

韦薇,曾昆,江羚,等. 环境中三氯生分布及其检测方法研究进展[J]. 江苏农业科学,2016,44(10):21-26.

doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2016.10.005

环境中三氯生分布及其检测方法研究进展

韦薇,曾昆,江羚,杜道林

(江苏大学环境与安全工程学院,江苏镇江 212013)

摘要:三氯生是一种常用的高效抗菌剂,因其对多种细菌、真菌具有杀灭和抑制作用而被广泛应用于个人护理产品。通常认为三氯生的毒性较低,但美国食品药品监督管理局(FDA)重启对三氯生安全性的评估,使三氯生再次引起人们的关注。已有研究表明,三氯生与雌激素结构类似,具有一定的内分泌干扰效应。本研究对三氯生在环境中的分布状况以及环境样本中痕量三氯生的检测方法进行了综述,并展望了检测方法的发展方向,为进一步评估三氯生的生态风险提供依据。

关键词:三氯生;环境;检测方法;生态风险

中图分类号: X502 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2016)10-0021-05

三氯生(triclosan,TCS)是目前常用的广谱、高效抗菌剂,对革兰氏阳性菌、革兰氏阴性菌、酵母、病毒均有高效的杀灭及抑制作用,被广泛应用于肥皂、牙膏、洗涤剂、洗发水等个人护理品。尽管三氯生的毒性较低,但关于“牙膏中三氯生致癌”的热议以及美国食品药品监督管理局重启对三氯生安全性的评估,使三氯生再次引起人们的关注。三氯生的使用已超过40年,据统计,全世界三氯生的年生产量接近1500 t,其中欧洲的使用量达到350 t,美国则超过450 t^[1-3]。欧盟^[4]及我国^[5]均规定,日化品中三氯生含量不得超过0.3%。三氯生具有较强的疏水性和脂溶性,易于在生物内富集。三氯生对水生生物具有一定毒性作用,对水生生物的存活数量和形态存在影响^[6-8]。由于三氯生与雌激素、己烯雌酚等结构类似,三氯生还具有激素效应,可影响到鱼类繁殖的性别比例,对机体激素分泌水平也存在干扰作用^[9-11]。个人护理品的大量使用使三氯生被排放到环境中,在污水处理厂进出水、污泥、河流、河口、沉积物中均有检出报道。本文综述了环境中三氯生的检出情况以及环境中痕量三氯生的检测方法,并展望了检测方法的进展,为三氯生的生态风险评估提供依据。

1 三氯生在水环境中的分布

1.1 三氯生在污水处理系统中的分布

三氯生随着日用护理品的使用进入污水排放系统,因此在污水处理厂的废水和活性污泥中可检出高浓度的三氯生(表1)。经污水处理系统处理后,三氯生并不能被完全消除,在污水处理厂的出水口仍可检出三氯生,其被排放到环境中并对下游水体造成污染。

收稿日期:2016-03-04

基金项目:国家自然科学基金(编号:31502118);江苏省自然科学基金(编号:BK20130507);中国博士后基金(编号:2013M541606);江苏大学高级人才启动金(编号:13JDC016)。

作者简介:韦薇(1991—),女,江苏镇江人,硕士,从事环境污染物生态效应及快速检测方法研究。E-mail:ww_19910521@163.com。

通信作者:杜道林,博士,教授,主要从事环境污染物生态效应及快速检测方法研究。E-mail:daolindu@163.com。

Ying等调查了2004—2005年澳大利亚19座污水处理厂的出水口污泥,以及周边5条河流的污水排放口上、下游水体中三氯生的含量,发现污水处理厂出水口的三氯生含量为23~434 ng/L,平均为108 ng/L;污水处理厂中三氯生在污泥中的含量为0.09~16.79 mg/kg,平均为2.32 mg/kg;周边河流的污水排放口及上、下游水体中的三氯生含量分别为14~75.9~47、21~43 ng/L^[12]。Rodil等对西班牙加利西亚区域2007—2008年污水、表面水、饮用水中的53种新兴污染物进行调查,在82%的污水进水口样本中检出三氯生,平均浓度为57 ng/L;在57%的出水口样本中检出三氯生,平均浓度为16 ng/L^[13]。Agüera等对西班牙2个污水处理厂的废水及污水处理厂出口的近海沉积物样品进行分析,发现污水中三氯生的浓度范围为0.8~37.8 ng/L,沉积物中三氯生的浓度范围为0.27~130.70 ng/g^[14]。Davis等调查了不同年份加利福尼亚污水处理厂活性污泥中三氯生的含量,发现7个样本中均有三氯生残留,浓度范围为490~13866 ng/g(干质量)^[15]。Singer等在瑞士戈绍和韦齐孔等地的废水处理厂采样,测得处理前废水中三氯生的浓度为42~213 ng/L,废水排放至河流后三氯生浓度降至11~98 ng/L,地表水中三氯生的浓度为50 ng/L^[3]。在红河流域不同废水处理厂的初始流量中,三氯生的含量为3000~14000 ng/L;经过处理后,废水中三氯生的含量降至161~462 ng/L^[16]。周雪飞等对上海市3座污水处理厂的水样和泥样进行了测定,结果表明,进水中三氯生的浓度为240.90~774.07 ng/L,泥样中三氯生的浓度为368.24~1000.01 μg/kg^[17]。梅瑜等对浙江省杭州市某污水处理厂的活性污泥进行了检测,活性污泥中三氯生的含量为55.00~86.65 μg/kg^[18]。

1.2 三氯生在水环境中的分布

地表水是污水处理厂、生活废水排放的直接受体,未被完全去除的三氯生随之进入地表水中,且三氯生具有较好的脂溶性,更加容易存留在水底沉积物中。国内外关于三氯生在水体中分布的调查数据见表2。美国地质调查局的研究显示,美国30个州的139条河流中有85条检测出三氯生,平均浓度为140 ng/L,最高浓度为2300 ng/L,检测频率高达

表1 三氯生在污水处理系统中的分布

国家	采样点	TCS 含量		文献
		污水 (ng/L)	底泥 (ng/g)	
美国	加利福尼亚污水处理厂	—	490 ~ 13 866	[15]
	红河流域废水处理厂	3 000 ~ 14 000(入口)	—	[16]
		161 ~ 462(出口)	—	
西班牙	加利西亚省污水处理厂	57(入口)	—	[13]
		16(出口)	—	
	阿尔美拉污水处理厂	0.8 ~ 37.8(出口)	0.27 ~ 130.70(出口)	[14]
中国	雷亚尔港污水处理厂			
	上海市污水厂	240.90 ~ 774.07	368.24 ~ 1 000.01a	[17]
澳大利亚	杭州市污水厂	—	55.00 ~ 86.65	[18]
	污水处理厂	23 ~ 434	90 ~ 16 790	[12]
瑞士	污水排放口	14 ~ 75	—	
	污水排放口上游	9 ~ 47	—	
	污水排放口下游	21 ~ 43	—	
	废水处理厂	42 ~ 213(入口)	—	[3]
		—	11 ~ 98(出口)	

注:数据后字母“a”表示单位为 ng/kg,“—”表示结果未见报道。下表同。

57.6%^[19]。瑞士的格拉特河、格里芬湖、苏黎世河等湖泊中检测到的三氯生浓度为 1.4 ~ 74.0 ng/L^[20]。鲁尔河下游的三氯生浓度最高可达 10 ng/L^[1]。Pintado 等调查发现,瓜达莱特河河口流域水体中三氯生的含量最高可达 310 ng/L,13 个采样点均有三氯生检出,浓度范围为 0.3 ~ 9.6 ng/g^[21]。Wilson 等调查了 2006—2007 年美国哈得逊河河口三氯生的分布情况,表面水、底泥中三氯生的浓度范围分别为 1 ~ 3、2 ~ 37 ng/L^[22]。Pintado 等调查了西班牙加的斯省污水、河流、地下水、附近海水中的三氯生含量,发现均有三氯生检出,浓度范围为 66 ~ 95 ng/L^[23]。

我国也有不少关于环境水体中检出三氯生的报道。Zhao 等调查了辽河、海河、黄河、珠江、东江水域的三氯生分布情况,发现 5 条河流中均有三氯生残留,表面水体含量最高可达 478 ng/L,底泥中含量高达 1 329 ng/g^[24]。吕敏等对福建省第二大河流九龙江流域水体中的 PPCPs 进行检测发现,16 个采样点均有三氯生检出,浓度范围为 0.299 ~ 1.990 ng/L^[25]。Lv 等研究发现,九龙江河水中的三氯生含量最高可达 14.1 ng/L,河口位置的浓度范围为 2.56 ~ 27.25 ng/L^[26]。Chau 等调查了我国香港地区梧桐河、林村河、维多利亚港水域中三氯生的含量,发现 3 个采样点夏、冬两季收集的水样均有三氯生检出,含量为 4.1 ~ 117.0 ng/L^[27]。姚思睿等对福州市白马河、大庆河、陆庄河、文藻河、屏西河沉积物进行检测,发现三氯生均有检出,浓度范围为 12.41 ~ 93.77 ng/g^[28]。孙静等对山东省济南市大明湖、小清河、黄河济南洛口段的水样进行分析,发现小清河、黄河济南洛口段均有三氯生残留,浓度分别为 66.9、35.5 ng/L^[29]。

2 环境中三氯生的分析方法

目前,三氯生的检测方法主要包括气相色谱法、液相色谱法、色谱-质谱联用技术、分光光度法等。随着生物技术的发展,酶联免疫分析法、电化学分析方法等新兴的检测方法也被引入到环境污染物的检测中。环境中三氯生的检测方法见表 3。

2.1 高效液相色谱及联用技术

高效液相色谱是最为常用的三氯生检测方法,由于环境

表2 三氯生在水环境中的残留

国家	采样点	TCS		文献
		水样 (ng/L)	底泥 (ng/g)	
美国	139 处	ND ~ 2 300	—	[19]
	哈得逊河	1 ~ 3	2 ~ 37	[22]
中国	辽河、海河、黄河、珠江、东江水域	ND ~ 478	ND ~ 1 329	[24]
	九龙江流域	0.299 ~ 1.990	—	[25]
	梧桐河	2.56 ~ 27.25	—	[26]
	林村河			
瑞士	维多利亚港	4.1 ~ 117.0	—	[27]
	白马河、大庆河、陆庄河、文藻河、屏西河	—	12.41 ~ 93.77	[28]
	大明湖	ND	—	
	小清河	66.9	—	[29]
德国	黄河济南洛口段	35.5	—	
	地表水	50	—	[3]
	格赖芬湖	1.4 ~ 14.0	—	[20]
	格拉特河	11 ~ 74	—	
西班牙	苏黎世湖	2.3 ~ 3.1	—	
	鲁尔河	< 10	—	[1]
德国	瓜达莱特河	27 ~ 310	0.3 ~ 9.6	[21]
	加利西亚表面水	10	—	[13]
	加利西亚饮用水	ND	—	
	瓜达莱特河	72 ± 0.5	—	[23]
德国	瓜达莱特周边地下水	66 ± 1	—	
	圣佩德罗湾	68 ± 1	—	

注:“ND”表示未检出。

样本中三氯生含量较低,为实现痕量三氯生的检测,须要辅助一些前处理方法对目标物进行富集。孙静等采用液液萃取的方式对环境水样中的三氯生进行富集,并应用 HPLC - ESI -

表3 环境样本中三氯生的检测方法

方法分类	样本前处理方法	分析方法	LOD (ng/L)	LOQ (ng/L)	线性范围 ($\mu\text{g/L}$)	文献
气相色谱法	硅胶柱	GC-MS	3	—	—	[49]
	C ₁₈ SPE	GC-ITMS	2	—	—	[27]
	SPME	GC-MS	2	—	0.030~10.000	[40]
	微波辅助提取	GC-MS/MS	—	400~800a	—	[50]
	Oasis HLB	GC-MS-SIM	60	200	—	[50]
	丙酮提取	GC-MS	0.59a	—	—	[39]
	SPE	GC-ECD	560	1 220	—	[28]
	SBSE-LD(水样)	GC-MS	5	—	—	[38]
	PLE(固体)	GC-MS	100a	—	—	[14]
	—	APGC-ToF-MS	0.04	—	—	[21]
高效液相色谱法	C ₁₈ SPE	GC-MS	0.2	—	9.7~485.0	[41]
	液液萃取	HPLC-ESI-MS	15	—	0.050~1.000	[29]
	液液微萃取	HPLC/UV	50	—	0.1~100.0	[30]
	液液微萃取	HPLC-UV	100	—	0.5~500.0	[32]
	液液萃取	HPLC-APCI-MS	180	—	0.26~0.61	[33]
	—	LC-MS/MS	0.7	—	1.0~500.0	[26]
	SPE	HPLC-MS	1.1	3.7	0.005~0.500	[25]
超高效液相色谱法	液液微萃取	UHPLC-TUV	134	—	0.05~100.00	[35]
	液相微萃取	UHPLC-TUV	1.15	—	0.01~100.00	[36]
	超声提取	UHPLC-MS	—	200~700	1~250	[37]
分光光度法	—	分光光度法	100b	—	200~80 000	[42]
	三氯生衍生化	分光光度法	75b	—	75~30 000	[43]
	超声辅助微萃取	分光光度法	5b	17b	20~180	[44]
其他检测方法	—	免疫分析	30	—	0.22~42.20	[45]
	—	磁珠免疫分析	12	—	0.06~0.50	[16]
	—	电化学检测	16 500	—	50~1 750	[46]
	—	印迹传感器	—	—	$2.0 \times 10^{-8} \sim 4.5 \times 10^{-6} \text{c}$	[47]
	—	印迹传感器	17d	—	50~1 000d	[48]

注:数据后字母“a”“b”“c”“d”分别表示单位为 ng/g、 $\mu\text{g/L}$ 、mol/L、ng/L。

MS 检测三氯生,该方法检出限为 15 ng/L,线性范围为 50 ~ 1 000 ng/L^[29]。江静等以 1-辛基-3-甲基咪唑六氟磷酸离子液体([C8MIM][PF6])为萃取剂,建立了基于中空纤维的离子液体液液微萃取方法,并结合 HPLC/UV 用于环境水样中三氯生的分析测定;优化后方法的检出限为 0.05 $\mu\text{g/L}$,线性范围为 0.1 ~ 100 $\mu\text{g/L}$ ^[30]。Gao 等以包硅碳纳米管为载体,以三氯生为模板分子,采用溶胶-凝胶技术制得三氯生的分子印迹碳纳米管,用于三氯生富集,并结合 HPLC/UV 建立了环境水样中三氯生的分析方法^[31]。Zheng 等采用基于漂浮有机液滴凝固的分散液液微萃取对三氯生进行富集,并联合 HPLC-UV 对三氯生进行定量分析,检测限为 0.1 $\mu\text{g/L}$,线性范围为 0.5 ~ 500.0 $\mu\text{g/L}$;与 LC-MS/MS 联用时,检测限为 0.002 $\mu\text{g/L}$,线性范围为 0.02 ~ 10.00 $\mu\text{g/L}$ ^[32]。周雪飞等建立了高效液相色谱/二极管阵列检测器(HPLC/DAD),对污水处理厂的污水和污泥中三氯生的含量进行测定,方法的检测限为 3.91 $\mu\text{g/L}$,定量检出限为 8.52 $\mu\text{g/L}$ ^[17]。区雪连等采用正己烷液液萃取三氯生,建立了高效液相色谱串联大气压化学电离源质谱(HPLC-APCI-MS)以测定水中的三氯生,仪器检测限为 0.18 $\mu\text{g/L}$;以城市生活污水、河水、自来水为基质加标回收率为 96.6% ~ 108.0%,检测限为 0.26 ~ 0.61 $\mu\text{g/L}$ ^[33]。Lv 等采用多反应监控模式,建立 LC-MS/MS 检测三氯生,其线性范围为 1.0 ~ 500.0 ng/mL,最低检测限为 0.7 ng/L^[26]。Silva 等采用搅拌棒吸附萃取-液解吸方法对样本进行提取和净化,建立了 HPLC-二极管阵列检测方

法,对三氯生的检测限为 0.1 $\mu\text{g/L}$,线性范围为 0.4 ~ 108.0 $\mu\text{g/L}$ ^[34]。吕敏等采用固相萃取-高效液相色谱-串联质谱检测方法,对水体中 15 种药品和个人护理用品进行检测,其中对三氯生的检测限为 1.1 ng/L,定量检出限为 3.7 ng/L,线性范围为 5 ~ 500 ng/L^[25]。

2.2 超高效液相色谱

超高效液相色谱具有灵敏度更高、分离速度更快等特点,对环境样本中痕量物质的检测具有极大优势。郭洁红等以二氯苯为萃取剂,分散液液微萃取对三氯生进行富集,联用 UHPLC-TUV 检测环境水样中的三氯生,方法的最低检测限为 134 ng/L,线性范围为 0.05 ~ 100.00 $\mu\text{g/L}$ ^[35]。郭洁红等又采用温度驱动液相微萃取法对三氯生进行富集,联用 UHPLC-TUV 检测环境水样中的三氯生,方法的最低检测限为 1.15 ng/L,线性范围为 0.01 ~ 100.00 $\mu\text{g/L}$ ^[36]。刘湘军等使用超高效液相色谱-串联质谱法在优化试验条件下,使三氯生在 1 ~ 250 $\mu\text{g/L}$ 范围内呈良好线性($r^2 > 0.995$),方法的定量下限(LOQ)分别为 0.2 ~ 0.7 $\mu\text{g/L}$,加标回收率为 86% ~ 116%,相对标准偏差(RSD)均不大于 15%^[37]。

2.3 气相色谱及联用技术

姚思睿等采用丙酮提取沉积物样品,利用 N-甲基-N-(三甲基硅烷基)三氟乙酰胺(MSTFA)对提取物中的三氯生进行衍生化,采用外标法定量,建立了 GC-MS 方法检测三氯生,该方法检出限为 0.59 ng/g,加标回收率为 85.6% ~ 95.7%^[28]。周雪飞等建立了气相色谱-电子俘获检测器,对

污水处理厂的污水、污泥中三氯生含量进行测定,该方法检测限可达 $0.56 \mu\text{g/L}$,定量检出限为 $1.22 \mu\text{g/L}$ ^[38]。贾妍艳等采用固相萃取-气相色谱-质谱联用技术,建立了水体中9种药品及个人护理用品的定量分析方法,其中三氯生检测限为 $0.06 \mu\text{g/L}$,定量检出限为 $0.20 \mu\text{g/L}$ ^[39]。Pintado 等建立了 GC-MS 方法来检测环境中的三氯生和甲基三氯生,对水样和泥样采用了不同富集方法,水样采用搅拌棒吸附萃取-液解吸方法进行富集,固体样本采用加压液体萃取法进行提取和净化,该方法对水样、固体样本中三氯生的检测限分别为 5 ng/L 、 0.1 ng/g ^[21]。Chau 等采用 C_{18} SPE 柱对水样中的三氯生进行富集和净化,联用气相色谱-离子阱质谱法进行定量分析,相对标准差 $< 16\%$,LOD 可达 2 ng/L ^[27]。Canosa 等采用聚丙烯酸酯(polyacrylate, PA)和聚二甲甲基硅氧烷-二乙炔苯(poly dimethylsiloxane-divinylbenzene)(PDMS-DVB)纤维对水样中的三氯生进行固相微萃取,并结合 GC-MS 对三氯生进行定量分析,发现2种前处理方法均能获得较好的相关系数(0.999),检测限均可达到 2 ng/L ;采用 PDMS-DVB 纤维经过40次萃取-衍生循环后,RSD($> 21.3\%$)显著增加,而 PA 纤维经过70次萃取-衍生循环后,RSD 仍小于 10% ,表明 PA 纤维的重复性较好^[40]。Pintado 等采用 GC 偶联时间飞行质谱方法,建立了水环境中102种污染物的多残留分析方法,所用的离子源为大气压气相电离源,经过优化后,对多数检测物的检测限低于 1 ng/L ,其中对三氯生的检测限为 0.04 ng/L ^[23]。伍筱琳等采用气质联用方法,对三氯生的检测范围为 $9.7 \sim 485.0 \mu\text{g/L}$,在此范围内呈现良好的线性关系;河水、海水中不同浓度加标的三氯生回收率为 $73\% \sim 101\%$,RSD 为 $4.5\% \sim 11.3\%$,该方法的检出限为 $0.2 \mu\text{g/L}$ ^[41]。

2.4 分光光度法

王成云等选取 282 nm 的吸收峰直接测定三氯生浓度,三氯生浓度在 $0.2 \sim 80.0 \text{ mg/L}$ 范围内呈良好的线性关系,线性相关系数为 0.9998 ,回收率为 $91.15\% \sim 103.51\%$,相对标准差均小于 5% ,检出限为 0.1 mg/L ^[42]。陆慧慧等对三氯生进行衍生化,在酸性条件下亚硝酸钠和对氨基苯磺酸生成重氮盐,三氯生在碱性条件下与此重氮盐发生偶合反应,形成的黄色偶氮化合物在 452 nm 处有最大吸光度;三氯生浓度在 $0.075 \sim 30.000 \text{ mg/L}$ 范围内呈良好的线性关系,检出限为 0.075 mg/L ^[43]。Cabaleiro 等以离子液体[C6MIM][PF6]为萃取剂,采用超声辅助乳化微萃取方法提取废水中的三氯生,并结合微量紫外可见分光光度法对形成的黄色偶氮衍生物进行定量分析,LOD、LOQ 分别为 0.05 、 $0.017 \mu\text{g/mL}$,线性范围为 $0.02 \sim 0.18 \mu\text{g/mL}$ ^[44]。

2.5 其他检测方法

基于抗原抗体特异性反应的酶联免疫分析方法具有灵敏度高、选择性高、成本低等优势,被广泛应用于医学、环境及食品检测中。Brun 等利用三氯生抗原抗体的特异性识别来检测三氯生,测得其最低检测限为 $0.03 \mu\text{g/L}$,三氯生检测线性范围在 $0.22 \sim 42.1 \mu\text{g/L}$ 之间,与三氯生相似物(包括甲基三氯生)的交叉反应率低于 10% ,变异系数(CV)小于 6% ^[45]。Shelver 等使用磁性粒子免疫方法建立了三氯生检测方法,最低检测限为 12 ng/L ,检测线性范围为 $62.5 \sim 500.0 \text{ ng/L}$,回

收率为 $83\% \sim 113\%$,变异系数(CV)小于 10% ^[16]。

由于传感器方法具有快速、灵敏度高等特点,近年来在快速分析领域得到了广泛应用。杨金泉等基于多壁碳纳米管(MWNT)制备了对三氯生有灵敏电化学生响应的化学修饰电极,并建立了一种快速、简便的三氯生电化学传感器方法,其线性范围为 $50 \sim 1750 \mu\text{g/L}$,检出限为 $16.5 \mu\text{g/L}$ ^[46]。刘瑛等以邻苯二胺为功能单体,以三氯生为模板,采用循环伏安法在玻碳电极表面合成性能稳定的三氯生分子印迹聚合膜,并应用印迹传感器对三氯生进行分析,其线性范围为 $20 \sim 4500 \text{ nmol/L}$ ^[47]。Atar 等制备了三氯生印迹 p(HEMAGA)膜,并将其修饰在烯丙基硫醇改性的 SPR 传感器金膜上,建立了快速、简便的传感器检测方法,该方法的检测限为 0.017 ng/mL ,线性范围为 $0.05 \sim 1.00 \text{ ng/mL}$;对方法进行选择性验证发现,相对选择性常数分别为 13.8 (TCS/TCC)、 11.4 (TCS/MTC),经过5次平衡、吸收、再生过程,信号强度并无显著改变,表明该方法具有较好的重现性^[48]。

3 展望

作为一种广谱抗菌剂,三氯生在个人护理产品中被广泛使用。不同的污水处理系统可去除大部分三氯生,但并不能完全将其去除,因此屡有环境水样中三氯生被检出的报道。经处理后,排放到环境中的三氯生含量大幅降低,但持续存在低浓度的三氯生仍对环境生态造成一定风险。环境样本尤其水体样本中三氯生的含量很低(ng/L 水平),因此对分析方法灵敏度的要求较高。常规仪器分析方法灵敏度高、结果准确,但复杂的样本前处理过程和昂贵的检测仪器限制了其在环境快速检测领域的广泛使用。以酶联免疫分析方法为代表的生物分析方法具有灵敏度高、检测快速、操作简便等优点,已成为环境中污染物快速分析的新方向;同时,借助纳米材料放大检测信号、传感器检测等手段有望进一步提高检测灵敏度,为痕量污染物分析及生态风险评估提供可靠的技术手段。

参考文献:

- [1] Kai B. Fate of triclosan and triclosan-methyl in sewage treatment plants and surface waters[J]. Archives of Environmental Contamination & Toxicology, 2005, 49(1): 9-17.
- [2] Halden R U, Paull D H. Co-occurrence of triclocarban and triclosan in U. S. water resources[J]. Environmental Science & Technology, 2005, 39(6): 1420-1426.
- [3] Heinz S, Stephan M, Céline T, et al. Triclosan: occurrence and fate of a widely used biocide in the aquatic environment; field measurements in wastewater treatment plants, surface waters, and lake sediments [J]. Environmental Science & Technology, 2002, 36(23): 4998-5004.
- [4] European Economic Community Council Directive 76/768 EEC (Appendix VI 81976) [S].
- [5] 中华人民共和国卫生部法制与监督司. 化妆品卫生规范[M]. 北京: 人民卫生出版社, 2007.
- [6] Ikumi T, Kei I K, Yusuke Y, et al. Ecotoxicity and screening level ecotoxicological risk assessment of five antimicrobial agents: triclosan, triclocarban, resorcinol, phenoxyethanol and p-thymol [J]. Journal of Applied Toxicology, 2013, 33(11): 1222-1229.

- [7] Nassef M, Matsumoto S, Seki M, et al. Pharmaceuticals and personal care products toxicity to Japanese medaka fish (*Oryzias latipes*) [J]. Journal of the Faculty of Agriculture Kyushu University, 2009, 54(2): 407–411.
- [8] Oliveira R, Domingues I, Grisolia C K, et al. Effects of triclosan on zebrafish early – life stages and adults [J]. Environmental Science & Pollution Research International, 2009, 16(6): 679–688.
- [9] James M O, Li W, Summerlot D P, et al. Triclosan is a potent inhibitor of estradiol and estrone sulfonation in sheep placenta [J]. Environment International, 2009, 36(8): 942–949.
- [10] Zorrilla L, Gibson E S, Crofton K, et al. The effects of triclosan on puberty and thyroid hormones in male Wistar rats [J]. Toxicological Sciences, 2009, 107(1): 56–64.
- [11] Raut S A, Angus R A. Triclosan has endocrine – disrupting effects in male western mosquitofish, *Gambusia affinis* [J]. Environmental Toxicology & Chemistry, 2010, 29(6): 1287–1291.
- [12] Ying G G, Kookana R S. Triclosan in wastewaters and biosolids from Australian wastewater treatment plants [J]. Environment International, 2007, 33(2): 199–205.
- [13] Rodil R, Quintana J B, Concha G E, et al. Emerging pollutants in sewage, surface and drinking water in Galicia (NW Spain) [J]. Chemosphere, 2012, 86(10): 1040–1049.
- [14] Agüera A, Fernández A A R, Piedra L, et al. Evaluation of triclosan and biphenylol in marine sediments and urban wastewaters by pressurized liquid extraction and solid phase extraction followed by gas chromatography mass spectrometry and liquid chromatography mass spectrometry [J]. Analytica Chimica Acta, 2003, 480: 193–205.
- [15] Davis E F, Klosterhaus S L, Stapleton H M. Measurement of flame retardants and triclosan in municipal sewage sludge and biosolids [J]. Environment International, 2012, 40(2): 1–7.
- [16] Shelver W L, Kamp L M, Church J L, et al. Measurement of triclosan in water using a magnetic particle enzyme immunoassay [J]. Journal of Agricultural & Food Chemistry, 2007, 55(10): 3758–3763.
- [17] 周雪飞, 陈家斌, 周世兵, 等. 三氯生检测方法的建立与优化 [J]. 中国给水排水, 2010(12): 126–129.
- [18] 梅瑜, 饶桂维, 许丽, 等. 杭州某污水处理厂活性污泥中三氯生含量测定 [J]. 环境污染与防治, 2015, 37(9): 76–79.
- [19] Kolpin D W, Furlong E T, Meyer M T, et al. Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in U. S. streams, 1999–2000: a national reconnaissance [J]. Environmental Science & Technology, 2002, 36: 1202–1211.
- [20] Lindström A, Buerge I J, Poiger T, et al. Occurrence and environmental behavior of the bactericide triclosan and its methyl derivative in surface waters and in wastewater [J]. Environmental Science & Technology, 2002, 36: 2322–2329.
- [21] Pintado H M G, González M E, Lara M P A. Determining the distribution of triclosan and methyl triclosan in estuarine settings [J]. Chemosphere, 2014, 95: 478–485.
- [22] Wilson B, Chen R F, Cantwell M, et al. The partitioning of triclosan between aqueous and particulate bound phases in the Hudson River Estuary [J]. Marine pollution bulletin, 2009, 59(4): 207–212.
- [23] Pintado H M G, González M E, Lara M P A. Atmospheric pressure gas chromatography – time – of – flight – mass spectrometry (APGC – ToF – MS) for the determination of regulated and emerging contaminants in aqueous samples after stir bar sorptive extraction (SBSE) [J]. Analytica Chimica Acta, 2014, 851: 1–13.
- [24] Zhao J L, Zhang Q Q, Chen F, et al. Evaluation of triclosan and triclocarban at river basin scale using monitoring and modeling tools: implications for controlling of urban domestic sewage discharge [J]. water research, 2013, 47(1): 395–405.
- [25] 吕敏, 孙倩, 李妍, 等. 固相萃取 – 高效液相色谱 – 串联质谱测定九龙江流域水中药品和个人护理用品 [J]. 厦门大学学报: 自然科学版, 2012, 51(6): 1047–1053.
- [26] Lv M, Sun Q, Xu H, et al. Occurrence and fate of triclosan and triclocarban in a subtropical river and its estuary [J]. Marine pollution bulletin, 2014, 88(1): 383–388.
- [27] Chau W C, Wu J, Cai Z. Investigation of levels and fate of triclosan in environmental waters from the analysis of gas chromatography coupled with ion trap mass spectrometry [J]. Chemosphere, 2008, 73(1): S13–S17.
- [28] 姚思睿, 魏然, 杨柳明, 等. 气相色谱 – 质谱联用同时测定沉积物中三氯生和甲基三氯生 [J]. 实验技术与管理, 2015, 32(1): 78–81.
- [29] 孙静, 赵汝松, 王霞, 等. 液液萃取 – HPLC – ESI – MS 法同步测定环境水样中的三氯卡班和三氯生 [J]. 齐鲁工业大学学报: 自然科学版, 2011, 25(1): 35–37.
- [30] 江静, 邵晓玲, 常真, 等. 中空纤维支撑离子液体液液微萃取法检测环境水体中的三氯生 [J]. 分析化学, 2012, 40(8): 1257–1261.
- [31] Gao R X, Xuan K, Fuhai S, et al. Synthesis and evaluation of molecularly imprinted core – shell carbon nanotubes for the determination of triclosan in environmental water samples [J]. Journal of Chromatography A, 2010, 1217(52): 8095–8102.
- [32] Zheng C, Zhao J, Bao P, et al. Dispersive liquid – liquid microextraction based on solidification of floating organic droplet followed by high – performance liquid chromatography with ultraviolet detection and liquid chromatography – tandem mass spectrometry for the determination of triclosan and 2,4 – dichlorophenol in water samples [J]. Journal of Chromatography A, 2011, 1218(25): 3830–3836.
- [33] 区雪莲, 胡勇有, 朱斌. 高效液相色谱串联大气压化学电离源质谱 (HPLC – APCI – MS) 法测定水中三氯生 [J]. 环境化学, 2012, 31(6): 899–914.
- [34] Silva A R M, Nogueira J M F. New approach on trace analysis of triclosan in personal care products, biological and environmental matrices [J]. Talanta, 2008, 74(5): 1498–1504.
- [35] Guo J H, Li X H, Cao X L, et al. Determination of triclosan, triclocarban and methyl triclosan in aqueous samples by dispersive liquid – liquid microextraction combined with rapid liquid chromatography [J]. Journal of Chromatography A, 2009, 1216: 3038–3043.
- [36] Guo J H, Li X H, Cao X L, et al. Temperature – controlled ionic liquid dispersive liquid phase microextraction combined with ultra – high – pressure liquid chromatography for the rapid determination of triclosan, triclocarban and methyl – triclosan in aqueous samples [J]. Science China – Chemistry, 2010, 53(12): 2600–2607.
- [37] 刘湘军, 赵妍, 赵珊, 等. 超高效液相色谱 – 串联质谱法同时测定日化产品中的三氯生与三氯卡班 [J]. 分析测试学报, 2013, 32(1): 64–68.

徐 笠,陆安祥,王纪华. 温度变化对重金属植物有效性影响的研究进展[J]. 江苏农业科学,2016,44(10):26-30.
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2016.10.006

温度变化对重金属植物有效性影响的研究进展

徐 笠,陆安祥,王纪华

(北京农业质量标准与检测技术研究中心/农产品产地环境监测北京市重点实验室,北京 100097)

摘要:近年来,全球气候变化及重金属污染研究一直是植物生态学研究领域的热点。温度变化一方面通过改变植物的生长和发育、细胞膜的流动性、细胞膜上重金属运输载体的数量和种类来影响重金属的植物有效性,另一方面通过改变环境介质中重金属的赋存形态和分布规律,进而影响重金属的植物有效性。国际标准化组织和美国国家研究委员会定义植物有效性是个动态过程,即环境有效性、环境植物有效性、毒理植物有效性。关于重金属的植物有效性,国内外已经开展了大量的研究。本文综述了温度变化影响重金属植物有效性的研究进展,并展望了今后研究方向。

关键词:重金属;温度;植物有效性;蛋白组学

中图分类号:X173 **文献标志码:**A **文章编号:**1002-1302(2016)09-0026-05

近年来,由于温室气体排放导致的全球温度升高,引起了人们的广泛关注。据 IPCC 第 5 次评估报告,从 1880 年到 2012 年,全球地表平均温度大约升高了 0.85 °C^[1]。最近 60 年中我国气温上升尤其明显,平均每 10 年升高约 0.23 °C,几乎是全球升高速率的 2 倍^[2]。除此之外,生态环境破坏导致异常气候^[3]、设施农业建设导致农田生态系统气候发生变化时有出现^[4],上述诸因素均可造成自然界小区域或者大范围

的温度发生显著变化^[5]。

温度作为生物机能的一种动力,影响植物的蒸腾、水势、吸收、新陈代谢,以及几乎所有的酶促反应、休眠和生长发育^[6-7]。Lafta 等研究发现,高温处理下马铃薯叶片中葡萄糖含量的变化很小,而蔗糖含量升高,淀粉含量减少^[8]。Hood 等研究了 5 种温度(8、15、22、29、35 °C)条件下,金鱼草(*Antirrhinum majus* L.)对土壤中营养元素的吸收情况,结果表明,铜和铅的吸收情况与温度变化没有关系,而氮、磷、钾、钙和铁等元素在 22 °C 下吸收量最大^[9]。Hashimoto 等研究了胁迫下水稻的蛋白质表达变化,结果表明,水稻叶片中与能量代谢有关的蛋白质含量上调,与防御有关的蛋白含量下调^[10]。生长于自然界的植物在应对上述种种因素带来的温度变化的同时,还会受到各种污染物如重金属的胁迫^[11]。近年来,由于人口的快速增长和工业的迅速发展,大量的重金属

收稿日期:2015-08-20

基金项目:国家公益性行业(农业)科研专项(编号:201403014-04)。

作者简介:徐 笠(1984—),男,安徽宣城人,博士,助理研究员,从事重金属生物有效性及毒理效应研究。E-mail: xuliforever@163.com。

[38]周雪飞,陈家斌,周世兵,等. 污水处理系统中三氯生固相萃取(SPE)-气相色谱(GC)-电子俘获检测器(ECD)测定方法的建立和优化[J]. 环境化学,2011,30(2):506-510.

[39]贾妍艳,谭建华,徐 晨,等. 固相萃取-气相色谱-质谱法同时测定水中 9 种药品及个人护理用品[J]. 色谱,2014(3):263-267.

[40]Canosa P, Rodriguez I, Rubí E, et al. Optimization of solid-phase microextraction conditions for the determination of triclosan and possible related compounds in water samples[J]. Journal of Chromatography A, 2005, 1072(1):107-115.

[41]伍筱琳,刘 沿,姚子伟,关道明. 气相色谱-质谱联用测定环境样品中三氯生[J]. 分析试验室,2009,28(1):26-29.

[42]王成云,钟声扬,李泳涛,等. 分光光度法快速测定纺织品中的三氯生[J]. 光谱实验室,2011,28(3):1097-1100.

[43]陆慧慧,陶冠红. 分光光度法测定日化品中的三氯生[J]. 光谱实验室,2009,26(3):487-490.

[44]Cabaleiro N, Pena P F, de la Calle I, et al. Determination of triclosan by cuvetteless UV-vis micro-spectrophotometry following simultaneous ultrasound assisted emulsification-microextraction with derivatization; use of a micellar-ionic liquid as extractant [J]. Microchemical Journal, 2011, 99(2):246-251.

[45]Brun E M, Emilio B, Rosa P, et al. Selective enzyme-linked immu-

nosorbent assay for triclosan: Application to wastewater treatment plant effluents [J]. Environmental Science & Technology, 2008, 42(5):1665-1672.

[46]Yang J, Peng W, Zhang X. Electrochemical sensor for rapid detection of triclosan using a multiwall carbon nanotube film [J]. Journal of Agricultural & Food Chemistry, 2009, 57(20):9403-9407.

[47]刘 瑛,宋启军. 三氯生分子印迹传感器的制备及其性能研究 [J]. 分析试验室, 2009, 28(8):107-109.

[48]Atar N, Eren T, Yola M L, et al. A sensitive molecular imprinted surface plasmon resonance nanosensor for selective determination of trace triclosan in wastewater [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2015, 216:638-644.

[49]Ramaswamy B R, Shanmugam G, Velu G, et al. GC-MS analysis and ecotoxicological risk assessment of triclosan, carbamazepine and parabens in Indian rivers [J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 186(2/3):1586-1593.

[50]Morales S, Canosa P, Rodríguez I, et al. Microwave assisted extraction followed by gas chromatography with tandem mass spectrometry for the determination of triclosan and two related chlorophenols in sludge and sediments [J]. Journal of Chromatography A, 2005, 1082(2):128-135.