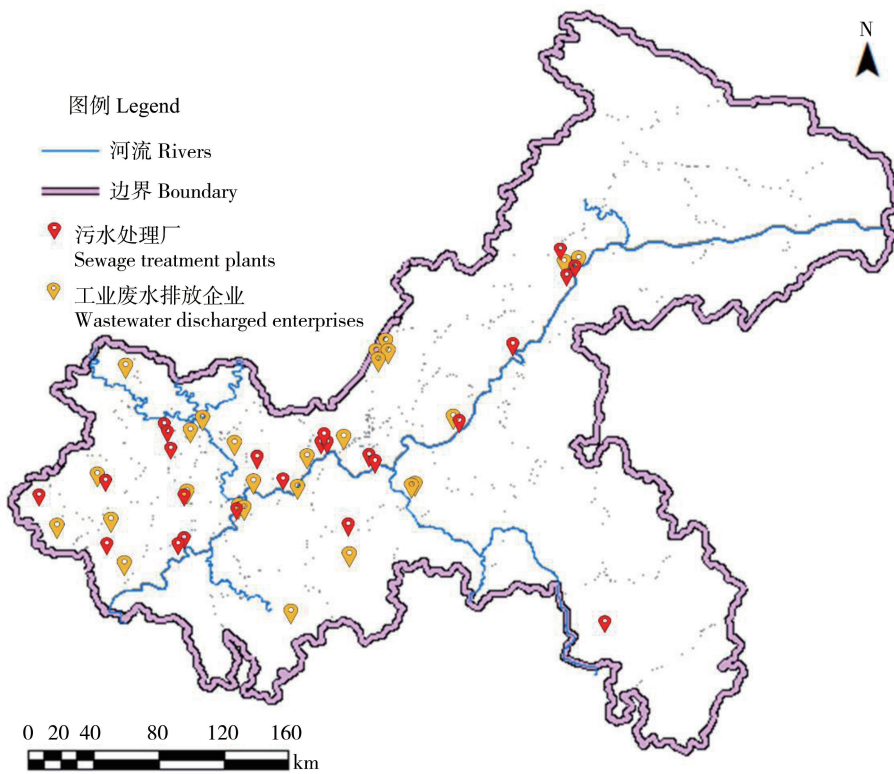


图3 工业废水排放企业和污水处理厂分布图

Fig. 3 Distribution map of industrial wastewater discharged enterprises and sewage treatment plants

表 3 长江干流重庆段水体中重点关注的内分泌干扰物筛选结果  
Table 3 Screening results for priority endocrine disrupting chemicals in the Yangtze River of Chongqing City

CAS 号 CAS No.	化合物 Compounds	流域检出 Number of detected sections	企业生产使用 Production and use	清单出现频率 Frequency of priority chemicals list	水环境毒性 Aquatic toxicity	生物蓄积性 Bioaccumulation	总分 Total scores
2921-88-2	毒死蜱 Chlorpyrifos	3	1	3	3	1	11
121-75-5	马拉硫磷 Malathion	3	0	4	3	0	10
15972-60-8	甲草胺 Alachlor	3	0	3	3	0	9
85-68-7	邻苯二甲酸苄基丁基酯 Benzyl butyl phthalate	3	0	2	3	1	9
104-40-5	壬基酚 4-Nonylphenol	2	1	2	3	1	9
127-18-4	四氯乙烯 Tetrachloroethylene	0	1	5	2	0	8
1912-24-9	莠去津 Atrazine	3	0	2	3	0	8
128-37-0	抗氧化剂 264 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol	3	1	0	3	1	8
84-74-2	邻苯二甲酸二丁酯 Dibutyl phthalate	0	1	3	3	1	8
100-02-7	硝基酚 4-Nitrophenol	2	0	3	2	0	7
115-86-6	阻燃剂 TPP Triphenyl phosphate	3	0	1	3	0	7
1222-05-5	佳乐麝香 Galaxolide	3	0	0	3	1	7
80844-07-1	醚菊酯 Ethofenprox	3	0	0	3	1	7
3380-34-5	三氯生 Triclosan	3	0	0	3	1	7
10605-21-7	多菌灵 Carbendazim	3	0	0	3	0	6
1634-04-4	甲基叔丁基醚 tert-Butyl methyl ether	0	1	3	2	0	6
2795-39-3	全氟辛基磺酸钾 Potassium heptadecafluoro-1-octanesulfonate	3	0	1	2	0	6
1116-06-3	涕灭威 Aldicarb	2	0	1	3	0	6
131-57-7	紫外线吸收剂 UV-9 Oxybenzone	3	0	0	3	0	6
117-84-0	邻苯二甲酸二辛酯 Di-n-octyl phthalate	0	1	4	0	1	6
21145-77-7	吐纳麝香 Tonalid	2	0	0	3	1	6

续表3

CAS 号 CAS No.	化合物 Compounds	流域检出 Number of detected sections	企业生产使用 Production and use	清单出现频率 Frequency of priority chemicals list	水环境毒性 Aquatic toxicity	生物蓄积性 Bioaccumulation	总分 Total scores
25013-16-5	丁基羟基苯甲醚 Butylated hydroxyanisole	3	0	2	0	0	5
108-46-3	间苯二酚 Resorcinol	0	1	1	3	0	5
84-66-2	邻苯二甲酸二乙酯 Diethyl phthalate	3	0	1	1	0	5
43121-43-3	三唑酮 Triadimefon	3	0	0	2	0	5
80-05-7	双酚 A Bisphenol A	3	0	0	2	0	5
140-66-9	辛基酚 4-tert-Octylphenol	0	0	1	3	1	5
99-99-0	对硝基甲苯 4-Nitrotoluene	1	0	1	2	0	4
94-75-7	二四滴 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid	2	0	1	1	0	4
131-16-8	邻苯二甲酸二丙酯 Dipropyl phthalate	2	0	0	2	0	4
80-09-1	双酚 S 4,4'-Sulfonyldiphenol	3	1	0	0	0	4
117-81-7	邻苯二甲酸二(2-乙基己)酯 Bis(2-ethylhexyl) phthalate	0	1	2	0	1	4
71697-59-1	氰菊酯 theta-Cypermethrin	0	1	0	2	1	4
75-15-0	二硫化碳 Carbon disulphide	0	1	2	0	0	3
94-13-3	尼泊金丙酯 Propylparaben	3	0	0	0	0	3
94-26-8	尼泊金丁酯 Butylparaben	2	0	0	0	0	2
26027-38-3	壬苯醇醚 Nonoxynol	0	0	0	2	0	2
620-92-8	双酚 F p,p-Bisphenol F	1	0	0	1	0	2
5466-77-3	对甲氧基肉桂酸辛酯 Octyl 4-methoxycinnamate	1	0	0	0	1	2
556-67-2	八甲基环四硅氧烷 Octamethylcyclotetrasiloxane	1	0	0	0	0	1
57-83-0	黄体酮 Progesterone	1	0	0	0	0	1
9036-19-5	曲拉通 X-114 Octylphenoleo	0	0	0	1	0	1
131-56-6	紫外线吸收剂 UV-0 2,4-Dihydroxybenzophenone	1	0	0	0	0	1
611-99-4	4,4'-二羟基二苯甲酮 4,4'-Dihydroxybenzophenone	0	0	0	0	0	0



这116家企业中,59家企业的工业废水排入污水处理厂处理后排入附近流域,26家企业的工业废水经处理后排入附近流域,这些排污企业大部分分布在长江干流两岸,尤其在上中游分布密集,汇入长江上游的支流流域也有排污企业广泛分布(图3),因此长江干流是污染物的主要受纳水体,其水质严重受到这些企业和污水处理厂排污的影响,需要重点关注。

### 3.3 流域重点关注污染物筛选结果

根据流域重点关注污染物筛选流程,流域重点关注污染物优先针对出现在重点关注的内分泌干扰物清单中的污染物。在流域全扫描检出的230种潜在污染物,以及企业生产使用的63种化学品中,分别有36种和12种化合物出现在内分泌干扰物清单中,除去重合的4种化合物,得到共有44种化合物的流域重点关注污染物初筛清单(表3)。对初筛清单应用综合评分法进行评分,综合考虑化合物的流域检出频率、国内外重点关注化学品清单出现频率、化合物的水环境毒性和生物蓄积性,采用评分加和方式计算化合物总分并排序,取总分 $\geq 4$ 的化合物,最终筛选得到共有33种化合物的流域重点关注污染物清单。

农药类重点关注污染物包括毒死蜱、马拉硫磷、甲草胺、莠去津、醚菊酯、涕灭威、三唑酮、二四滴和氯氰菊酯,以及杀生剂三氯生和多菌灵,在流域检出断面数均在8个以上,表明这些污染物来自于流域的面源污染,以及农村农业生产大面积的农药施用、城市绿化大面积的除草剂施用等有关。也有研究表明,生活污水是河流环境中大多数杀生剂的主要输入来源,而降雨径流是某些杀生剂的另一个重要输入来源,尤其是多菌灵<sup>[26]</sup>。

与工业生产活动相关的重点关注污染物包括邻苯二甲酸酯类(PAEs)、酚类雌激素(PEs)如辛基酚、壬基酚、双酚A、双酚S,以及有机试剂等。PAEs主要用作塑料行业的增塑剂,用途非常广泛。因其与塑料基质间没有形成化学共价键,呈游离态,所以PAEs容易释放到空气、水和土壤环境中<sup>[27]</sup>,而且容易在沉积物和生物体脂肪组织积聚<sup>[28]</sup>。PEs在工业中主要用于生产非离子表面活性剂或合成高分子材料,应用广泛。现有资料表明,在我国的水源水、地表水和地下水中都普遍检出了PAEs和PEs<sup>[29-34]</sup>,其带来的污染问题已经引起了高度关注,尤其是PAEs频繁出现在国内外优先控制污染物名单中。

还有一部分重点关注污染物主要用于个人护理用品中,包括抗氧化剂、合成麝香、紫外吸收剂等。这些化合物具有生物活性,其使用却普遍不受管制<sup>[35]</sup>,通常通过点源释放到水环境中,主要包括:污水处理系统的排放或垃圾填埋场的泄漏<sup>[36-37]</sup>;医院的污水排放<sup>[38]</sup>;来自畜牧业和水产养殖场的径流<sup>[38]</sup>;日常生活中在水槽和排水管中添加过期或未使用的药物等<sup>[39]</sup>。这些化合物挥发性弱,在环境中的衰减仅限于吸附、生物转化、化学转化、光转化以及稀释<sup>[40]</sup>,而污染源连续的废水排放,使得其持续存在于水环境中,对水生生物造成不可逆的危害。然而这些污染物的自然衰减性质和程度知之甚少,难以预测和量化其暴露水平和效应<sup>[41]</sup>,因此评估这部分污染物引起的生态风险仍然困难重重。

有研究者在2007年对重庆市内4家水厂的源水和出水水样进行定量分析,检出8种多环芳烃,5种邻苯二甲酸酯类和1种有机磷农药,其中邻苯二甲酸酯类检出率最高<sup>[42]</sup>。然而目前长江干流重庆段新型污染物污染状况的报道仍较少,亟需针对流域潜在污染物进行全面筛查。

以上结果表明,基于建立污染物数据库和高通量分析方法,结合重庆市实际的生产使用情况,可成功识别和筛查长江干流重庆段的潜在污染物,采用综合评分法成功筛选出33种流域重点关注污染物。在往后的研究中可重点开展上述污染物的区域存在验证试验,开展流域重点关注污染物监测和评估提供科学支持。

通讯作者简介:贾燕(1983—),女,工程师,从事环境保护相关领域研究。

### 参考文献 (References):

- [1] Diamantikandarakis E, Bourguignon J P, Giudice L C, et al. Endocrine-disrupting chemicals: An Endocrine Society scientific statement [J]. *Endocrine Reviews*, 2009, 30(4): 293
- [2] Zoeller R T, Brown T R, Doan L L, et al. Endocrine-disrupting chemicals and public health protection: A statement of principles from The Endocrine Society [J]. *Endocrinology*, 2012, 153(9): 4097
- [3] Braun J M. Early-life exposure to EDCs: Role in childhood obesity and neurodevelopment [J]. *Nature Reviews Endocrinology*, 2016, 13(3): 161
- [4] Archer E, Petrie B, Kasprzyk-Hordern B, et al. The fate of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs),

- endocrine disrupting contaminants (EDCs), metabolites and illicit drugs in a WWTW and environmental waters [J]. *Chemosphere*, 2017, 174: 437
- [5] Montesgrajales D, Fennixagudelo M, Mirandacastro W. Occurrence of personal care products as emerging chemicals of concern in water resources: A review [J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 595: 601-614
- [6] Yang Y, Ok Y S, Kim K H, et al. Occurrences and removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in drinking water and water/sewage treatment plants: A review [J]. *Science of the Total Environment*, 2017, s596-597: 303-320
- [7] Gmurek M, Olak-Kucharczyk M, Ledakowicz S. Photochemical decomposition of endocrine disrupting compounds-A review [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 310(2): 437-456
- [8] Adeel M, Song X, Wang Y, et al. Environmental impact of estrogens on human, animal and plant life: A critical review [J]. *Environment International*, 2016, 99: 107
- [9] Zhao J, Ying G, Yang B, et al. Screening of multiple hormonal activities in surface water and sediment from the Pearl River system, South China, using effect-directed *in vitro* bioassays [J]. *Environmental Toxicology & Chemistry*, 2011, 30(10): 2208-2215
- [10] Nie M, Yan C, Dong W, et al. Occurrence, distribution and risk assessment of estrogens in surface water, suspended particulate matter, and sediments of the Yangtze Estuary [J]. *Chemosphere*, 2015, 127: 109-116
- [11] 陈晓雯, 赵建亮, 刘有胜, 等. 长江中下游环境激素效应的污染特征及生态风险[J]. *生态毒理学报*, 2016, 11(3): 191-203
- Chen X, Zhao J, Liu Y, et al. Occurrence and ecological risks of hormonal activities in the middle and lower reaches of Yangtze River [J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2016, 11(3): 191-203 (in Chinese)
- [12] 卜庆伟, 王东红, 王子健. 基于风险分析的流域优先有机污染物筛查: 方法构建[J]. *生态毒理学报*, 2016, 11(1): 61-69
- Bu Q W, Wang D H, Wang Z J. A risk-based screening approach for priority organic contaminants at the watershed scale: Method development [J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2016, 11(1): 61-69 (in Chinese)
- [13] Pan S, Kadokami K, Li X, et al. Target and screening analysis of 940 micro-pollutants in sediments in Tokyo Bay, Japan [J]. *Chemosphere*, 2014, 99(3): 109-116
- [14] Bu Q W, Wang D, Wang Z, et al. Identification and ranking of the risky organic contaminants in the source water of the Danjiangkou Reservoir [J]. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 2014, 8(1): 42-53
- [15] 陈锡超, 罗茜, 宋翰文, 等. 北京官厅水库特征污染物筛查及其健康风险评估[J]. *生态毒理学报*, 2013, 8(6): 981-992
- Chen X C, Luo Q, Song H W, et al. Screening of priority contaminants and health risk assessment in Beijing Guanting Reservoir [J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2013, 8(6): 981-992 (in Chinese)
- [16] Our Stolen Future [EB/OL]. [2018-10-12]. <http://www.ourstolenfuture.org/basics/chemist.htm>.
- [17] Ministry of the Environment of Japan. Environment Agency's Basic Policy on Environmental Endocrine Disruptors, Strategic Programs on Environmental Endocrine Disruptors SPEED' 98 [R]. Tokyo: Environmental Policy Bureau, 1998
- [18] World Wildlife Fund Canada [EB/OL]. [2018-10-12]. <http://www.greatlakes.nwf.org/cgi/lmdsapp/EDCList>.
- [19] The International Chemical Secretariat. SIN LIST [EB/OL]. [2018-10-12]. <https://chemsec.org/sin-list/>
- [20] Yang X H, Liu H H, Liu J N, et al. Status quo of management of endocrine disrupting chemicals in abroad and corresponding strategies for China [J]. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 2018, 34(2): 104-113
- [21] European Commission. Endocrine Disruptors [EB/OL]. [2018-10-12]. [http://ec.europa.eu/environment/chemicals/endocrine/index\\_en.htm](http://ec.europa.eu/environment/chemicals/endocrine/index_en.htm)
- [22] United States Environmental Protection Agency. Endocrine Disruption [EB/OL]. [2018-10-12]. <https://www.epa.gov/endocrine-disruption>
- [23] 环境保护部科技标准司. 国内外化学污染物环境与健康风险排序比较研究[M]. 北京: 科学出版社, 2010: 5-103
- [24] UNEP. Final act of the conference of plenipotentiaries on The Stockholm Convention on persistent organic pollutants [R]. Geneva, Switzerland: United Nations Environment Program, 2001
- [25] 范薇, 周金龙, 曾妍妍, 等. 石河子地区地下水优先控制污染物的确定[J]. *人民黄河*, 2018, 40(4): 69-71
- Fan W, Zhou J L, Zeng Y Y, et al. Determination of priority control pollutants of groundwater in Shihezi Area [J]. *Yellow River*, 2018, 40(4): 69-71 (in Chinese)
- [26] Liu W R, Yang Y Y, Liu Y S, et al. Biocides in the river system of a highly urbanized region: A systematic investigation involving runoff input [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 624: 1023-1030
- [27] Mahmoud M A, José R, Raúl O, et al. Environmental impact of phthalic acid esters and their removal from water and sediments by different technologies - A review [J].

- Journal of Environmental Management, 2012, 109: 164-178
- [28] Sun K, Jin J, Marco K, et al. Polar and aliphatic domains regulate sorption of phthalic acid esters (PAEs) to biochars [J]. *Bioresource Technology*, 2012, 118: 120-127
- [29] 蒋丽佳, 许秋瑾, 梁存珍, 等. 江苏某县地下水邻苯二甲酸酯类的检测与风险评估[J]. *中国环境监测*, 2013, 29(4): 5-10
- Jiang L J, Xu Q J, Liang C Z, et al. Detection and risk assessment of phthalates in groundwater in a country of Jiangsu Province [J]. *Environmental Monitoring in China*, 2013, 29(4): 5-10 (in Chinese)
- [30] 单晓梅, 王冰霜, 陆蓓蓓, 等. 合肥市水源水与饮用水中邻苯二甲酸酯类和双酚类化合物的污染现状[J]. *环境与职业医学*, 2016, 33(4): 350-355
- Dan X M, Wang B S, Lu B B, et al. Investigation of pollution of phthalate esters and bisphenols in source water and drinking water in Hefei City, China [J]. *Journal of Environmental & Occupational Medicine*, 2016, 33 (4): 350-355 (in Chinese)
- [31] Liu X W, Shi J H, Bo T, et al. Occurrence of phthalic acid esters in source waters: A nationwide survey in China during the period of 2009 - 2012 [J]. *Environmental Pollution*, 2014, 184: 262-270
- [32] Liu Y H, Zhang S H, Ji G X, et al. Occurrence, distribution and risk assessment of suspected endocrine-disrupting chemicals in surface water and suspended particulate matter of Yangtze River (Nanjing section) [J]. *Ecotoxicology & Environmental Safety*, 2017, 135: 90-97
- [33] 龚剑, 冉勇, 黄文, 等. 内分泌干扰物在珠三角河水多相中的分配及风险[J]. *生态毒理学报*, 2016, 11(2): 518-523
- Gong J, Ran Y, Huang W, et al. Partitioning and risk of endocrine-disrupting chemicals in multiphasies of the rivers from the Pearl River Delta, China [J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2016, 11(2): 518-523 (in Chinese)
- [34] He W, Qin N, Kong X, et al. Spatio-temporal distributions and the ecological and health risks of phthalate esters (PAEs) in the surface water of a large, shallow Chinese lake [J]. *Science of the Total Environment*, 2013, s461-462(7): 672-680
- [35] Kuster M, Alda M J L, Hernando M D, et al. Analysis and occurrence of pharmaceuticals, estrogens, progestogens and polar pesticides in sewage treatment plant effluents, river water and drinking water in the Llobregat River Basin (Barcelona, Spain) [J]. *Journal of Hydrology*, 2008, 358: 112-123
- [36] Nikolaou A, MERIC S, Fatta D. Occurrence patterns of pharmaceuticals in water and wastewater environments [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2007, 387: 1225-1234
- [37] Arikan O A, Rice C, Codling E. Occurrence of antibiotics and hormones in a major agricultural watershed [J]. *Desalination*, 2008, 226: 121-133
- [38] Lin A Y C, Yu T H, Lin C F. Pharmaceutical contamination in residential, industrial, and agricultural waste streams: Risk to aqueous environments in Taiwan [J]. *Chemosphere*, 2008, 74: 131-141
- [39] Kümmerer K. The presence of pharmaceuticals in the environment due to human use—Present knowledge and future challenges [J]. *Journal of Environmental Management*, 2009, 90: 2354-2366
- [40] Vera-Candioti L, García M D G, Galera M M, et al. Chemometric assisted solid-phase microextraction for the determination of anti-inflammatory and antiepileptic drugs in river water by liquid chromatography–diode array detection [J]. *Journal of Chromatography A*, 2008, 1211(1-2): 22-32
- [41] Pal A, Gin K Y, Lin A Y, et al. Impacts of emerging organic contaminants on freshwater resources: Review of recent occurrences, sources, fate and effects [J]. *Science of the Total Environment*, 2010, 408(24): 6062-6069
- [42] 王侠. 三峡库区城市给水厂典型有毒有害有机物分布研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2007: 40-43 ◆