

中澳市售家用洗涤剂中 LAS 和 APE 的分布特征*

家用洗涤剂产品包括洗衣粉、洗洁精、洗手液等，它们的主要活性成分为各种表面活性剂，以直链烷基苯磺酸盐 (LAS)、烷基酚聚氧乙烯醚 (APE) 最为常用，其中 APE 包括辛基酚聚氧乙烯醚 (OPE) 和壬基酚聚氧乙烯醚 (NPE)。表面活性剂使用后的最终归趋为各种水体。由于表面活性剂使用量巨大，这些常用表面活性剂在家用洗涤剂中的含量分布很少有报道，因此有必要对市场上主要表面活性剂在家用洗涤剂中的含量分布特征进行较详尽的调查，为水体环境中各种主要表面活性剂的来源分析和家用洗涤剂的环境安全性评价提供依据。

1 样品的采集和分析

不同品牌的家用洗涤剂，包括洗衣粉、洗手液和洗洁精分别购自附近超市。70 个澳大利亚洗涤剂样品购于 2006 年 8 月，23 个中国洗涤剂样品购于 2008 年 3 月，样品在分析时均在保质期内。准确称取样品 0.1 g 于 100 mL 烧杯中，用二次蒸馏水溶解，并转移至 100 mL 容量瓶中，待泡沫消去后定容至刻度。取上层清液 10 mL 于 30 mL 的玻璃离心试管中，在 3500 $r \cdot min^{-1}$ 的条件下离心 10 min，用移液枪吸取 1 mL 上清液经 0.45 μm 的醋酸纤维滤膜过滤于 2 mL 的棕色进样小瓶中，待分析。以二次蒸馏水作为空白对照，和样品同时处理。

标样 LAS (十二烷基苯磺酸钠) 购自上海润捷化学试剂有限公司 (纯度 $\geq 83\%$)，NPE (平均 9 个乙氧基) 和 OPE (Trion X-100) 购自美国 Aldrich 公司，纯度 $\geq 98\%$ 。样品以 Agilent 1100 高效液相色谱仪-荧光检测器进行分析，色谱柱为 SS EXS IL ODS (250 mm \times 4.6 mm, 5 μm)，配有 C_{18} 保护柱，柱温 30 $^{\circ}C$ 。流动相采用梯度洗脱，0 min 为乙腈:水 (70:30 V/V)，经 8 min 后线性变化为乙腈:水 (90:10 V/V)。流速 1 mL $\cdot min^{-1}$ ，进样体积 20 μL 。荧光检测器激发波长为 230 nm，发射波长为 290 nm，辅助紫外检测器检测波长为 224 nm。出峰时间: LAS 为 1.588 min，OPE 为 5.580 min，NPE 为 7.212 min。LAS、OPE 和 NPE 的方法检出限分别为 0.41 $mg \cdot L^{-1}$ ，0.29 $mg \cdot L^{-1}$ 和 0.26 $mg \cdot L^{-1}$ 。部分样品以 LC-MS 进行验证，条件: 流动相为甲醇:水 (80:20 V/V)，ESI 源正离子模式，喷雾电压 5000 V，保护气压力 35 kPa。分别进行全扫描 (Scan) 和选择离子模式 (SIM) 检测。

2 家用洗涤剂中表面活性剂的含量和分布特征

对中国市场上 23 个常见的洗涤剂样品和澳大利亚市场上 70 个样品中 LAS、OPE 和 NPE 的含量进行了分析，这些样品包括洗衣粉、洗手液和洗洁精。以高效液相-荧光检测器对这些样品进行检测，并以紫外检测器进行了验证。所有两国的洗涤剂样品中均未检测到 OPE 的存在。在 1 个中国洗涤剂样品中检测到 NPE，为一种婴儿洗衣液，其含量为 1.0% (W/W)。在澳大利亚样品中有 4 个样品中检测到 NPE，其中 2 个样品经 LC-MS 进行了验证含有 NPE，分别为 1 种洗衣粉和 1 种洗洁精，其含量分别为 0.4% (W/W) 和 5.0% (W/W)。而 LAS 在两国的大部分样品中都能检测到，中国样品中 LAS 检出率为 60%，含量范围为 1.2%—7.1% (W/W)，澳大利亚样品中 LAS 的检出率为 90%，含量范围为检出限以下至 30.1% (W/W) 之间。检出的中国家用洗涤剂样品中 LAS 的平均含量为 5.0% (W/W)，统计中位数为 5.2% (W/W)；检出的澳大利亚家用洗涤剂样品中 LAS 的平均含量为 10.2% (W/W)，统计中位数为 8.4% (W/W)。比较中国和澳大利亚 LAS 在产品中的含量，可以看出澳大利亚家用洗涤用品中 LAS 的含量要高于中国产品中 LAS 的含量。

对不同类型的洗涤剂中 LAS 含量的分布进行统计分析，结果如表 1 所示。

表 1 中澳两国不同类型的家用洗涤剂中 LAS 含量的统计分析

项目	中国家用洗涤剂产品			澳大利亚家用洗涤剂产品		
	洗衣粉	洗手液	洗洁精	洗衣粉	洗手液	洗洁精
样品数量 (个)	12	4	7	50	ND*	20
检测到 LAS 的样品数 (个)	9	0	5	45		18
浓度范围 (% W/W)	1.2—7.1		5.1—9.5	2.2—17.8		< LOD—30.1**
平均值 (% W/W)	3.9		7.0	8.4		14.9
中位数 (% W/W)	3.8		6.4	5.7		14.7

注: * ND, 未测定; ** < LOD, 低于检出限。

2008 年 12 月 17 日收稿。

* 基金项目: 国家杰出青年科学基金 (40688001), AusAid 项目。

** 责任作者, guangguoying@gmail.com

洗手液中未检测到 LAS, 大部分洗衣粉和洗洁精中检测到 LAS, 在两国的家用洗涤剂产品中洗洁精中 LAS的含量要高于洗衣粉中 LAS的含量, 大约洗洁精中 LAS的含量为洗衣粉中 LAS含量的 2倍。

3 家用洗涤剂中表面活性剂的最终归趋及环境安全性

从中澳两国洗涤剂中主要表面活性剂的调查结果来看, LAS为洗涤剂产品中的主要表面活性剂, 自从上世纪 60年代洗涤剂中使用的主表面活性剂四聚丙烯苯磺酸钠(TBS)因支链程度高, 发现难以生物降解而引起诸多问题以来, LAS取代了TBS的地位, 其用量逐年增加。虽然研究发现 LAS较易生物降解, 其生物降解度(7d)大于 98%, 半衰期为 3d 但是随着 LAS使用量越来越大, 由于降解不完全以及直排等原因, 河水中还是检测到浓度相当高的 LAS存在, 其在河水中的浓度可以达到几个 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 级, 说明水环境中 LAS主要来源于家用洗涤废水的排放。虹鳟鱼 54d的暴露实验表明, 水体中 LAS浓度在 $0.2 \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 即可导致鱼鳃上皮细胞增生, 出现异常。其它研究也发现 LAS在河流的沉积物中积聚, 沉积物中一般为缺氧条件, 在此条件下 LAS较难生物降解, 而关于沉积物中 LAS生物毒性的报道很少, 其潜在的威胁还不能预知。虽然 LAS在澳大利亚样品中的含量要比中国高, 但是由于中国 LAS的使用量要远大于澳大利亚, 并且污水处理系统也较澳大利亚落后, 因此 LAS在中国河流中引起的环境安全性尤其应该引起我们的注意。

从此次调查结果来看, OPE和 NPE并不是家用洗涤剂的主要活性成分, 而河水中检测到大量的 OPE和 NPE降解中间体辛基酚(OP)和壬基酚(NP)的存在, 说明河水中 OPE和 NPE主要来自于工业污染源的排放。而 NP由于具有弱的雌激素效应, 所以, NPE的环境安全性同样应当引起我们的关注。

赵建亮¹ 李旭¹ 应光国^{1 2* * *} 供稿

(1 中国科学院广州地球化学研究所, 有机地球化学国家重点实验室, 广州, 510640

2 联邦科学与工业研究组织, 水土部, 阿德莱德, 澳大利亚)