

doi: 10.12452/j.fxcxb.25110301

# 农业土壤中荧光增白剂的筛查识别与污染特征

杨嘉玟<sup>1</sup>, 颜育兵<sup>1</sup>, 邓庆<sup>1</sup>, 黄晓莹<sup>1</sup>, 杜碧柏<sup>1</sup>, 曾力希<sup>1,2\*</sup>

(1. 暨南大学 环境与气候学院, 广东 广州 511443; 2. 贵州大学 资源与环境工程学院, 贵州 贵阳 550025)

**摘要:** 为探究农业土壤中荧光增白剂(FBs)的赋存、区域分布以及组成特征, 建立了基于超声辅助溶剂提取与固相萃取净化结合高效液相色谱-三重四极杆质谱技术(HPLC-MS/MS)的靶向分析方法, 并应用该方法对中国18个省/直辖市农业土壤中的19种目标FBs进行了筛查识别和定量分析。结果表明, FBs在农业土壤中被广泛检出, 共发现两大类18种FBs, 包含6种离子型FBs和12种非离子型FBs, 总浓度为27.5~391 ng/g, 中位浓度为160 ng/g, 其中14种FBs的检出率(DF)高于50%。显著性差异统计分析显示, 空间分布上东部地区农业土壤中非离子型FBs的浓度显著高于中部地区( $p < 0.05$ )。东部、中部和西部三大区域农业土壤中FBs呈现大致相似的组成分布, 其中离子型FBs处于主导地位, 占FBs总浓度的98%以上。Spearman相关性分析发现, 同一类别的多数FBs间存在显著的浓度正相关( $r = 0.36 \sim 0.76$ ,  $p < 0.05$ ), 表明这些化合物在农业土壤环境中可能具有共同的污染来源或相似的环境归趋。

**关键词:** 农业土壤; 新污染物; 荧光增白剂; 污染特征; HPLC-MS/MS

**中图分类号:** O657.7; X132 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4957(2026)04-0716-10

## Screening, Identification, and Pollution Characteristics of Fluorescent Brighteners in Agricultural Soils

YANG Jia-wen<sup>1</sup>, YAN Yu-bing<sup>1</sup>, DENG Qing<sup>1</sup>, HUANG Xiao-ying<sup>1</sup>, DU Bi-bai<sup>1</sup>, ZENG Li-xi<sup>1,2\*</sup>

(1. Institute of Environmental and Climate Research, Jinan University, Guangzhou 511443, China; 2. School of Resources and Environmental Engineering, Guizhou University, Guiyang 550025, China)

**Abstract:** Fluorescent brighteners (FBs), as industrial chemicals widely used in fields such as detergents, textiles, paper and plastics, have been identified as emerging contaminants that are frequently detected in various environmental matrices in recent years. However, the pollution status of FBs in agricultural soils in China remains unclear. To investigate the occurrence, regional distribution and composition characteristics of FBs in agricultural soils, a targeted analytical method based on ultrasonic-assisted solvent extraction and solid-phase extraction purification combined with high-performance liquid chromatography-triple quadrupole mass spectrometry (HPLC-MS/MS) was developed. This method was applied to screen, identify and quantitatively analyze 19 target FBs in agricultural soil samples collected from 18 provinces/municipalities across China. The results revealed widespread detection of FBs in agricultural soils. A total of 18 FBs in two major categories were identified, including 6 ionic FBs and 12 nonionic FBs. The total concentration ranged from 27.5 to 391 ng/g, with a median concentration of 160 ng/g. Among them, the detection frequency (DF) of 14 compounds was higher than 50%. A significant difference was observed in the spatial distribution of nonionic FBs, with concentrations being significantly higher in eastern China than in central China ( $p < 0.05$ ). The compositional profiles of FBs were generally consistent across the eastern, central, and western regions, with ionic FBs being dominant, accounting for over 98% of the total FB concentration. Spearman correlation analysis indicated significant positive correlations ( $r = 0.36 \sim 0.76$ ,  $p < 0.05$ ) among most FBs within the same category, suggesting that these compounds may have a common pollution source or similar environmental fates in agricultural soils.

**Key words:** agricultural soils; emerging contaminants; fluorescent brighteners; pollution characteristics; HPLC-MS/MS

**收稿日期:** 2025-11-03; **修回日期:** 2026-01-16

**基金项目:** 国家自然科学基金资助项目(22276071, U25A20824); 贵州省科技支撑计划项目(黔科合支撑[2025]一般096); 贵州省科技创新领军人才工作站(黔科合平台 KXJZ[2025]056); 贵州省百千万领军人才团队建设(黔科合人才 BQW[2025]002)

\* **通讯作者:** 曾力希, 博士, 教授, 研究方向: 新污染物筛查识别与人体暴露, E-mail: lxzeng@jnu.edu.cn

**网络首发日期:** 2026-02-09

荧光增白剂(FBs)是一种荧光染料,可吸收不可见紫外光并发射可见的蓝色荧光,从而增强工业产品亮度和白度的视觉效果,消除产品的泛黄现象<sup>[1]</sup>。根据水溶性特性,FBs可分为非离子型FBs和离子型FBs。常用的FBs有20~30种,作为染料工业中一类重要的化学添加剂,广泛应用于纺织品、纸制品、洗涤剂、塑料、涂料、化妆品和护肤品等产品中,此外FBs也被添加到面粉<sup>[2]</sup>、大米<sup>[3]</sup>、食用菌<sup>[4]</sup>和食品包装材料<sup>[5]</sup>中。由于FBs在各工业领域的巨大需求,目前其年总产量达15万吨以上<sup>[6]</sup>。在我国,FBs的检测已贯穿产品生产、应用和安全监管全链条,并形成了多层次的标准体系。在工业产品领域,化工行业标准(如HG/T 3726-2023<sup>[7]</sup>)对其进行了质量控制;在消费品安全方面,强制性国家标准(如GB 15979-2024<sup>[8]</sup>)明确规定含纸的卫生用品中不得检出可迁移性FBs;而在技术层面,则发布了一系列检测方法国家标准,覆盖纺织品(FZ/T 01137-2016<sup>[9]</sup>)、纸制品(GB/T 27741-2018<sup>[10]</sup>)及化妆品(GB/T 40900-2021<sup>[11]</sup>)等相关产品,为全链条监管提供了系统性依据。由于FBs被广泛用作工业产品添加剂,其在产品生命周期中很容易释放到环境中。大多数FBs含有氰苯基和二苯乙烯等对环境有害的化学基团,多种FBs已被美国环境保护署(USEPA)列为高产量化学品(HPVC)或持久性、生物累积性和毒性(PBT)化学品<sup>[12]</sup>。研究表明,4,4'-二氨基二苯乙烯-2,2'-二磺酸(DAST)、4,4'-双[(4-苯胺基-6-吗啉基-1,3,5-三嗪-2-基)氨基]二苯乙烯-2,2'-二磺酸二钠盐(CXT)和4,4'-双[2-[双(2-羟乙基)氨基]-4-苯胺基-均三嗪-6-氨基]二苯乙烯-2,2'-二磺酸二钠盐(FB 28)3种FBs对秀丽隐杆线虫生长、运动和繁殖的生理机能具有显著的抑制作用<sup>[13]</sup>。4,4'-双(2-磺基苯乙烯基)联苯钠盐(CBS)对人血清白蛋白(HSA)具有较强的亲和力,可使HSA的微环境和构象发生改变<sup>[14]</sup>。目前,FBs已在室内灰尘<sup>[15]</sup>、污泥<sup>[12]</sup>和地表水<sup>[16]</sup>等环境基质中检出,并在母乳和尿液<sup>[17]</sup>以及血液<sup>[18]</sup>等人体样品中检出,表明FBs广泛的环境分布与潜在的人体健康风险。

土壤对有机污染物具有吸附、降解和转化能力,是环境中有机污染物重要的“汇”<sup>[19]</sup>。其中,大气干湿沉降、再生水灌溉、污泥农用以及工业与生活排放是农业土壤中有机污染物的主要外源输入途径<sup>[20]</sup>。一项针对中国城市污泥中FBs的调查发现,FBs普遍存在且污染水平较高,其浓度中值高居我国乃至全球已报道污泥有机污染物的第二位<sup>[12]</sup>,揭示了其作为一种不可忽视的污染源对土壤环境造成潜在生态风险。此外,有机污染物在农业土壤中的储存与积累,可通过“土壤-植物-动物/人类系统”的路径进入食物链,对人类健康构成潜在威胁<sup>[21]</sup>。因此,探究FBs在农业土壤中的赋存特征及其环境行为,可为FBs的潜在生态环境影响和人体健康风险提供数据支撑。

尽管FBs的环境分布及其潜在风险已引起广泛关注,但针对我国农业土壤中FBs的系统研究仍相对匮乏,其在农业土壤环境中的污染状态尚不清楚、环境行为与归驱尚不明确。为填补这一空白,本研究以中国18个省/直辖市典型农业土壤为研究对象,采用高效液相色谱-三重四极杆质谱(HPLC-MS/MS)技术对农业土壤中19种目标FBs进行筛查识别和定量分析,探究其污染特征及不同地理区域的赋存状况,为FBs的合理使用和污染风险防控提供科学依据。

## 1 实验部分

### 1.1 实验仪器、材料与试剂

1.1.1 实验仪器 高效液相色谱-三重四极杆质谱联用仪(ExionLC AC-Triple Quad 5500, AB Sciex公司);真空冷冻干燥机(LGJ-18,中国北京松源华兴科技发展有限公司);万分之一电子分析天平(AUY220,日本岛津公司);超纯水仪(Milli-Q Integra,美国Millipor公司);涡旋振荡器(MX-S,美国Scilogex公司);数控超声波清洗器(KQ-500DB,中国昆山超声仪器有限公司);高速离心机(Centrifuge 5804R,德国Eppendorf公司);氮吹浓缩仪(MODEL 5085,美国Organomation公司)。

1.1.2 化合物标准品 目标化合物标准品包括13种非离子型FBs和6种离子型FBs。上述标准品部分购自Tokyo Chemical Industry(Tokyo, Japan),部分由国内FBs制造商提供,纯度均大于98%。目标化合物的全称、缩写、化学式和结构式见表1。采用苯并噻唑-D<sub>4</sub>(BTH-D<sub>4</sub>)作为非离子型FBs的内标,荧光增白剂71-D<sub>10</sub>(CXT-D<sub>10</sub>)作为离子型FBs的内标,均购自Toronto Research Chemical(Toronto, Canada)。

1.1.3 其他试剂与材料 甲醇(MeOH)、乙腈(ACN)和二氯甲烷(DCM)均为色谱纯,购自美国Fisher公司。Oasis-HLB固相萃取小柱(60 mg/3 mL)购自美国Waters公司。

## 1.2 样品采集

采集中国 18 个省份的 30 份农业土壤样品, 为了更好地分析和比较不同地区农业土壤的成分和特性, 基于沿海-内陆环境梯度, 将样品分为东部、中部和西部三大类。采样点分布图见图 1。在宏观层面上, 所有样品均以城市为单位制备为复合样品, 即每个复合样品由同一城市内多个主要区域采集的单一样品等量混合而成, 最终形成 30 份具有区域代表性的混合样本; 在微观操作上, 依据《土壤环境监测技术规范》(HJ/T 166-2004)<sup>[22]</sup>的相关要求, 采用梅花点法采集表层土壤样品, 采样深度为 0~20 cm 耕作层。在采样区域内(200 m×200 m)设置 5 个采样点并采集样品, 充分混合后制成样品。样品采集后立即装入预先清洁的聚乙烯袋中密封保存, 并立即运送至实验室。土壤样品冻干后研磨至均匀状态, 过 100 目筛, 于 -20 °C 保存。

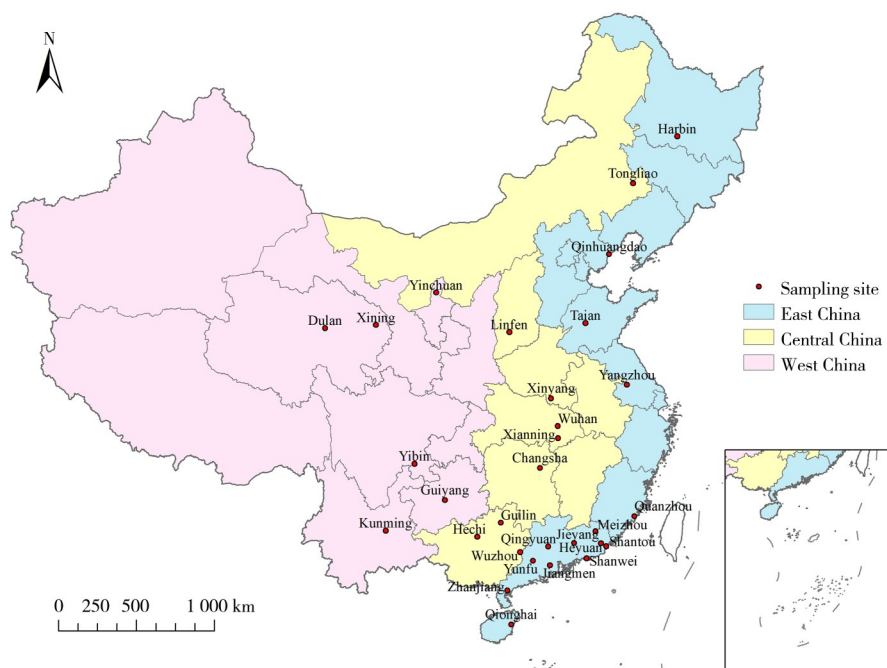


图 1 中国农业土壤样品采样点分布图

Fig. 1 Distribution of sampling points of agricultural soils in China

## 1.3 样品前处理

**1.3.1 非离子型 FBs 的样品前处理** 称取 200 mg 土壤样品置于 10 mL 玻璃离心管中, 加入 10 ng 内标代替品(BTH-D<sub>4</sub>), 在室温下平衡 30 min。样品中加入 3 mL DCM/ACN(体积比 3:7)混合溶液, 涡旋振荡 15 min, 超声处理 20 min 进行提取, 再以 3 800 r/min 离心 6 min 后, 收集上清液。重复上述步骤 1 次, 将 2 次提取的上清液合并, 在 2 L/min 的氮气气流下将样品浓缩至 0.5 mL。经 0.22 μm 滤膜过滤后, 保存于 -18 °C 待分析。

**1.3.2 离子型 FBs 的样品前处理** 称取 200 mg 土壤样品置于 10 mL 玻璃离心管中, 加入 10 ng 内标代替品(CXT-D<sub>10</sub>), 在室温下平衡 30 min。样品中加入 3 mL ACN/H<sub>2</sub>O(体积比 3:2)混合溶液, 涡旋振荡 15 min, 超声处理 20 min 进行提取, 再以 3 800 r/min 离心 6 min 后, 收集上清液。重复上述步骤 1 次, 将 2 次提取的上清液合并, 在 2 L/min 的氮气气流下将样品浓缩至 2 mL。将浓缩液通过 Oasis-HLB 固相萃取小柱进行净化。柱体依次加入 3 mL MeOH、3 mL H<sub>2</sub>O 进行活化, 将浓缩液上样后, 用 2 mL 含 5% MeOH 的水溶液淋洗, 再用 6 mL 含 5% 氨水的甲醇混合溶液洗脱。收集洗脱液, 在温和的氮气气流下将洗脱液浓缩至近干, 用 0.5 mL ACN/H<sub>2</sub>O(3:2)混合溶液复溶。经 0.22 μm 滤膜过滤后, 保存于 -18 °C 待分析。

## 1.4 仪器分析方法


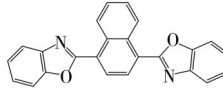
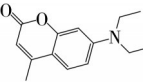
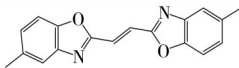
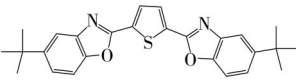
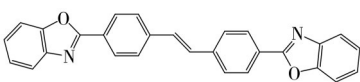
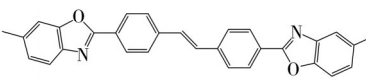
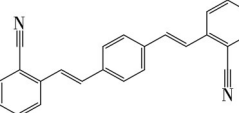
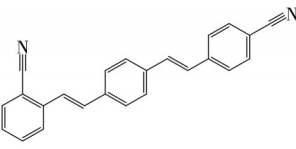
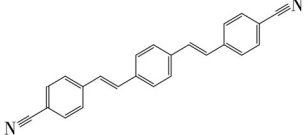
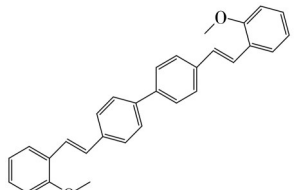
**1.4.1 色谱条件** 采用 XBridge BEH C<sub>18</sub>(2.1 mm×100 mm, 2.5 μm)色谱柱进行分离, 柱温 40 °C, 进样量 5 μL, 流速 0.3 mL/min。根据目标化合物的性质, 分别对非离子型 FBs 和离子型 FBs 选择不同的

流动相及梯度。针对非离子型FBs, 流动相为含0.1%甲酸的水溶液(A)及ACN(B), 梯度洗脱程序为: 0~1 min, 10% B; 1~8 min, 10%~90% B; 8~15 min, 90% B; 15~15.1 min, 90%~100% B; 15.1~18 min, 100% B; 18~18.1 min, 100%~10% B; 18.1~23 min, 10% B。针对离子型FBs, 流动相为含0.02%氨水的5 mmol/L乙酸铵溶液(A)及ACN(B), 梯度洗脱程序为: 0~2 min, 5% B; 2~2.1 min, 5%~65% B; 2.1~10 min, 65% B; 10~10.1 min, 65%~100% B; 10.1~14 min, 100% B; 14~14.1 min, 100%~5% B; 14.1~18 min, 5% B。

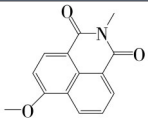
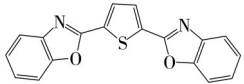
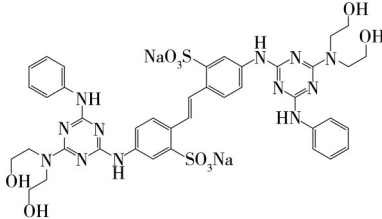
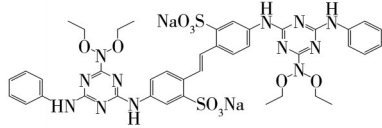
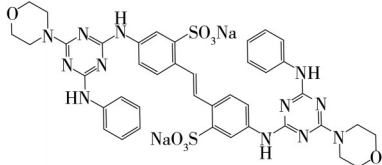
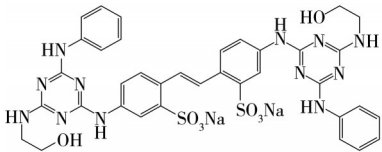
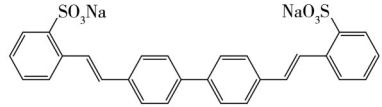
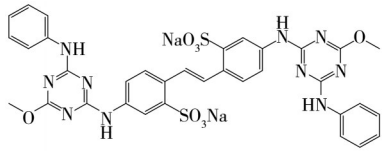
1.4.2 质谱条件 采用多反应监测(MRM)模式, 使用电喷雾离子源(ESI)。非离子型FBs在正(+)离子模式下监测, 离子喷雾电压为5 500 V, 离子源温度为550 °C; 离子型FBs在负(-)离子模式下监测, 离子喷雾电压为-4 500 V, 离子源温度为450 °C。幕帘气体:  $2.76 \times 10^5$  Pa, 碰撞气体:  $6.21 \times 10^4$  Pa, 雾化气体:  $3.10 \times 10^5$  Pa, 辅助加热气体:  $3.10 \times 10^5$  Pa。目标化合物的具体质谱参数见表1。

表1 目标化合物的全称、缩写、化学式、结构式及质谱参数

Table 1 Full names, abbreviations, formulas, chemical structures and mass spectrometric parameters of the target compounds

No.	Compound	Abbr. <sup>a</sup>	Formula	Chemical structure	RT <sup>b</sup> /min	Parent ion (m/z)	Product ion (m/z)	Declustering potential /eV	Collision energy /eV
Nonionic FBs									
1	4-(2-Benzoxazolyl)-4'-(5-methyl-2-benzoxazolyl)stilbene	KSN	C <sub>29</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		12.46	429.1	321.1 <sup>c</sup> 221.3	30 30	54 52
2	1, 4-Bis(2-benzoxazolyl)naphthalene	KCB	C <sub>24</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		12.17	363.1	269.2 <sup>c</sup> 65.0	220 220	56 78
3	7-Diethylamino-4-methylcoumarin	SWN	C <sub>14</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>2</sub>		9.03	232.1	188.1 <sup>c</sup> 160.1	188 161	40 48
4	1, 2-Bis(5-methyl-2-benzoxazolyl)ethylene	PF	C <sub>18</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		10.66	291.0	77.1 <sup>c</sup> 107.0	210 210	73 37
5	2, 5-Bis(5-tert-butyl-2-benzoxazolyl)thiophene	OB	C <sub>26</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S		14.34	431.2	399.2 <sup>c</sup> 415.1	86 86	75 80
6	4, 4'-Bis(2-benzoxazolyl)stilbene	OB-1	C <sub>28</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		12.00	415.1	207.1 <sup>c</sup> 321.2	30 30	50 55
7	4, 4'-Bis(5-methyl-2-benzoxazolyl)stilbene	OB-2	C <sub>30</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		13.02	443.3	335.2 <sup>c</sup> 336.2	30 30	55 49
8	1, 4-Bis(2-cyanostyryl)benzene	ER-I	C <sub>24</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub>		10.63	333.1	217.1 <sup>c</sup> 315.9	100 100	40 33
9	1-(2-Cyanostyryl)-4-(4-cyanostyryl)benzene	ER-II	C <sub>24</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub>		10.63	333.1	217.1 <sup>c</sup> 315.9	100 100	40 33
10	1, 4-Bis(4-cyanostyryl)benzene	ER-III	C <sub>24</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub>		10.63	333.1	217.1 <sup>c</sup> 315.9	100 100	40 33
11	4, 4'-Bis(2-methoxystyryl)biphenyl	FP	C <sub>30</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub>		12.37	419.2	91.1 <sup>c</sup> 119.1	80 80	57 37

(续表 1)

No.	Compound	Abbr. <sup>a</sup>	Formula	Chemical structure	RT <sup>b</sup> /min	Parent ion ( <i>m/z</i> )	Product ion ( <i>m/z</i> )	Declustering potential /eV	Collision energy /eV
12	4-Methoxy-N-methyl-1, 8-naphthalimide	AT	C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>3</sub>		8.45	242.0	185.0 <sup>c</sup> 127.2	183 182	28 35
13	2, 2'-(2, 5-Thiophenediyl)bis-benzoxazole	EBF	C <sub>18</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S		10.73	319.1	226.0 <sup>c</sup> 65.1	76 75	46 65
Ionic FBs									
14	4, 4'-Bis[2-[bis(2-hydroxyethyl)amino]-4-anilino-s-triazin-6-ylamino]stilbene-2, 2'-disulfonic acid sodium salt	FB28	C <sub>40</sub> H <sub>42</sub> N <sub>12</sub> Na <sub>2</sub> O <sub>10</sub> S <sub>2</sub>		6.13	457.3	333.2 <sup>c</sup> 293.1	-19 -10	-36 -40
15	5-[[4-Anilino-6-(diethoxyamino)-1, 3, 5-triazin-2-yl]amino]-2-[(E)-2-[4-[[4-anilino-6-(diethoxyamino)-1, 3, 5-triazin-2-yl]amino]-2-sulfonophenyl]ethenyl]benzenesulfonate sodium salt	BA	C <sub>40</sub> H <sub>42</sub> N <sub>12</sub> Na <sub>2</sub> O <sub>10</sub> S <sub>2</sub>		6.13	457.3	333.2 <sup>c</sup> 293.1	-19 -10	-36 -40
16	4, 4'-Bis[(4-anilino-6-morpholino-1, 3, 5-triazin-2-yl)amino]stilbene-2, 2'-disulfonic acid sodium salt	CXT	C <sub>40</sub> H <sub>38</sub> N <sub>12</sub> Na <sub>2</sub> O <sub>8</sub> S <sub>2</sub>		6.14	439.2	284.2 <sup>c</sup> 117.0	-9 -16	-41 -79
17	4, 4'-Bis[[4-anilino-6-(2-hydroxyethylamino)-s-triazin-2-yl]amino]-2, 2'-stilbenedisulfonate sodium salt	VBL	C <sub>36</sub> H <sub>34</sub> N <sub>12</sub> Na <sub>2</sub> O <sub>8</sub> S <sub>2</sub>		6.14	435.1	80.0 <sup>c</sup> 371.2	-32 -26	-91 -50
18	4, 4'-Bis(2-sulfos-tyryl)biphenyl sodium salt	CBS	C <sub>28</sub> H <sub>20</sub> Na <sub>2</sub> O <sub>6</sub> S <sub>2</sub>		6.13	258.2	226.1 <sup>c</sup> 79.7	-97 -76	-27 -63
19	Disodium 4, 4'-bis[(4-anilino-6-methoxy-1, 3, 5-triazin-2-yl)amino]stilbene-2, 2'-disulphonate	BBF	C <sub>34</sub> H <sub>28</sub> N <sub>10</sub> Na <sub>2</sub> O <sub>8</sub> S <sub>2</sub>		6.13	384.1	176.1 <sup>c</sup> 353.1	-38 -55	-38 -46

a: abbreviations; b: retention time; c: quantitative ion

## 1.5 质量保证与质量控制(QA/QC)

在样品前处理过程中, 每 10 份样品进行一次程序空白、基质加标和基质效应的序列分析。在程序空白中检测到的目标化合物, 对其在实际样品中检测的浓度进行空白校正。非离子型 FBs 与离子型 FBs 的加标水平均为 50 ng/g。对于非离子型 FBs, 基质加标回收率(RE)为 43%~90%, 相对标准偏差(RSD)

不超过10%; 基质效应(ME)为66%~100%, 部分化合物呈现轻微的离子抑制效应。对于离子型FBs, RE为42%~93%, RSD小于10%; ME为69%~86%, 也呈现轻微的离子抑制效应。以加标空白基质中信噪比(S/N)为3的浓度为方法检出限(MDL)。对于在程序空白中检测到的目标化合物, 其MDL定义为平均空白值加上3倍的标准偏差。非离子型FBs的MDL为0.004 21~0.644 ng/g, 离子型FBs的MDL为0.120~6.50 ng/g。非离子型FBs的标准曲线线性范围为0.01~50 ng/mL, 离子型FBs的标准曲线线性范围为0.1~200 ng/mL, 在该浓度范围内, 19种FBs均呈现良好的线性关系( $r^2 > 0.99$ )。浓度均以干重(dw)表示。

## 2 结果与讨论

### 2.1 农业土壤中荧光增白剂的赋存特征

由于ER-I、ER-II和ER-III是同分异构体, 在BEH  $C_{18}$ 色谱柱上无法实现有效分离, 因此将三者作为一个整体进行定量分析; 类似地, FB28和BA也是保留时间相同的同分异构体, 因此也作为整体进行定量, 目标化合物的MRM色谱图见图2。农业土壤样品中FBs的浓度描述性统计结果见表2。在19种目标FBs中, 共检测到两大类18种FBs, 其中14种FBs在高于50%的土壤样品中被检出。其中, OB、BBF、VBL、FB28/BA和CBS的检出率(DF)超过90%, 表明这些化合物在土壤中普遍存在。农业土壤中19种FBs的总浓度为27.5~391 ng/g, 中位浓度为160 ng/g。与Zeng等<sup>[12]</sup>在全国活性污泥(35 300 ng/g)中报道的FBs浓度相比, 农业土壤中FBs检出的浓度较低。这种差异可能由污染源输入、环境条件和环境行为等多方面的因素导致。其中, 活性污泥作为污水处理厂处理大量生活污水和工业废水的副产物, 被认为是有机污染物一个重要的汇<sup>[12]</sup>。相比之下, 农业土壤中有机污染物输入途径比较分散和有限, 主要包括大气沉降、污水灌溉和污泥施用等途径<sup>[23]</sup>, 因此有机污染物的输入强度通常远低于污水处理厂。而与中国农业土壤中其他有机污染物相比, 包括多氯联苯(1.071 ng/g)<sup>[24]</sup>、短链氯化石蜡(9.6 ng/g)<sup>[25]</sup>以及硫化促进剂(59.1 ng/g)<sup>[19]</sup>, FBs展现出较高的污染水平。因此, 农业土壤中FBs的广泛存在及其不容忽视的浓度水平, 凸显了对其进行重点关注的必要性。

所有6种离子型FBs均在土壤样品中检出, 其中BBF、VBL、FB28/BA和CBS的DF达到100%。农业土壤中6种离子型FBs的浓度为26.8~390 ng/g, 中位浓度为156 ng/g。显然, 离子型FBs是农业土壤中FBs的主要贡献者。离子型FBs广泛应用于洗涤产品中, 由于具有强极性, 导致其很容易随着生产和使用所排放的污水释放到周围环境, 进而造成污染。其中, BBF是离子型FBs中含量最丰富的化合物, 中位浓度为67.4 ng/g, 其次是VBL(40.1 ng/g)、FB28/BA(29.6 ng/g)、CXT(9.81 ng/g)和CBS(1.51 ng/g)。根据离子型FBs的化学结构, CBS是二苯乙烯联苯类化合物, 而其他5种离子型FBs则是双三嗪氨基二苯乙烯类化合物。Kramer等<sup>[26]</sup>研究指出, 自然环境中二苯乙烯类FBs的主要降解途径为光化学降解, 其中二苯乙烯联苯类的CBS光化学降解速度比双三嗪氨基二苯乙烯类的CXT和4, 4'-双[(4-(4-磺基苯胺基)-6-双(2-羟乙基)氨基)-1, 3, 5-三嗪-2-基]氨基]二苯乙烯-2, 2'-二磺酸盐(DAS 2)快3倍以上。三嗪环是一个稳定的芳香杂环, 能够有效地通过荧光、振动等方式耗散吸收的光能, 表现出很强的光稳定性; 而CBS中不含三嗪环结构, 因此其更多的能量可能用于引发自身的化学键断裂反应。农业土壤经过长时间的日晒, 部分CBS可能经过光降解过程, 导致CBS的浓度比其他5种离子型FBs低得多。

共检测到12种非离子型FBs, 其中OB、ER-I/II/III、OB-1、AT、PF和KCB的DF超过50%, OB的DF高达97%。农业土壤中13种非离子型FBs的浓度为0.557~6.62 ng/g, 中位浓度为1.34 ng/g。其中, ER-I/II/III中位浓度最高(0.329 ng/g), 其次是OB-1(0.109 ng/g)和OB(0.064 5 ng/g), 表明上述5种非离子型FBs在工业用途上的使用频率可能较高。然而, 农业土壤样品中非离子型FBs的浓度(1.34 ng/g)远低于离子型FBs(156 ng/g)。据报道, 非离子型FBs主要应用于纺织、造纸和塑料包装材料等工业场景<sup>[27]</sup>。与更多地应用于洗涤产品的离子型FBs相比, 非离子型FBs的使用量较低, 并且其在纺织品和纸制品等产品的生命周期中释放相对缓慢, 这可能是非离子型FBs在农业土壤中含量较低的原因。

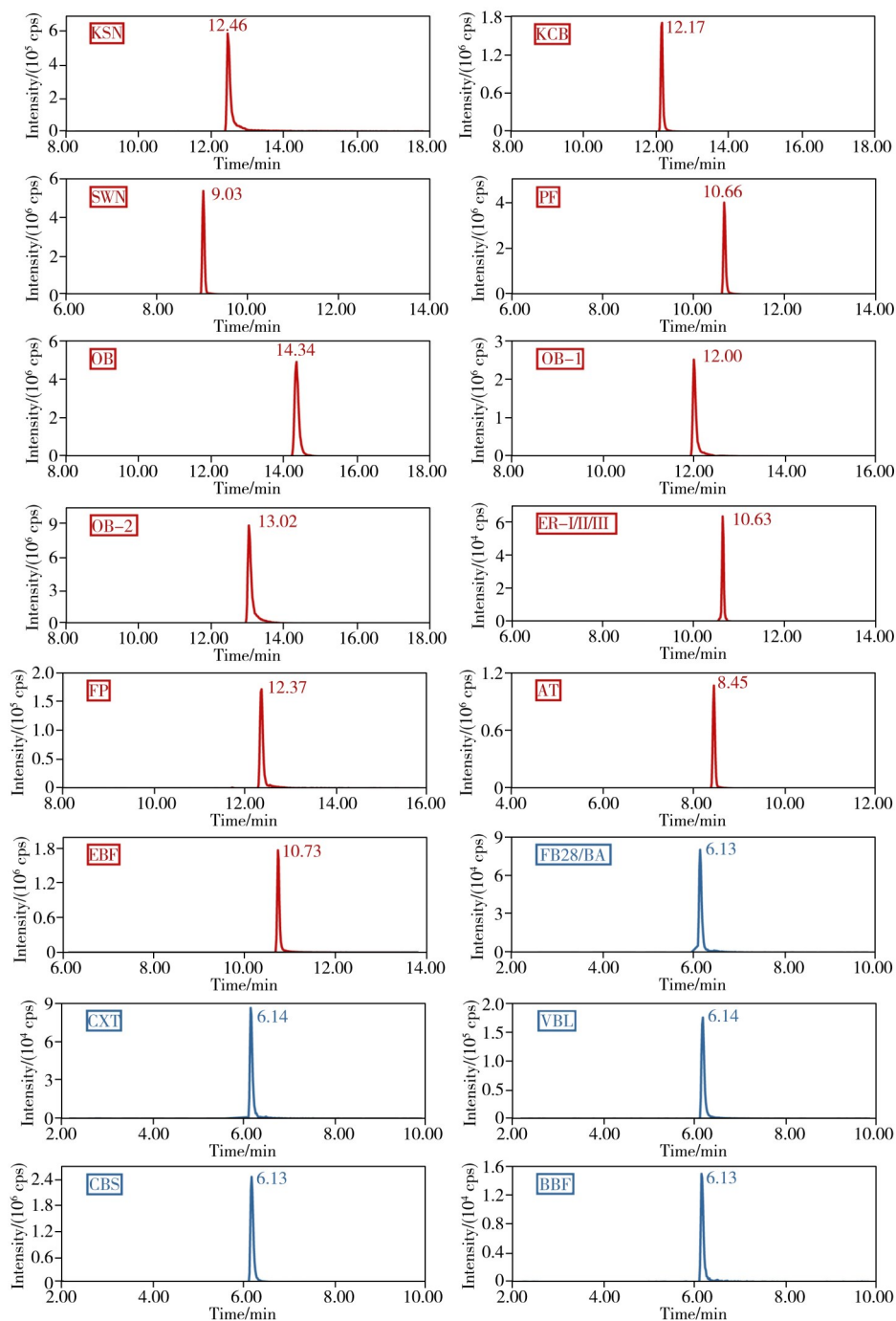


图2 目标化合物的MRM色谱图

Fig. 2 Multiple reaction monitoring chromatograms of the target compounds

the red chromatograms and the blue chromatograms represent nonionic FBs and ionic FBs, respectively

表2 土壤样品中荧光增白剂的浓度描述性统计结果(ng/g)

Table 2 Descriptive statistics of the concentrations (ng/g) of FBs detected in soil samples

Compound	DF <sup>a</sup> /%	GM <sup>b</sup>	Mean	Median	P95 <sup>c</sup>	Range
Nonionic FBs						
OB	97	0.072 2	0.219	0.064 5	0.729	nd <sup>d</sup> ~2.67
ER- I / II / III	83	0.280	0.416	0.329	1.07	nd~1.79
OB-1	63	0.142	0.582	0.109	3.10	nd~4.43
AT	60	0.022 5	0.035 9	0.021 2	0.114	nd~0.181
PF	53	0.027 3	0.059 8	0.027 2	0.288	nd~0.393
KCB	53	0.021 9	0.044 9	0.016 7	0.129	nd~0.347
SWN	17	nd	nd	nd	0.017 2	nd~0.017 8
EBF	13	nd	0.041 2	nd	0.079 0	nd~0.809

(续表2)

Compound	DF <sup>a</sup> /%	GM <sup>b</sup>	Mean	Median	P95 <sup>c</sup>	Range
KSN	13	nd	nd	nd	0.159	nd~0.323
OB-2	7	nd	nd	nd	nd	nd~0.275
FP	0	nd	nd	nd	nd	nd
∑ Nonionic FBs		1.43	1.83	1.34	5.18	0.557~6.62
Ionic FBs						
BBF	100	64.3	71.1	67.4	126	10.6~137
VBL	100	35.9	49.3	40.1	121	6.75~166
FB28/BA	100	29.6	32.9	29.6	67.3	8.83~76.3
CBS	100	1.50	1.88	1.51	4.78	0.272~5.33
CXT	83	6.39	10.9	9.81	22.7	nd~46.6
∑ Ionic FBs		146	166	156	339	26.8~390
∑ FBs		148	168	160	342	27.5~391

a: detection frequency; b: geometric mean; c: the 95th percentile; d: not detected

## 2.2 农业土壤中荧光增白剂的区域分布特征

中国三大区域以及各省市农业土壤样品中FBs的空间分布结果如图3和图4所示。具体而言,三大区域离子型FBs的中位浓度依次为:中部(185 ng/g)>东部(168 ng/g)>西部(121 ng/g),但其区域间分布差异未达到统计学显著水平( $p>0.05$ )。由于离子型FBs是农业土壤中FBs的主要贡献者,浓度占比超过98%,因此FBs总浓度的区域间分布差异也未达到统计学显著水平( $p>0.05$ )。离子型FBs作为一种增白、增亮功效的化学添加剂,被广泛应用于洗涤剂行业。而洗涤剂作为生活必需品,属于全民消费产业,无论东部、中部还是西部地区,每个人都在使用和排放。这可能是各大区域农业土壤中离子型FBs含量差异不大的原因。另外,由于离子型FBs强极性以及高水溶性的化学特性,其进入环境后主要存在于水相中,可能通过发达的水系迅速迁移扩散,而本地残留比例相对降低。因此,应用范围和环境行为可能共同影响离子型FBs的空间分布。值得关注的是,三大区域的非离子型FBs中位浓度依次为:东部(1.76 ng/g)>西部(1.39 ng/g)>中部(0.936 ng/g),其中东部地区农业土壤中非离子型FBs的浓度显著高于中部地区( $p<0.05$ ),呈现出明显的区域特征。据报道,我国纺织产业和造纸产业已形成众多产业集群,主要集中在长三角及珠三角等地<sup>[28]</sup>。图4显示,江苏省在全国农业土壤样品中非离子型FBs的浓度占比最高,中位浓度高达6.62 ng/g,其次是宁夏回族自治区(4.07 ng/g)、广东省(2.53 ng/g)和河南省(2.53 ng/g)。这些工业产品在我国东部地区较高的产量和使用可能会导致非离子型FBs通过多种途径转移到农业土壤中。因此,这可能是造成农业土壤中非离子型FBs这一区域差异特征的主要原因。

## 2.3 农业土壤中荧光增白剂的组成概况及相关性分析

我国农业土壤中FBs在不同地理区域的组成特征见图5。东部、中部和西部三大区域农业土壤中FBs呈现出相似的组成分布,离子型FBs在三大区域的组成分布中均处于主导地位,占FBs总浓度的98%以上。其中,离子型FBs的BBF、VBL和FB28/BA在农业土壤中含量丰富、分布广泛,在东部、中部和西部三大区域占FBs总浓度的90%~95%,表明这几类离子型FBs可能更倾向赋存于农业土壤中而不易受到光降解和生物降解等作用影响。另外,非离子型FBs在三大区域中约占FBs总浓度的0.5%~1.3%,OB-1、ER-I/II/III和OB是主要的非离子型FBs污染物。其中,东部(1.2%)和西部地区(1.3%)非离子型FBs的总丰度高于中部地区(0.5%)。与离子型FBs相比,虽然非离子型FBs在农业土壤中含量较低、分布较少,但大部分非离子型FBs可能具有更显著的持久性、生物累积性和毒性<sup>[12]</sup>。因此,非离子型FBs对农业土壤造成的污染与环境风险也不容忽视。虽然三大区域的FBs组成分布具有较高的相似性,但也存在差异,表明各地区的FBs污染特征可能受区域产业布局、污染源以及污染物环境行为与条件等主导因素的影响。

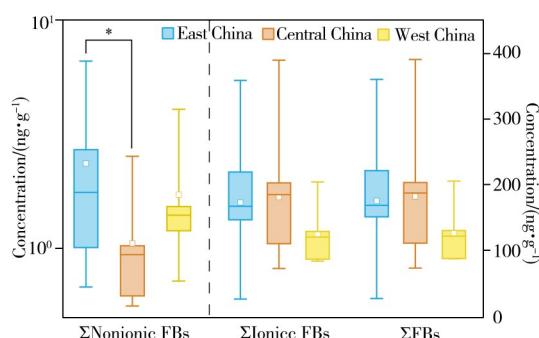


图3 中国三大区域土壤样品中检出率大于50%的FBs浓度分布图

Fig. 3 Box plot of concentrations of FBs with >50% detection in soil samples from three major regions of China

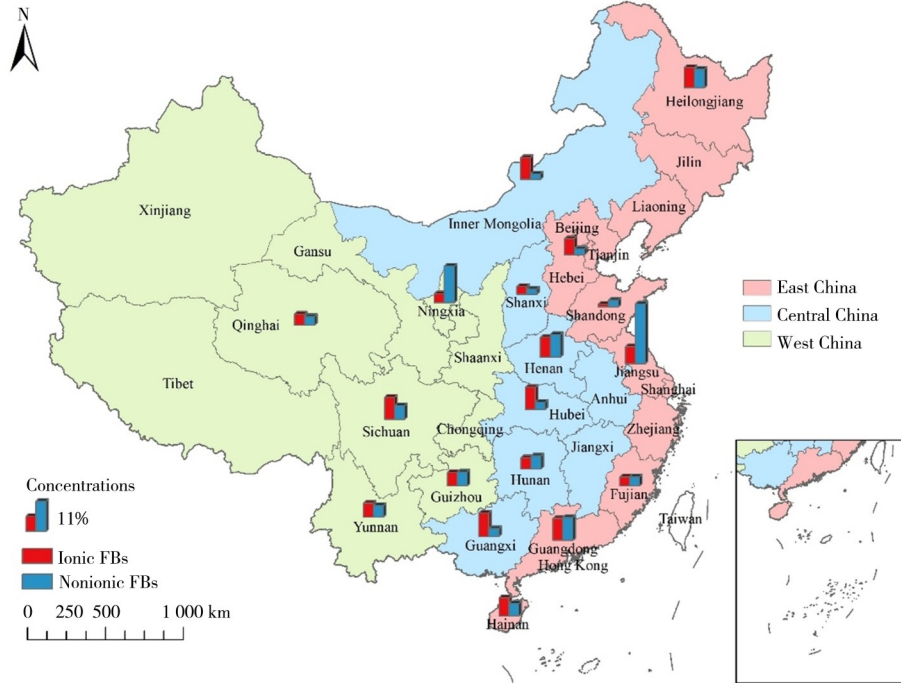


图4 中国各省/直辖市土壤样品中FBs的浓度空间分布图

Fig. 4 Spatial distribution of FBs concentration in soil samples across provinces/municipalities of China the bars represent the percentage of each type of FB relative to its total concentration

对DF>50%的化合物进行Spearman相关性分析,结果如图6所示。在55对FBs之间,共有24对在显著的浓度正相关性,其中10对的 $r=0.36\sim 0.46(p<0.05)$ 和14对的 $r=0.49\sim 0.76(p<0.01)$ 。具体而言,离子型FBs间均存在显著的浓度正相关关系;部分非离子型FBs间存在显著的浓度正相关关系,如OB与KCB和PF之间,KCB与PF和AT之间,PF与OB-1和AT之间以及ER-I/II/III与OB-1之间;另外,部分非离子型FBs与离子型FBs也存在显著的浓度正相关关系,如OB与BBF、VBL和FB28/BA之间,KCB与BBF、VBL、FB28/BA和CXT之间。相关性特征表明,这些化合物在农业土壤环境中可能具有共同的工业应用和污染来源或相似的环境行为以及归宿路径。

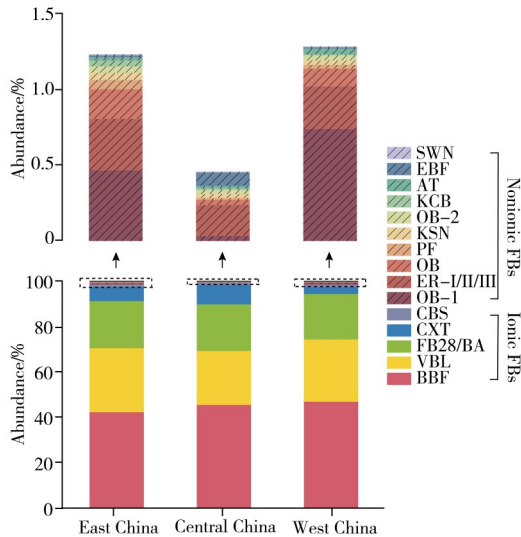


图5 中国三大区域土壤样品中FBs的组成概况

Fig. 5 Composition profiles of FBs in soil samples from three major regions of China

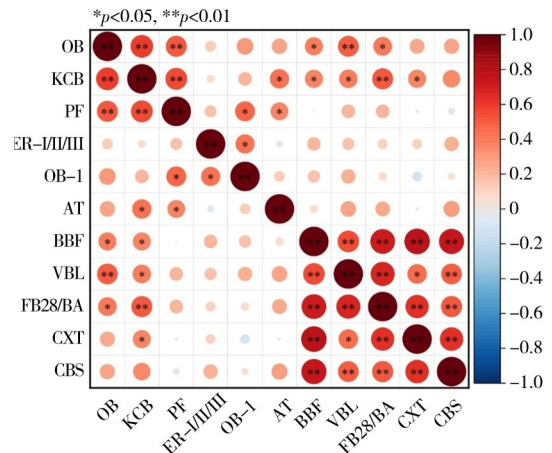


图6 土壤样品中检出率大于50%的FBs浓度之间的Spearman相关系数热图

Fig. 6 Heatmap of Spearman's correlation coefficients between concentrations of FBs with >50% detection in soil samples

### 3 结论

本研究对中国18个省/直辖市不同地区农业土壤中的FBs进行筛查识别与分析,发现FBs在农业土壤中被广泛检出,共检出两大类18种FBs,包含6种离子型FBs和12种非离子型FBs,其总浓度为

27.5~391 ng/g。东部地区(1.76 ng/g)农业土壤中非离子型FBs的浓度显著高于中部地区(0.936 ng/g,  $p < 0.05$ ), 呈现出明显的区域特征。东部、中部和西部三大区域农业土壤中FBs呈现出相似的组成分布, 以离子型FBs为主, 占FBs总浓度的98%以上。对土壤样品中DF>50%的化合物进行Spearman相关性分析, 发现同一类别的多数FBs间存在显著的浓度正相关性( $r=0.36\sim 0.76$ ,  $p < 0.05$ ), 提示这些化合物在农业土壤环境中可能具有共同的污染来源或相似的环境归趋。需要指出的是, 本研究受样本量制约, 对中国东部、中部和西部三大区域农业土壤中FBs污染情况的整体代表性有限。因此, 本文所揭示的FBs区域浓度格局应被视为在现有数据下的初步趋势, 其普遍性有待未来通过更大规模的系统采样加以验证。

#### 参考文献:

- [1] Wu Z J, Xu Y S, Li M C, Guo X D, Xian Y P, Dong H. *Anal. Methods*, **2016**, 8(5): 1052-1059.
- [2] Ding H, Ji W H, He J X. *J. Instrum. Anal.* (丁惠, 纪文华, 贺吉香. 分析测试学报), **2018**, 37(12): 1418-1424.
- [3] Chen Y S, Huang C H, Xu X M. *Food Anal. Methods*, **2021**, 14(4): 814-822.
- [4] Zhang X C, Li R, Zhou Y P, Bo Y N, Wang J L, Hu Y G. *Chin. J. Anal. Chem.* (张宪臣, 李蓉, 周艳萍, 薄艳娜, 王京力, 胡仪光. 分析化学), **2017**, 45(5): 777-783.
- [5] Zhou W L, Ding L, Cheng Y H, Xu Z, Chen M L, Fu X S. *Food Addit. Contam. A*, **2022**, 39(7): 11.
- [6] Lan M Y, Li H R, Hu L X, Yang Y Y, Ying G G. *Asian J. Ecotoxicol.* (蓝敏怡, 李会茹, 胡立新, 杨愿愿, 应光国. 生态毒理学报), **2021**, 16(5): 186-210.
- [7] HG/T 3726-2023. C.I. Fluorescent Whitening Agent 351 (Fluorescent Whitening Agent 351). Chemical Industry Standards of the People's Republic of China (C.I. 荧光增白剂 351 (荧光增白剂 351). 中华人民共和国化工行业标准).
- [8] GB 15979-2024. Hygienic Requirements for Disposable Sanitary Products. National Standards of the People's Republic of China (一次性使用卫生用品卫生要求. 中华人民共和国国家标准).
- [9] FZ/T 01137-2016. Textiles-Determination of Fluorescent Brighteners. Textile Industry Standards of the People's Republic of China (纺织品 荧光增白剂的测定. 中华人民共和国纺织行业标准).
- [10] GB/T 27741-2018. Paper and Board-Determination of Migratable Fluorescent Whitening Agents. National Standards of the People's Republic of China (纸和纸板 可迁移性荧光增白剂的测定. 中华人民共和国国家标准).
- [11] GB/T 40900-2021. Determination of Fluorescent Brightener 367 and Fluorescent Brightener 393 in Cosmetics-Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry. National Standards of the People's Republic of China (化妆品中荧光增白剂 367 和荧光增白剂 393 的测定 液相色谱-串联质谱法. 中华人民共和国国家标准).
- [12] Zeng L X, Han X, Pang S Q, Ge J L, Feng Z Q, Li J H, Du B B. *Environ. Sci. Technol.*, **2023**, 57(8): 3156-3165.
- [13] Castro-Sierra I, Duran-Izquierdo M, Sierra-Marquez L, Ahumado-Monterrosa M, Olivero-Verbel J. *Toxics*, **2024**, 12(1): 51.
- [14] Zhao L D, Liu J Y, Guo R H, Sun Q M, Yang H Q, Li H. *RSC Adv.*, **2017**, 7(44): 27796-27806.
- [15] Chen H, Han X, Zhu C Y, Du B B, Tan L, He R, Shen M J, Liu L Y, Zeng L X. *Environ. Sci. Technol.*, **2022**, 56(14): 10131-10140.
- [16] Guo R Y, Liang X G, Su M F, Sun R X, Yao B, Cui J S. *Environ. Sci.* (郭睿瑶, 梁潇戈, 苏梦飞, 孙瑞雪, 姚波, 崔建升. 环境科学), **2024**, 45(12): 7092-7099.
- [17] Han X, Wang L L, Liang B W, Chen Y Y, Xian J Q, Chen L, Zhu M S, Du B B, Zeng L X. *Environ. Sci. Technol.*, **2025**, 59(27): 13660-13670.
- [18] Yan Y B, Liang B W, Yang J W, Deng Q, Liang X Y, Chen H, Du B B, Zeng L X. *Toxics*, **2025**, 13(5): 352.
- [19] Liu L, Ge J L, Yu S Y, Hou X Y, Chen Y Y, Du B B, Zeng L X. *J. Instrum. Anal.* (刘利, 葛嘉莉, 余诗雨, 侯翔宇, 谌熠熠, 杜碧柏, 曾力希. 分析测试学报), **2025**, 44(8): 1612-1619.
- [20] Yang J, Wu Y, Li Y, Liu X R, Yang D Y, Jin R H, Ding F F, Li Y, Liu M. *J. East China Norm. Univ.: Nat. Sci.* (杨静, 邬言, 李月, 刘欣然, 杨丁业, 金芮合, 丁方方, 李晔, 刘敏. 华东师范大学学报: 自然科学版), **2024**, (6): 52-61.
- [21] Liu B L, Zhang H, Yu Y, Xie L W, Li J Y, Wang X X, Dong W H. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, **2020**, 78(2): 182-189.
- [22] HJ/T 166-2004. The Technical Specification for Soil Environmental Monitoring. National Environmental Protection Standard of the People's Republic of China (土壤环境监测技术规范. 中华人民共和国环境保护行业标准).
- [23] Jiang J L, Wu H Y, Wang L, Dong S N, Cao S H. *Acta Pedol. Sin.* (姜锦林, 吴慧毅, 王蕾, 董姝楠, 曹少华. 土壤学报), **2025**, 62(1): 29-39.
- [24] Wang H, An Q, Dong Y H, Li D C, Velde B. *J. Hazard. Mater.*, **2009**, 176(1/3): 1027-1031.
- [25] Wang X T, Zhang Y, Miao Y, Ma L L, Li Y C, Chang Y Y, Wu M H. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **2013**, 20(7): 4742-4749.
- [26] Kramer J B, Canonica S, Hoigné J, Kaschig J. *Environ. Sci. Technol.*, **1996**, 30(7): 2227-2234.
- [27] Zhou W L, Chen M L, Xu Z, Zhu S H, Ding L. *J. Instrum. Anal.* (周雯鹏, 陈茂龙, 许宙, 朱绍华, 丁利. 分析测试学报), **2020**, 39(9): 1137-1142.
- [28] Feng X B, Liu H. *R&D Manag.* (奉小斌, 刘皓. 研究与发展管理), **2021**, 33(4): 28-40.