

广东省典型城市污泥中三氯生及其转化产物的分布特征

朱丽可^{1,2}, 程根^{1,2}, 宋寒^{1,2}, 曾祥英¹, 高淑涛¹, 于志强^{1*}

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, 广东 广州 510640; 2. 中国科学院大学, 北京 100049

摘要: 三氯生 (triclosan, TCS) 因具有良好的杀菌、抗菌特性而被广泛应用于个人护理用品中, 已成为全球性的新型环境污染物。该研究建立了结合态 TCS 的定量表征方法, 完善了不同赋存形态 TCS 的分析方法。在此基础上采用液相色谱-三重四级杆串联质谱和气相色谱-三重四级杆串联质谱, 定量分析广东省 7 家污水处理厂污泥中 TCS 和甲氧基三氯生 (methyl triclosan, MTCS) 的含量水平和组成特征; 并通过表征结合态 TCS 在城市污泥中的含量水平, 初步探讨了 TCS 在污泥中的赋存状态和转化。结果显示, 城市污泥中普遍存在 TCS 和 MTCS, 同时可检测到结合态 TCS, 其含量水平范围分别为 374.4~27 978.1、26.2~150.3 和 nd~129.1 ng·g⁻¹, 不同污水处理厂污泥中 TCS 或 MTCS 的含量可能受污水来源、日处理污水量、处理工艺等因素影响而存在明显差异; 同时, 污泥有机质可影响 TCS 的赋存形态。通过对不同污水源污泥中 MTCS/TCS (0.3%~27.6%) 和结合态-TCS/自由态-TCS (0.0%~8.6%) 进行对比分析发现, 生活污水源污泥中 MTCS 较多, 结合态 TCS 较少, 而混合污水源 (即生活污水+工业废水) 污泥则相反, 表明 TCS 转化生成 MTCS 与 TCS 形成结合态之间可能存在竞争关系。研究结果可为加深对 TCS 环境转化与归宿的认识以及生态风险评估提供理论支撑。

关键词: 城市污泥; 三氯生; 甲氧基三氯生; 结合态; 分布特征

DOI: 10.16258/j.cnki.1674-5906.2017.07.017

中图分类号: X13

文献标志码: A

文章编号: 1674-5906 (2017) 07-1210-06

引用格式: 朱丽可, 程根, 宋寒, 曾祥英, 高淑涛, 于志强. 2017. 广东省典型城市污泥中三氯生及其转化产物的分布特征[J]. 生态环境学报, 26(7): 1210-1215.

ZHU Like, CHENG Gen, SONG Han, ZENG Xiangying, GAO Shutao, YU Zhiqiang. 2017. Distribution characteristics on triclosan and its transformation products in typical municipal sludge of Guangdong Province [J]. Ecology and Environmental Sciences, 26(7): 1210-1215.

三氯生 (triclosan, TCS) 作为广谱型杀菌剂, 被广泛应用于肥皂、牙膏、化妆品、洗涤用品、除臭剂等个人护理品, 也用于医用器械、纺织品的消毒、抗菌处理 (Olaniyan et al., 2016; Lolas et al., 2012)。近期的研究显示, TCS 广泛分布于土壤 (McNamara et al., 2013)、沉积物 (Arpin-Pont et al., 2016)、生物体 (Hasegawa et al., 2007)、室内灰尘 (Hartmann et al., 2016) 及人体体液 (Rodricks et al., 2010) 中, 已经成为普遍存在的全球性污染物。生态、健康毒理研究证实, TCS 具有显著的生态毒性, 可影响微生物的群落组成、藻类数量 (Pinckney et al., 2017), 抑制藻类的光合作用 (Gonzalez-Pleiter et al., 2017), 同时还具有潜在的致癌性 (Yueh et al., 2014)、发育毒性 (Johnson et al., 2016)、内分泌干扰效应 (Mihaich et al., 2017) 等。因此, 有关 TCS 的生态健康风险评估成为了国际同行和政府职能部门广泛关注的科学问题。

TCS 的极性弱、亲脂性强 ($\text{LogKow} > 4$), 其进入环境后主要分布在大气颗粒物、沉积物、土壤及生物体中。模拟实验和野外观测结果表明, TCS 可在环境中发生光转化形成二噁英, 或经微生物及生物作用转化生成甲氧基三氯生 (methyl triclosan, MTCS) (Pintado-Herrera et al., 2014)。MTCS 具有比母体化合物更强的生物富集性和环境持久性, 因此在生物体内检测到较高浓度水平的 MTCS。通常来说, 影响 TCS 在水环境中存在水平高低的主要过程是吸附和降解转化, 但有机污染物通过微生物作用与有机质中的羟基、羧基、酚羟基等官能团发生化学键合反应, 从而以结合态形式将 TCS “锁定” 在沉积物和土壤中可能也是一个不可忽视的重要过程。Jin et al. (2008) 在渤海湾地区的沉积物中发现 23.8%~99% 的壬基酚是以结合态形式存在的; Li et al. (2015) 在含氧砂质土壤的研究中也发现部分四溴双酚 A 以结合态形式存在, 其比例占 66.5%。

基金项目: 国家自然科学基金杰出青年基金项目 (41225013); 国家自然科学基金项目 (41273121)

作者简介: 朱丽可 (1990 年生), 女, 硕士研究生, 主要从事新型有机污染物的环境行为研究。E-mail: Likee5200@163.com

*通信作者。E-mail: zhiqiang@gig.ac.cn

收稿日期: 2017-04-18

上述研究表明,结合态有可能成为影响有机污染物迁移转化的重要因素。由于 TCS 的化学结构与壬基酚、四溴双酚 A 类似,均含有酚羟基官能团,因此其也极有可能会产生结合态。然而,目前还尚未见到此方面的报道。

本研究在已有文献报道方法的基础上,建立了 TCS 结合态的分析方法,并通过在广东地区 7 家废水厂采集污泥,开展了 TCS 转化产物及其赋存状态的研究,初步探讨 TCS 在污泥中的浓度水平、组成特征及赋存状态,可为加深 TCS 的环境转化和归宿研究提供基础数据。

1 材料与方法

1.1 样品采集

2008 年 1—3 月采集广东省 7 家典型城市污水处理厂的污泥,分别为编号为 FSDP、NH、ZHGB、SZBH、SZNS、ZHGD 以及 KFQ。其中, FSDP、NH、ZHGB 为生活污水处理厂; SZBH、SZNS、ZHGD、KFQ 为混合污水处理厂, SZBH、SZNS、ZHGD 主要处理生活污水, KFQ 主要处理工业废水。各个污水处理厂的污水组成、日处理量、和 TOC 含量等相关信息详见表 1。污泥样品经冷冻干燥后挑除杂物,研磨并过筛(80 目),再放置于棕色广口瓶中于 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下保存,待分析。

表 1 7 家污水处理厂的相关信息
Table 1 Related information regarding the 7 studied wastewater treatment plants

样品名称 Sample name	污水组成 Composition of wastewater	日处理量 Daily capacity/(t·d ⁻¹)	有机碳含量 TOC/%
FSDP	100% domestic wastewater	200 000	17.7
NH	100% domestic wastewater	25 000	14.0
ZHGB	100% domestic wastewater	128 000	16.1
SZBH	91.5% domestic wastewater	300 000	19.2
SZNS	60% domestic wastewater	736 000	22.0
ZHGD	70% domestic wastewater	48 000	21.6
KFQ	75% industrial wastewater	30 000	20.4

1.2 实验材料

TCS、MTCS 以及 $^{13}\text{C}_{12}$ -MTCS、 $^{13}\text{C}_{12}$ 标记的双酚 A ($^{13}\text{C}_{12}$ -BPA) 均购自美国剑桥同位素实验室, D_3 -TCS、 D_3 -MTCS 购自加拿大 TRC 公司。所有溶剂均为色谱纯级别,纯度 >99%。其中,正己烷、甲

醇、乙腈购自德国 Merck 公司,丙酮购自美国 Mreda 公司,二氯甲烷购自德国 CNW 公司,甲基叔丁基醚购自德国 Sigma-Aldrich 公司。硅胶(80~100 目)、氧化铝(100~200 目)均用 3% 水去活化。凝胶色谱柱(GPC)填料为 Bio-Beads-SX-3(美国 Bio-Rad 公司); Oasis HLB 固相萃取柱(6 cc, 200 mg)购自美国 Waters 公司。

1.3 样品处理

1.3.1 自由态 TCS 的抽提与净化

污泥样品平衡至室温后,称取 1.0 g,加入回收率指示物(D_3 -TCS 和 D_3 -MTCS)及活化铜片(去除硫)后,用 200 mL 二氯甲烷索式抽提 72 h。抽提液经旋转蒸发仪浓缩至 1 mL,转换溶剂为正己烷后,经 GPC 柱去除脂肪等大分子化合物,收集 100~270 mL 淋洗液(正己烷/二氯甲烷=1:1, V/V)并浓缩至 10 mL,再切换成正己烷溶液,转移至特氟龙离心管进行中性、极性组分分离。

在正己烷浓缩液中加入 10 mL $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH-甲醇/水(1:1, V/V),振荡,离心,分离出有机相(中性组分,含 MTCS)和水相(极性组分,含 TCS);有机相再经上述碱液萃取 2 次;水相继续用 10 mL 正己烷萃取 1 次,合并所有有机相。向水相组分加入 180 mL 超纯水并用 $6\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 调节溶液 pH 至 2,将上述水相溶液转移至活化后的 Oasis 固相萃取柱,待所有水溶液全部进入 SPE 柱,抽干并依次用甲醇(1 mL)、甲醇/二氯甲烷(1:1, V/V, 4 mL×2)洗脱目标物。洗脱后的样品经氮吹浓缩并用甲醇定容至 500 μL ,加进样内标(^{13}C -BPA, $500\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 25 μL),通过 LC-MS/MS (ESI)检测 TCS。有机相组分经无水硫酸钠除水后浓缩至 1 mL,再利用硅胶氧化铝复合柱(由下至上依次为 6 cm 氧化铝、12 cm 中性硅胶和 2 cm 无水硫酸钠)进行净化,目标化合物用正己烷/二氯甲烷(1:1, V/V, 70 mL)进行洗脱,浓缩后用正己烷定容至 500 μL ,加入进样内标($^{13}\text{C}_{12}$ -MTCS, $1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 10 μL)后经 GC-MS/MS (EI)检测 MTCS。

1.3.2 结合态组分的抽提与净化

根据文献报道(Li et al., 2015; Zhang et al., 2009; Jin et al., 2008),将 1.3.1 中抽提后的污泥风干并置于反应瓶中,加入 15 mL $2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH-甲醇/水(9:1, V/V)溶液,反应温度为 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$,反应时间为 4 h。冷却至室温后,将反应液转移至特氟龙离心管,离心,分离出上层反应液和下层污泥。向反应液中加入 5 mL 超纯水后用 $6\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 调节 pH 至 2,用甲基叔丁基醚/正己烷(1:1, V/V, 10 mL)萃取 3 次,合并有机相后经无水硫酸钠除水,旋转蒸发仪浓缩至 1 mL,再经 GPC 柱净化。

后续流程同 1.3.1 中性分离。

1.4 仪器分析

TCS 采用液相色谱-三重四级杆质谱仪 (LC-MS/MS) 进行分析。高效液相为美国安捷伦 1100 液相色谱 (Agilent Technologies, Palo Alto, CA), 三重四极杆串联质谱系统为美国 API 4000 (Applied Biosystems, Foster City, CA)。质谱分析采用负离子电喷雾 (electrospray ionization negative ion mode, ESI) 和多重离子裂解监测模式 (multiple reaction monitoring, MRM)。具体条件如下: 色谱柱选用 Agilent HC-C18 (4.6 m×250 mm I.D., 5 μm), 进样量 20 μL, 流动相为水 (A)、甲醇 (B) 和乙腈 (C), 流速为 0.6 mL·min⁻¹; 初始流动相为 A : B : C=15 : 75 : 10 (V:V:V), 在 10 min 内调整至 B : C=80 : 20 (保持 13 min), 然后在 2 min 内调整为初始流动相并平衡 7 min。质谱条件: 电喷雾离子源 (ESI), 负离子多反应监测 (MRM) 扫描模式; 监测离子如下: D₃-TCS *m/z* 290.1>35.0; TCS *m/z* 287.1>35.0; ¹³C₁₂-BPA *m/z* 239.0>224.0 和 *m/z* 239.0>139.0。

MTCS 采用美国 Agilent 7000A 三重四级杆质谱仪测定 (GC-MS/MS)。色谱条件: 色谱柱为 DB-5MS (30 m×0.25 mm ID, 0.25 μm film); 脉冲不分流进样, 进样量为 1 μL; 进样口温度为 250 °C; 柱流量为 1.2 mL·min⁻¹; 气相色谱升温程序为: 柱始温为 80 °C, 保持 2 min; 以 20 °C·min⁻¹ 的速率升温至 200 °C; 再以 8 °C·min⁻¹ 的速率升温至 300 °C, 并保持 10 min。质谱条件: 正离子多反应监测 (MRM) 模式; 传输线温度为 280 °C; 离子源温度为 250 °C; 四级杆温度为 150 °C; 碰撞能 (CE) 为 20 V。监测离子如下: ¹³C₁₂-MTCS *m/z* 315.8>264 和 *m/z* 313.9>264; D₃-MTCS *m/z* 307>254 和 *m/z* 305>252; MTCS *m/z* 304>254 和 *m/z* 302>252。

1.5 质量控制和质量保证 (QC&QA)

TCS 和 MTCS 标准曲线浓度范围分别为 0.5~200 μg·L⁻¹ 和 0.25~500 μg·L⁻¹, 采用内标法进行定量分析; 目标化合物在相应浓度范围内线性良好 ($R^2>0.99$); TCS、MTCS 在污泥样品中的方法定量限均为 5 pg·g⁻¹ ($S/N=10$)。污泥样品分析过程中引入质控样品, 包括方法空白、空白加标、基质加标和平行样分析。实验测得空白样中 TCS 的平均质量浓度为 2.2 μg·L⁻¹, 该浓度远低于实际污泥样品中 TCS 的浓度, 对污泥样品中的目标物进行定量分析时均扣除背景值; 空白样均未检出 MTCS。空白加标中 TCS、MTCS 的回收率范围分别为 66.1%±0.7%、83.6%±3.1%; 基质加标中 TCS、MTCS 的回

收率范围分别为 97.5%±12.9%、94.8%±7.7%; 污泥样品中 D₃-TCS 和 D₃-MTCS 作为回收率指示物, 其回收率范围分别为 73.5%±15.9%和 110.0%±7.2%; 平行样中目标化合物的相对标准偏差 (RSD) 介于 0.2%~9.5%之间。用于监测仪器分析过程中 TCS 及 MTCS 响应稳定性的质控标样, 其日内和日间 (连续 7 d) 标准偏差 (RSD) 均小于 15%。

2 结果与讨论

2.1 三氯生结合态提取方法的优化

对于结合态的定量工作, 已有的文献报道 (Li et al., 2015; Zhang et al., 2009; Jin et al., 2008) 中, 绝大多数是通过高温下的碱性水解反应来断裂醚键和酯键。本研究基于上述文献方法, 采用冷凝回流-加热 (90 °C) 方式进行碱性水解反应, 反应液选为 2 mol·L⁻¹ 的 KOH-甲醇/水 (9 : 1, V:V) 溶液; 同时考虑到 TCS 自身的结构特点, 从两方面进行探讨和优化。一方面是 TCS 完成碱性水解反应后的萃取与净化。本研究参考人体血清中羟基多溴联苯醚 (结构类似于 TCS) 的萃取方法 (Ren et al., 2011), 选用甲基叔丁基醚/正己烷 (1 : 1, V:V) 的混合溶液萃取目标化合物。加标回收实验 ($n=6$) 结果显示, TCS 的回收率可达 90.0%±5.0%, 且具有较好的稳定性和重复性。另一方面, 因为 TCS 本身含有醚键, 在碱性水解反应时可能自身也会发生醚键断裂, 因此本研究利用 TCS 和 MTCS 标准品进行了碱性水解实验。研究结果显示, TCS 与 MTCS 在此条件下结构稳定且回收率较好, 其回收率分别为 90.0%±5.0%、109.3%±10.5%, 表明此水解反应条件下仅能断裂酯键而无法破坏 TCS 和 MTCS 自身的醚结构, 进一步确定了结合态残留提取方法的可行性。

2.2 三氯生及甲氧基三氯生的含量水平

表 2 列出了本研究污泥样品中 TCS 及 MTCS 的含量水平。从表 2 可知, TCS 和 MTCS 的质量分数范围分别在 374.4~27 978.1 ng·g⁻¹ 和 26.2~150.3 ng·g⁻¹ 之间, 平均值分别为 5 007.8 ng·g⁻¹ 和 69.6

表 2 城市污泥中三氯生、甲氧基三氯生、结合态三氯生的含量水平
Table 2 Content of triclosan, methyl triclosan and bound triclosan in the municipal sludge ng·g⁻¹

Sample name	TCS	MTCS	bound-TCS
FSDP	488.6	30.0	1.7
NH	765.0	150.3	23.8
ZHGB	374.4	103.3	nd
SZBH	2 215.4	26.2	56.2
SZNS	1 736.5	29.7	100.9
ZHGD	1 496.7	69.7	129.1
KFQ	27 978.1	78.0	nd

nd: 未检测到

ng·g⁻¹，表明 TCS 及 MTCS 已经成为城市污泥中普遍存在的新型污染物。不同污水厂污泥中 TCS 或 MTCS 的含量水平相差较大，这可能与污水处理厂的污水来源、日处理污水量、服务人口区域及处理工艺等多种因素相关。其中，KFQ 的 TCS 含量高达 27 978.1 ng·g⁻¹，显著高于其他样品 1 个数量级以上，其主要是因为 KFQ 处理的污水中 75% 为从事日用化学品生产的工业废水，而 TCS 作为杀菌、抑菌剂被添加在洗护用品、化妆品等个人护理用品中 (Clarke et al., 2011)。与世界其他国家或地区相比，本研究区污泥中 TCS 的含量水平整体上高于希腊 (0.0~1 840.0 ng·g⁻¹) (Gatidou et al., 2007)、西班牙 (54.0~2 987.0 ng·g⁻¹) (Sanchez-Brunete et al., 2010) 和中国香港 (206.4~3 525.8 ng·g⁻¹) (Tohidi et al., 2015) 等地区污泥的研究结果，而低于美国 (20 000.0~55 000.0 ng·g⁻¹) (Heidler et al., 2007)、英国 (11 220.0~28 220.0 ng·g⁻¹) (Butler et al., 2012) 等地区城市污泥中的含量水平。不同地区污泥 TCS 的含量波动较大，主要缘于污水来源及处理工艺的差异。

尽管 MTCS 含量水平显著低于 TCS，但所有样品中均检测到 MTCS，质量分数在 26.2~150.3 ng·g⁻¹ 之间，与西班牙 (4.0~311.0 ng·g⁻¹) (Sanchez-Brunete et al., 2010)、英国 (35.0~69.0 ng·g⁻¹) (Butler et al., 2012) 和香港 (nd~129.3 ng·g⁻¹) (Tohidi et al., 2015) 等地区的研究结果均存在明显差异。目前已有的研究证实，MTCS 是由好氧微生物促使 TCS 发生甲基化反应而形成 (Lozano et al., 2013)，通常情况下，TCS 经曝气池或好氧生化池后生成的 MTCS 显著增加 (Bester, 2005)；尽管 Chen et al. (2011) 发现 TCS 在缺氧条件下也可发生硝酸盐还原反应生成 MTCS，但其速率明显低于好氧条件。因此，MTCS 含量的高低主要受污水生物处理技术和微生物活性影响。本研究中，SZBH、SZNS 和 FSDP 的 MTCS 含量水平相对较低，而 NH 和 ZHGB 的 MTCS 含量水平较高，表明 NH 和 ZHGB 生物降解 TCS 的效果较好，这可能与污水处理工艺紧密相关，需要进一步开展研究，探讨影响 TCS 微生物转化的关键影响因素。

2.3 三氯生在污泥中结合态的特征

污泥中结合态 TCS 的含量水平如表 2 所示，从表 2 中可知，除 ZHGB、KFQ 外，其余 5 个污泥样品均检测到结合态 TCS 的存在，质量分数在 1.7~129.1 ng·g⁻¹ 之间，占 TCS 总量的 0.3%~8.6%。由于目前尚未见 TCS 结合态的正式文献报道，因此无法和其他研究进行对比。但从已有有机污染物结合态的研究报道看，污染物以结合态存在于土壤、

沉积物中的水平有显著的差异。Reddy et al. (2000) 对海洋沉积物及淡水沉积物的研究发现，沉积物中 6 种苯并三唑类衍生物的结合态含量相对较低 (0.0%~9.0%)，与本研究结果相近；而 Rieffer et al. (2011) 却发现矿质土壤中壬基酚结合态残留比例占了 27.0%，且主要发生在具有极性官能团的腐殖酸中。Jin et al. (2008) 在渤海湾地区的沉积物研究中也发现有 23.8%~99.0% 的壬基酚以结合态形式存在于沉积物中；Li et al. (2015) 在含氧砂质土壤的研究中更是发现以结合态形式存在的四溴双酚 A 比例高达 66.5%。

由于本研究污泥样品中 TCS 的自身含量水平差异较大，为了更准确地探讨 TCS 在环境过程中的降解转化行为，本研究中以 MTCS/TCS、结合态-TCS/自由态-TCS 的比值 (图 1) 进一步探讨 TCS 在污泥中的不同赋存状态和转化。

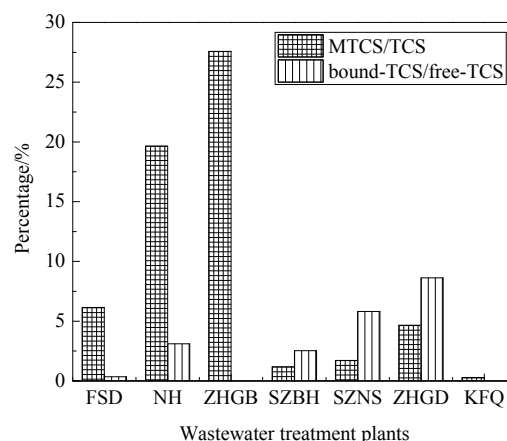


图 1 污泥中 MTCS/TCS 以及结合态-TCS/自由态-TCS 的对比分析
Fig.1 Comparison of MTCS/TCS and bound-TCS/free-TCS in the municipal sludge

由图 1 可知，本研究污泥中 MTCS/TCS 比值在 0.3%~27.6% 之间，结合态-TCS/自由态-TCS 则介于 0.0%~8.6% 之间。值得注意的是，MTCS/TCS 与结合态-TCS/自由态-TCS 之间呈现出不同的相关性。当污水来源为 100% 生活污水 (如 FSDP 和 NH) 时，生成 MTCS 的量远远大于 TCS-结合态的量；反之，当污水来源为混合源 (即生活污水+工业废水，如 SZBH、SZNS、ZHGD) 时，MTCS 的生成量则明显低于 TCS-结合态的生成量。导致该现象的原因可能与污水中污染物的组成、处理工艺 (如好氧、厌氧过程) 等相关。Jin et al. (2008) 对渤海湾沉积物中壬基酚 (NP) 的研究显示，表层沉积物中的结合态 NP 含量 (23.8%~57.3%) 明显低于深层沉积物 (57.5%~99.0%)，这说明与好氧或有氧体系相比，厌氧体系更有利于污染物结合态的形成，而 TCS 转

化成 MTCS 的微生物转化, 主要发生在好氧过程。因此, 当污水处理厂的污水来源含工业废水时, 其水质更为复杂, 毒性相对更大, 容易干扰微生物群落的变化 (Abbasi et al., 2016), 继而影响微生物的反应活性。从本研究的初步结果看, TCS 微生物转化生成 MTCS 以及形成结合态两种环境行为存在一定的竞争关系, 因此需要从反应动力学及形成机理等方面进一步开展工作, 厘清其在不同环境过程中的转化趋势。该方面的研究可为 TCS 的生态风险评估提供重要的基础理论支撑。

3 结论

(1) 利用碱性水解反应建立了 TCS 结合态的定量表征方法, 加标试验表明该方法中 TCS 的回收率可达 $90\% \pm 5\%$, 具有较好的稳定性和重复性。

(2) 本研究污泥中 TCS 及 MTCS 含量水平分别为 $374.4 \sim 27978.1 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $26.2 \sim 150.3 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$, 平均含量分别为 $5007.8 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $69.6 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$, 表明 TCS 及 MTCS 已经成为城市污泥中普遍存在的新型污染物。不同污水厂污泥中 TCS 或 MTCS 的含量水平相差较大, 这可能与污水处理厂的污水来源、日处理污水量及处理工艺等多种因素相关。

(3) 污泥样品中检测到结合态 TCS 的存在, 含量水平在 $\text{nd} \sim 129.1 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 之间。TCS 转化生成 MTCS 以及形成结合态可能存在一定的竞争关系, 生活污水来源的污泥中含有较多 MTCS, 而工业废水与生活污水混合来源的污泥中含有更多结合态 TCS。

参考文献:

ABBASI U, JIN W, PERVEZ A, et al. 2016. Anaerobic microbial fuel cell treating combined industrial wastewater: Correlation of electricity generation with pollutants [J]. *Bioresource Technology*, 200: 1-7.

ARPIN-PONT L, BUENO M J M, GOMEZ E, et al. 2016. Occurrence of PPCPs in the marine environment: a review [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 23(6): 4978-4991.

BESTER K. 2005. Fate of triclosan and triclosan-methyl in sewage treatment plants and surface waters [J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 49(1): 9-17.

BUTLER E, WHELAN M J, SAKRABANI R, et al. 2012. Fate of triclosan in field soils receiving sewage sludge [J]. *Environmental Pollution*, 167: 101-109.

CHEN X J, NIELSEN J L, FURGAL K, et al. 2011. Biodegradation of triclosan and formation of methyl-triclosan in activated sludge under aerobic conditions [J]. *Chemosphere*, 84(4): 452-456.

CLARKE B O, SMITH S R. 2011. Review of 'emerging' organic contaminants in biosolids and assessment of international research priorities for the agricultural use of biosolids [J]. *Environment International*, 37(1): 226-247.

GATIDOU G, THOMAIDIS N S, STASINAKIS A S, et al. 2007. Simultaneous determination of the endocrine disrupting compounds nonylphenol, nonylphenol ethoxylates, triclosan and bisphenol A in wastewater and sewage sludge by gas chromatography-mass

spectrometry [J]. *Journal of Chromatography A*, 1138(1-2): 32-41.

GONZALEZ-PLEITER M, RIOBOO C, REGUERA M, et al. 2017. Calcium mediates the cellular response of *Chlamydomonas reinhardtii* to the emerging aquatic pollutant triclosan [J]. *Aquatic Toxicology*, 186: 50-66.

HARTMANN E M, HICKEY R, HSU T, et al. 2016. Antimicrobial chemicals are associated with elevated antibiotic resistance genes in the indoor dust microbiome [J]. *Environmental Science & Technology*, 50(18): 9807-9815.

HASEGAWA J, NABESHIMA Y, MATSUDA M, et al. 2007. Determination of triclosan, its chlorinated derivatives, and their methoxylated analogues in biota [J]. *Organohalogen Compounds*, 69: 1512-1515.

HEIDLER J, HALDEN R U. 2007. Mass balance assessment of triclosan removal during conventional sewage treatment [J]. *Chemosphere*, 66(2): 363-369.

JIN F, HU J Y, LIU J L, et al. 2008. Sequestration of nonylphenol in sediment from Bohai Bay, North China [J]. *Environmental Science & Technology*, 42(3): 746-751.

JOHNSON P I, KOUSTAS E, VESTERINEN H M, et al. 2016. Application of the navigation guide systematic review methodology to the evidence for developmental and reproductive toxicity of triclosan [J]. *Environment International*, 92-93: 716-728.

LI F, WANG J, JIANG B, et al. 2015. Fate of tetrabromobisphenol A (TBBPA) and formation of ester- and ether-linked bound residues in an oxic sandy soil [J]. *Environmental Science & Technology*, 49(21): 12758-12765.

LOLAS I B, CHEN X, BESTER K, et al. 2012. Identification of triclosan-degrading bacteria using stable isotope probing, fluorescence in situ hybridization and microautoradiography [J]. *Microbiology*, 158: 2796-2804.

LOZANO N, RICE C P, RAMIREZ M, et al. 2013. Fate of triclocarban, triclosan and methyltriclosan during wastewater and biosolids treatment processes [J]. *Water Research*, 47(13): 4519-4527.

MCNAMARA P J, KRZMARZICK M J. 2013. Triclosan enriches for *Dehalococcoides*-like *Chloroflexi* in anaerobic soil at environmentally relevant concentrations [J]. *Fems Microbiology Letters*, 344: 48-52.

MIHAICH E, CAPDEVIELLE M, URBACH-ROSS D, et al. 2017. Hypothesis-driven weight-of-evidence analysis of endocrine disruption potential: a case study with triclosan [J]. *Critical Reviews in Toxicology*, 47(4): 263-285.

OLANIYAN L W B, MKWETSHANA N, OKOH A I. 2016. Triclosan in water, implications for human and environmental health [J]. *SpringerPlus*, 5(1): 1639.

PINCKNEY J L, THOMPSON L, HYLTON S. 2017. Triclosan alterations of estuarine phytoplankton community structure [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 119(1): 162-168.

PINTADO-HERRERA M G, GONZALEZ-MAZO E, LARA-MARTIN P A. 2014. Determining the distribution of triclosan and methyl triclosan in estuarine settings [J]. *Chemosphere*, 95: 478-485.

REDDY C M, QUINN J G, KING J W. 2000. Free and bound benzotriazoles in marine and freshwater sediments [J]. *Environmental Science & Technology*, 34(6): 973-979.

REN G F, YU Z Q, MA S T, et al. 2011. Determination of polybrominated diphenyl ethers and their methoxylated and hydroxylated metabolites in human serum from electronic waste dismantling workers [J]. *Analytical Methods*, 3(2): 408-413.

RIEFER P, KLAUSMEYER T, SCHAFFER A, et al. 2011. Distribution, fate

- and formation of non-extractable residues of a nonylphenol isomer in soil with special emphasis on soil derived organo-clay complexes [J]. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, 46(5): 394-403.
- RODRICKS J V, SWENBERG J A, BORZELLECA J F, et al. 2010. Triclosan: a critical review of the experimental data and development of margins of safety for consumer products [J]. *Critical Reviews in Toxicology*, 40(5): 422-484.
- SANCHEZ-BRUNETE C, MIGUEL E, ALBERO B, et al. 2010. Determination of triclosan and methyl triclosan in environmental solid samples by matrix solid-phase dispersion and gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Journal of Separation Science*, 33(17-18): 2768-2775.
- TOHIDI F, CAI Z W. 2015. GC/MS analysis of triclosan and its degradation by-products in wastewater and sludge samples from different treatments [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 22(15): 11387-11400.
- YUEH M F, TANIGUCHI K, CHEN S, et al. 2014. The commonly used antimicrobial additive triclosan is a liver tumor promoter [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 111(2): 17200-17205.
- ZHANG X L, LUO X J, CHEN S J, et al. 2009. Analysis of free and bound residues of polybrominated diphenyl ethers and tetrabromobisphenol A in sediment [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 37(11): 1577-1582.

Distribution Characteristics on Triclosan and its Transformation Products in Typical Municipal Sludge of Guangdong Province

ZHU Like^{1,2}, CHENG Gen^{1,2}, SONG Han^{1,2}, ZENG Xiangying¹, GAO Shutao¹, YU Zhiqiang^{1*}

1. Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;

2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100049, China

Abstract: Triclosan (TCS) is widely used in personal care products due to its powerful bactericidal and antibacterial properties, and it has become a global emerging contaminant. In this study, we developed the method for determination of bound residues of TCS, and improved the integrated analysis on environmental occurrence of TCS. Based on the developed method, TCS and methyl triclosan (MTCS) in sludge samples from seven wastewater treatment plants in Guangdong Province were determined by liquid chromatography-tandem mass spectrometry and gas chromatography-tandem mass spectrometry, respectively. Concentration levels of TCS and MTCS, the characteristics of bound residues of TCS in sludge were then discussed. The results indicated that TCS, MTCS and bound-TCS could be detected in sludge, and the concentrations ranged from 374.4 to 27 978.1 ng·g⁻¹, from 26.2 to 150.3 ng·g⁻¹, and from not detected to 129.1 ng·g⁻¹ on dry weight, respectively. There were significant differences in the levels of TCS and MTCS in different sludge samples, which may be subject to wastewater sources, daily capacity and treatment technology etc. Simultaneously, organic matter could affect the forms of TCS in sludge. The results of MTCS/TCS (0.3%~27.6%) and bound-TCS/free-TCS (0.0%~8.6%) in sludge samples indicated that concentrations of MTCS were higher than that of bound-TCS in the sludge of domestic sewage source, whereas the reversed results were found in the sludge of mixed sewage source. It implied that a competitive mechanism was occurred between methylation and formation of bound residues of TCS. The results of this study can provide support for the understanding of environmental transformation, fate and ecological risk assessment of TCS.

Key words: municipal sludge; triclosan (TCS); methyl triclosan (MTCS); bound residues; distribution characteristics