

24种个人护理品在鱼血浆中的富集特征及风险

姚理^{1,3}, 窦文渊¹, 马艳芳¹, 周漪波¹, 刘有胜², 赵建亮^{2*}

(1. 中国广州分析测试中心//广东省化学危害应急检测技术重点实验室, 广州 510070;

2. 华南师范大学环境研究院//广东省化学品污染与环境安全重点实验室, 广州 510006; 3. 中国科学院广州地球化学研究所, 广州 510640)

摘要:对东江流域8个典型区域的32个野生鱼血浆样品进行了监测,分析了24种个人护理品活性成分在血浆中的含量水平、存在形态和富集潜力,并进行了生态风险评价. 鱼体血浆中检出13种个人护理品活性成分,质量浓度范围从低于MQLs(检测限)至208 ng/mL,三氯生的检出浓度最高. 其中,避蚊胺、尼泊金甲酯和佳乐麝香在每个采样点的鱼体内均有检出,检出率高于90%. 4种尼泊金酯和三氯生在鱼体血浆中主要以葡萄糖酸化/硫酸化结合态的形式存在. 吐纳麝香、佳乐麝香、三氯卡班、三氯生在鱼体血浆中的生物富集系数对数值(lg BAFs)范围为2.43~4.25,较易富集;氯咪巴唑和苯并三唑在鱼体血浆中的lg BAFs范围为0.35~1.99,较难富集. 风险评价结果表明,吐纳麝香的效应因子(ER)低于1,表现为高风险;佳乐麝香、苯并三唑、三氯生和避蚊胺的效应因子低于10,表现为较高风险. 后续研究中应该关注这几类物质的潜在生态风险.

关键词:个人护理品; 东江流域; 鱼体血浆; 生物富集; 风险评价

中图分类号:X13 文献标志码:A 文章编号:1000-5463(2019)06-0051-10

Bioaccumulation of Personal Care Products in the Plasma of Wild Fish from the Dongjiang River and the Associated Risks

YAO Li^{1,3}, DOU Wenyuan¹, MA Yanfang¹, ZHOU Yibo¹, LIU Yousheng², ZHAO Jianliang^{2*}

(1. China National Analytical Center (Guangzhou) // Guangdong Key Laboratory of Chemical Emergency Test, Guangzhou 510070, China;

2. SCNU Environmental Research Institute // Gufangdong Provincial Key Laboratory of Chemical Pollution and Environmental Safety, South China Normal University, Guangzhou 510006, China)

Abstract: The concentrations of 24 personal care products in the plasma of 32 wild fish collected from the 8 typical regions of the Dongjiang River were detected and the speciation and bioaccumulation potency and risk of the 24 targets were also analyzed. 13 personal care products ingredients were found in the plasma of fish, with the concentrations ranging from <MQLs to 208 ng/mL (triclosan). The N,N-diethyl-3-methylbenzamide, methylparaben and galaxolide were found in the fish collected from each of 8 sampling sites, and the detection frequencies of all these chemicals were higher than 90%. The 4 parabens and triclosan mainly exist in the plasma of fish with the conjugated (glucuronide or sulfate metabolites) forms. The tonalide, galaxolide, triclocarban and triclosan were more likely to be accumulated, with the logarithm values of bioaccumulation factors (lg BAFs) ranging from 2.43 to 4.25 in fish plasma; the climbazole and benzotriazole were less likely to be accumulated, with the lg BAFs ranging from 0.35 to 1.99. The result of risk assessment indicated that the tonalide was identified as a major chemical, with the effect ratio (ER) lower than 1; galaxolide, benzotriazole and triclosan were recognized as the medium risk chemicals, with ER lower than 10. The potential biological and ecological risks of these chemicals should be attended to in the future study.

Keywords: personal care products; the Dongjiang River; fish plasma; bioaccumulation; risk assessment

随着人们生活水平的提高,个人药物和护理产品在日常生活中的使用越来越普遍.这些产品在使用以后,其中的活性成分(例如杀菌剂、增香剂、防腐剂等)大部分随生活污水进入污水处理厂.污水处理厂对这些活性成分的去除效率有限,许多物质不能完全被降解或去除,而是随污水处理厂出水、污泥排入接纳环境^[1-2].据统计,2009年真菌抑制剂氯咪巴唑在中国的年使用量为 3 800 t^[3];2011年,广谱杀菌剂(三氯卡班和三氯生)在中国的年使用总量为 1 220 t^[4].吐钠麝香和佳乐麝香在全球的年使用量也分别达 5 000 t和 1 000 t,被美国环保局列为高产量化学品^[5].由于大量个人护理产品的持续使用,导致其中的活性成分在污水处理厂出水、地表水和沉积物中被广泛检出^[6-7].中国是人口大国,各种个人护理产品的使用量与日俱增,其活性成分在环境中的残留与生物积累和生态效应逐渐引起广泛关注.

东江为珠江的三大水系之一,东江流域内分布有深圳、东莞、惠州等多个人口密集的城市^[8],生活污水排放量大,同时有一些轻工业工厂的废水排放.前期的调查表明,杀菌剂、增香剂、防腐剂等多种个人护理品活性成分在东江流域污水处理厂出水、地表水和沉积物中都有不同程度的检出量^[4,7,9].其中,杀菌剂三氯卡班、三氯生在沉积物中的质量浓度可达 $\mu\text{g/g}$ 级^[8],苯并三唑防腐剂在地表水中的质量浓度可高达 $\mu\text{g/L}$ 级^[9].研究表明,水环境中的个人护理品活性物质能够在藻类、虾、贻贝、鱼体内富集^[6,9-11].杀菌剂、增香剂、防腐剂等个人护理品活性成分对各级水生和陆生生物均有不同程度的生物毒性效应,其毒性效应浓度低至 $0.2 \mu\text{g/L}$ ^[12-14].目前,生态毒性效应评价终点往往根据污染物的环境暴露浓度推导得出,如无观察效应浓度(NOEC)、半数致死浓度(LC_{50})、半数效应浓度(EC_{50})等称为外暴露浓度^[15].然而,化合物的内暴露浓度(即生物组织浓度)能更准确地评估化合物的毒性效应终点^[11].本文对 24 种个人护理品在东江流域典型区域野生鱼体内的污染特征进行了研究,包括 16 种杀生剂、4 种合成麝香和 4 种苯并三唑类腐蚀抑制剂.采用推荐的鱼体血浆模型^[16],评估了东江流域个人护理品对野生鱼类的风险,为南方地区个人护理品的污染风险控制提供数据支持和决策依据.

1 材料和方法

1.1 样品采集

东江流域(面积 32 275 km^2)是珠江水系的第二大支流和珠江三角洲区域重要的饮用水源.东江流域内分布有深圳、广州等人口密集的城市,以及东莞、惠州等轻工业发达的城市^[8].为了使采集的生物样品具有区域代表性,在综合考虑人口聚集区分布及流域状况的基础上,选取 8 个典型区域于 2012 年 8 月进行采样检测.采样点位包括:西枝江中下游(S1~S3)、东江中下游(S4、S5)、淡水河下游(S6)、石马河中下游(S7、S8),监测点分布如图 1 所示.

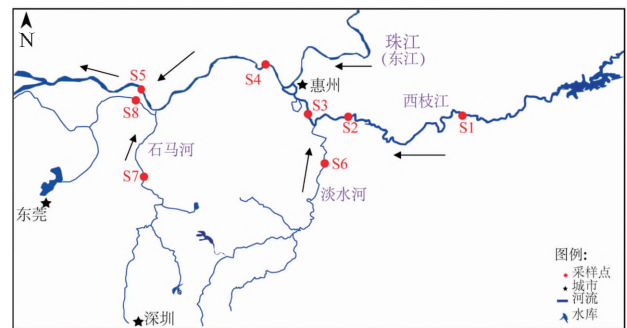


图 1 采样点分布图

Figure 1 The map of the study area showing the sites of fish samples collected

1.2 仪器和试剂

仪器:安捷伦 1200 系列高效液相色谱仪-6460 三重四级杆串联质谱联用仪(UPLC-MS/MS);安捷伦 4890N 系列高效气相色谱-5975B 质谱联用仪(GC-MS). 16 位防交叉固相萃取装置(德国 CNW 公司);MGS-2200 平行浓缩仪(日本 EYELA 公司).

标准物质:24 种个人护理品标准物质(表 1)和 12 种同位素内标物质均为有证标准品(纯度 $\geq 95\%$).其中,避蚊胺、埃卡瑞丁、多菌灵、噻苯咪唑、氟康唑、酮康唑、氯咪巴唑、克霉唑、三氯卡班、三氯生、吐钠麝香、佳乐麝香、二甲苯麝香、麝香酮、抑霉唑-D₅、噻苯咪唑-D₆、氟康唑-D₄、吐钠麝香-D₃和二甲苯麝香-D₁₅购自德国 Dr. Ehrenstorfer 公司;咪康唑购自美国 Pharmacopeia 公司;依曲康唑、苯并三唑、克霉唑-D₅购自加拿大多伦多化学品研究所;尼泊金甲酯、尼泊金乙酯、尼泊金丙酯、尼泊金丁酯购自美国 AccuStandard 公司;5-甲基苯并三唑、5-氯

苯并三唑、5,6-二甲基苯并三唑购自美国 Acros Organics 公司;酮康唑-D₈、咪康唑-D₅、尼泊金甲酯-D₄购自德国 Campro 科技公司;尼泊金丙酯-D₄购自加拿大 CDN 同位素标准品公司;三氯卡班-D₇、¹³C₁₂-三氯生购自美国剑桥同位素实验室. 标准品溶于

甲醇,配制成 1 000 mg/L 的单标储备液,并于-20 °C 避光保存. 目标化合物的名称、用途、CAS 号、化学式等信息列于表 1. 三氯生 *O*-β-D-葡萄糖苷酸钠盐购自德国多伦多化学品研究所;β-葡萄糖醛酸/芳基硫酸酯酶购自德国 CNW 公司.

表 1 目标个人护理品标准物质的基本信息及 lg *K*_{ow} 值

Table 1 The basic information and logarithm values of octanol-water partition coefficients of target personal care products

中文名称	英文名称	简写	用途	CAS 号	分子式	lg <i>K</i> _{ow} ^[8]
避蚊胺	N,N-diethyl-3-methylbenzamide	DEET	杀虫剂	134-62-3	C ₁₂ H ₁₇ NO	2.18
埃卡瑞丁	Icaridin	ICD	杀虫剂	119515-38-7	C ₁₂ H ₂₃ NO ₃	2.11
灭菌灵	Carbendazim	CBD	杀虫剂	10605-21-7	C ₉ H ₉ N ₃ O ₂	1.55
噻苯咪唑	Thiabendazole	TBD	抗真菌剂	148-79-8	C ₁₀ H ₇ N ₃ S	2.47
氟康唑	Fluconazole	FCZ	抗真菌剂	86386-73-4	C ₁₃ H ₁₂ F ₂ N ₆ O	0.40
酮康唑	Ketoconazole	KCZ	抗真菌剂	65277-42-1	C ₂₆ H ₂₈ Cl ₂ N ₄ O ₄	4.35
氯咪巴唑	Climbazole	CBZ	抗真菌剂	38083-17-9	C ₁₅ H ₁₇ ClN ₂ O ₂	3.76
克霉唑	Clotrimazole	CTZ	抗真菌剂	23593-75-1	C ₂₂ H ₁₇ ClN ₂	6.26
咪康唑	Miconazole	MCZ	抗真菌剂	22916-47-8	C ₁₈ H ₁₄ Cl ₄ N ₂ O	6.25
依曲康唑	Itraconazole	ICZ	抗真菌剂	84625-61-6	C ₃₅ H ₃₈ Cl ₂ N ₈ O ₄	6.16
尼泊金甲酯	Methylparaben	MP	防腐剂	99-76-3	C ₈ H ₈ O ₃	1.96
尼泊金乙酯	Ethylparaben	EP	防腐剂	120-47-8	C ₉ H ₁₀ O ₃	2.47
尼泊金丙酯	Propylparaben	PP	防腐剂	94-13-3	C ₁₀ H ₁₂ O ₃	3.04
尼泊金丁酯	Butylparaben	BP	防腐剂	94-26-8	C ₁₁ H ₁₄ O ₃	3.57
三氯卡班	Triclocarban	TCC	杀菌剂	101-20-2	C ₁₃ H ₉ Cl ₃ N ₂ O	4.90
三氯生	Triclosan	TCS	杀菌剂	3380-34-5	C ₁₂ H ₇ Cl ₃ O ₂	4.76
吐纳麝香	Tonalide	AHTN	芳香剂	21145-77-7	C ₁₈ H ₂₆ O	5.20
佳乐麝香	Galaxolide	HHCB	芳香剂	1222-05-5	C ₁₈ H ₂₆ O	5.90
二甲苯麝香	Musk xylene	MX	芳香剂	81-15-2	C ₁₂ H ₁₅ N ₃ O ₆	4.80
麝香酮	Musk ketone	MK	芳香剂	81-14-1	C ₁₄ H ₁₈ N ₂ O ₅	4.30
苯并三唑	Benzotriazole	BT	腐蚀抑制剂	95-14-7	C ₆ H ₅ N ₃	1.40
5-甲基苯并三唑	5-methyl-1H-benzotriazole	5-TT	腐蚀抑制剂	136-85-6	C ₇ H ₇ N ₃	1.70
5-氯苯并三唑	5-chloro-1H-benzotriazole	CBT	腐蚀抑制剂	94-97-3	C ₆ H ₄ ClN ₃	2.13
5,6-二甲基苯并三唑	5,6-dimethyl-1H-benzotriazole	XT	腐蚀抑制剂	4184-79-6	C ₈ H ₉ N ₃	2.26

试剂:三卡因甲基磺酸钠、肝素钠、乙酸、乙酸钠、甲酸、乙酸铵购自德国 CNW 公司;色谱纯乙腈、甲醇、二甲基亚砷、二氯甲烷购自德国 Merck 试剂公司;Captiva 蛋白质/磷脂吸附管购自美国安捷伦公司;固相萃取柱为 Waters Oasis HLB 小柱;实验用水为超纯水.

根据采样地点现场情况,分别采用渔网和脉冲直流捕鱼工具采集野生鱼样品. 同时,每个点位用棕色玻璃瓶采集 3 瓶 1 L 平行水样,采集水样时取同一水平截面 0.5 cm 以下左中右 3 个点的混合样. 每瓶水

样采集后立即加入 400 μL 硫酸(4 mol/L)将样品 pH 调节为 3,同时加入 50 mL 甲醇抑制微生物活性. 样品采集以后,立即运回实验室,生物样品采用持续曝气的水箱运输;水样置于 4 °C 冰盒避光冷藏运输,并于 24 h 内进行前处理. 选取状态活跃的生物样品,分别测量质量和体长,采用三卡因甲基磺酸钠(100 mg/L)麻醉,采用一次性注射器从尾端取静脉血,并加入少量肝素钠预防血液凝固. 将血液在离心机中 10 000g 加速度下离心 5 min,取上层血浆清液置于低温冰箱中-80 °C 下保存. 本次采样最终获

得32个有效生物样品,包括18条罗非鱼、3条鳊鱼、5条鲤鱼、2条鲫鱼、1条蛇头鱼、1条皖鱼、1条鲢鱼和1条乌鱼. 样品质量31~2700 g,体长10~40 cm,脂肪含量0.13%~2.20% (质量分数,全文同).

1.3 样品前处理和仪器分析

前处理:取100 μL 血浆样品涡旋混匀后,均分成2份,每份50 μL . 其中一份血浆样品加入含10 ng 混合内标(40 μL , 250 $\mu\text{g/L}$)的乙酸铵缓冲水溶液(0.2 mol/L),以及10 μL 溶于乙酸铵的 β -葡糖醛酸/芳基硫酸酯水解酶溶液(10 000 units/mL),涡旋混匀,将样品置于37 $^{\circ}\text{C}$ 下反应4 h. 另一份血浆样品加入含10 ng 混合内标(40 μL , 250 $\mu\text{g/L}$)的乙酸铵缓冲水溶液(0.2 mol/L),以及10 μL 不含水解酶的乙酸铵溶液,涡旋混匀. 向样品中加入500 μL 含1% (体积分数)乙酸的乙腈溶液,涡旋30 s. 然后立即将样品溶液加载到 Captiva 蛋白质/磷脂吸附管,随后加载25~50 kPa 的压强过滤溶液,收集滤液,室温下用氮气浓缩吹至近干,采用200 μL 甲醇重新溶解并置于冰箱-20 $^{\circ}\text{C}$ 下保存^[9]. 其中,血浆中结合态的个人护理品在水解酶的催化作用下转化成游离态. 对于同样的血浆样品,经过酶水解反应后获得游离态和结合态个人护理品的总质量浓度;不经过酶水解反应获得游离态个人护理品的质量浓度. 水样根据前期建立的方法提取^[17],1 L 水样采用0.7 μm 的玻璃纤维滤膜(Whatman GF/F, UK)过滤,去除颗粒物,通过 HLB 柱(500 mg, Oasis, Waters)进行固相萃取,然后分别采用4 mL 甲醇、3 mL 乙酸乙酯和4 mL 二氯甲烷洗脱 HLB 柱中的目标个人护理品,收集滤液,室温下用氮气浓缩吹至近干,采用1 000 μL 甲醇重新溶解并置于冰箱-20 $^{\circ}\text{C}$ 下保存. 仪器分析前,分别将溶剂等体积置换成体积比为1:1的甲醇水溶液和二氯甲烷溶液.

仪器分析:使用 UPLC-MS/MS 分析16种杀生剂类和4种苯并三唑类个人护理品,液相色谱柱为 Agilent SB-C18 柱(颗粒直径为1.8 μm ,柱内直径为3.0,柱长为100 mm),柱温为40 $^{\circ}\text{C}$,进样体积为5 μL ,流动相流速为0.3 mL/min. 电喷雾离子正模式下,流动相为缓冲盐[甲酸(体积分数为0.05%) 和乙酸(5 mmol/L)](A)和甲醇(B),梯度洗脱程序为:0 min 50% (体积分数,下同)B,5 min 80% B,

6.5 min 90% B,并保持5 min;电喷雾离子负模式下,流动相为去离子水(A)和甲醇(B),梯度洗脱程序为:0 min 50% B,3 min 56% B,4 min 90% B,并保持4.5 min. 每针进样的后运行时间为5 min,使色谱柱在下次进样前达到平衡. 采用多反应离子监测(MRM)模式进行定量分析. 正模式下,喷雾电压和毛细管压力分别为500 V 和4 500 V,喷雾器气体温度250 $^{\circ}\text{C}$;负模式下,喷雾电压和毛细管压力分别为2 000 V 和3 500 V,喷雾器气体温度为280 $^{\circ}\text{C}$. 以此优化各化合物的碎裂电压、碰撞能量、母离子、子离子等参数.

使用 GC-MS 分析4种合成麝香类个人护理品,气相色谱柱为 Agilent DB-5MS UI 柱(膜厚0.25 μm ,长度30 m,内径0.25 mm),不分流模式进样,进样体积为2 μL ,氦气为载气. 程序升温过程为:0 min 80 $^{\circ}\text{C}$,以15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 速度升温至170 $^{\circ}\text{C}$,随后以1 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 速度升温至185 $^{\circ}\text{C}$,再以20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至300 $^{\circ}\text{C}$,并保持5 min. 进样口温度为280 $^{\circ}\text{C}$ 、传输线温度为300 $^{\circ}\text{C}$ 、离子源温度为230 $^{\circ}\text{C}$ 、质量分析器温度为150 $^{\circ}\text{C}$.

1.4 质量控制与质量保证

目标物通过内标法进行定量分析,测样前配制包含8个点的标准曲线,24种个人护理品的标准曲线相关系数 R^2 大于0.995. 样品处理过程中同时分析溶剂空白、程序空白、空白加标平行样($n=3$),用于检查背景空白、携带污染和仪器性能. 其中,空白样品中目标物质量浓度低于方法检出限;空白加标样品中目标物的回收率为62%~134%,相对标准偏差 RSD 小于9%. 在数据处理的过程中,保留时间偏差 $\leq 5\%$,离子比例偏差 $\leq 20\%$. 为了考察水解酶的效率,实验过程中设置控制样:向空白血浆样品中加入200 ng 溶于乙酸铵的三氯生 *O*- β -D-葡糖苷酸钠(20 μL , 10 $\mu\text{g/mL}$)和10 μL 溶于乙酸铵的 β -葡糖醛酸/芳基硫酸酯水解酶溶液(10 000 units/mL),将质控样品置于恒温箱中37 $^{\circ}\text{C}$ 下反应4 h. 结果表明,酶解效率为95%~103% ($n=6$).

1.5 数据分析与风险评价

1.5.1 计算生物富集系数 BAFs 野生鱼体内的外源性污染物主要来源于以下2种方式:鳃呼吸直接从水中摄入以及通过进食从其他生物体摄入^[11]. 通过计算生物富集系数 BAFs 可以评价鱼类摄入和富

集污染物的潜力,BAFs可以通过以下方程进行推导^[8]:

$$\text{BAFs} = \frac{c_{\text{plasma}}}{c_w} \times 1\,000, \quad (1)$$

其中, c_{plasma} 为野生鱼体血浆中个人护理品的质量浓度(ng/mL); c_w 为对应采样点位地表水中个人护理品的质量浓度(ng/L)。

1.5.2 风险评价 采用鱼体血浆模型(FPM),通过效应因子(ER)值法评估个人护理品对所监测点位野生生物的风险,评价方程如下^[16]:

$$\text{ER} = \frac{c_{\text{effect}}}{\text{FPC}_{\text{measd}}}, \quad (2)$$

其中, c_{effect} 为推导的最低效应浓度值(c_{effect} , ng/mL),即风险阈值。 c_{effect} 值代表在现有的科学认知水平下,个人护理品对水生生物造成不利影响的最低效应质量浓度值。 c_{effect} 值可以通过化合物对哺乳动物的治疗性血浆浓度($H_1\text{PCs}$)值或对鱼类的毒性效应阈值(例如最大无影响浓度,NOEC)获得^[11]。 $\text{FPC}_{\text{measd}}$ 为野生鱼体血浆中个人护理品的质量浓度(ng/mL)。本研究中检出的个人护理品质量浓度推导的 c_{effect} 值通过相关文献报道获得:避蚊胺、灭菌灵、氯咪巴唑、咪康唑、尼泊金甲酯、尼泊金乙酯、尼泊金丙酯、尼泊金丁酯、三氯卡班、三氯生、吐钠麝香、佳乐麝香、苯

并三唑的 c_{effect} 值分别取 $31^{[18]}$ 、 $11\,400^{[19]}$ 、 $1\,070^{[20]}$ 、 $65^{[21]}$ 、 $1\,707^{[22]}$ 、 $17\,000^{[14]}$ 、 $693^{[22]}$ 、 $614^{[22]}$ 、 $95^{[23]}$ 、 $89^{[24]}$ 、 $10^{[25]}$ 、 $153^{[26]}$ 、 $116^{[27]}$ ng/mL 。目前没有对ER风险等级做出明确规定,根据生态风险等级评价方法,可以将化合物对生物体的风险ER划分为4个等级:高风险($\text{ER} \leq 1$);中等风险($1 < \text{ER} \leq 10$);低风险($10 < \text{ER} \leq 100$)和无风险($100 < \text{ER} \leq 1\,000$)^[28]。

2 结果与讨论

2.1 个人护理品的质量浓度及空间分布特征

前期的研究表明,某些化合物能与生物体内的葡糖醛酸或硫酸基团结合,从游离态转化成结合态^[1,29]。通过水解酶的催化作用,可以将结合态产物重新水解变成游离态,从而更准确地监测化合物在生物体内的质量浓度^[29]。本研究对比分析了同一份血浆样品经过酶水解和不经过酶水解过程时目标化合物的质量浓度。总体上,24种个人护理品在东江流域鱼体血浆中($n=32$)共检出13种,包括10种杀生剂类、2种合成麝香类和1种苯并三唑类。其中,避蚊胺、尼泊金甲酯、尼泊金丙酯、吐钠麝香和佳乐麝香的检出率高于50%。说明个人护理品在生物体内以多种化合物复合污染的形式存在(表2)。

表2 东江流域野生鱼体血浆中个人护理品质量浓度的统计性分布

Table 2 The concentrations distribution of detected personal care products in the plasma from the fish collected from the Dongjiang River

化合物	经过酶水解反应的质量浓度				不经过酶水解反应的质量浓度			
	检出率/%	范围/ ($\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$)	均值/ ($\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$)	中值/ ($\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$)	检出率/%	范围/ ($\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$)	均值/ ($\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$)	中值/ ($\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$)
DEET	100	1.95~17.50	7.64	8.51	100	1.42~11.9	5.14	4.11
CBD	31	0~2.17	<2.17	0	31	0~1.40	<1.40	0
CBZ	38	0~2.55	<2.55	<2.55	38	0~2.62	<2.62	0
MCZ	25	0~4.36	<2.27	0	25	0~4.76	<3.15	0
MP	100	11.20~24.20	17.60	16.80	94	0~7.93	5.09	5.20
EP	9	0~12.00	<1.32	0	9	0~2.88	<2.63	0
PP	84	0~6.97	2.63	2.57	84	0~1.18	<0.93	<0.93
BP	16	0~12.70	<1.46	0	16	0~1.41	<1.41	0
TCC	9	0~1.06	<1.06	0	16	0~2.41	<0.85	0
TCS	31	0~208.00	21.30	0	31	0~12.30	<6.06	0
AHTN	63	0~58.50	23.00	25.20	63	0~71.60	23.90	28.20
HHCB	91	0~82.40	38.80	39.40	94	0~52.70	34.80	35.40
BT	3	0~25.80	<1.77	0	3	0~21.90	<2.60	0

对于不经过酶水解的血浆,检出的个人护理品浓度范围为从低于MQLs(检测限)至71.6 ng/mL ,

吐钠麝香的检出质量浓度最高;对于经过酶水解的血浆,检出的个人护理品的质量浓度范围为从低于

MQLs 至 208 ng/mL, 三氯生检出质量浓度最高. 经过酶水解后, 血浆中尼泊金甲酯、尼泊金乙酯、尼泊金丙酯、尼泊金丁酯和三氯生的质量浓度显著提高(图 2), 说明尼泊金酯类和三氯生在血浆中同时以游离态和结合态存在. 血浆中结合态尼泊金甲酯、尼泊金乙酯、尼泊金丙酯、尼泊金丁酯和三氯生的平均质量分数分别为 71%、79%、78%、69%和 76%, 是主要的存在形式. 避蚊胺、多菌灵、氯咪巴唑、咪康唑、三氯卡班、

吐纳麝香、佳乐麝香和苯并三唑在经过酶水解和未经过酶水解血浆中的质量浓度没有统计性差异(Kolmogorov-Smirnov 检验, $P>0.05$), 说明这些化合物在血浆中不能形成葡糖醛酸化/硫酸化结合态产物, 主要以游离态存在. 以上结果表明, 含酚羟基结构的个人护理品(尼泊金酯类、三氯生)在血浆中主要以结合态的形式存在, 酶水解反应后测得的质量浓度更能反映生物体内化合物的污染水平^[6].

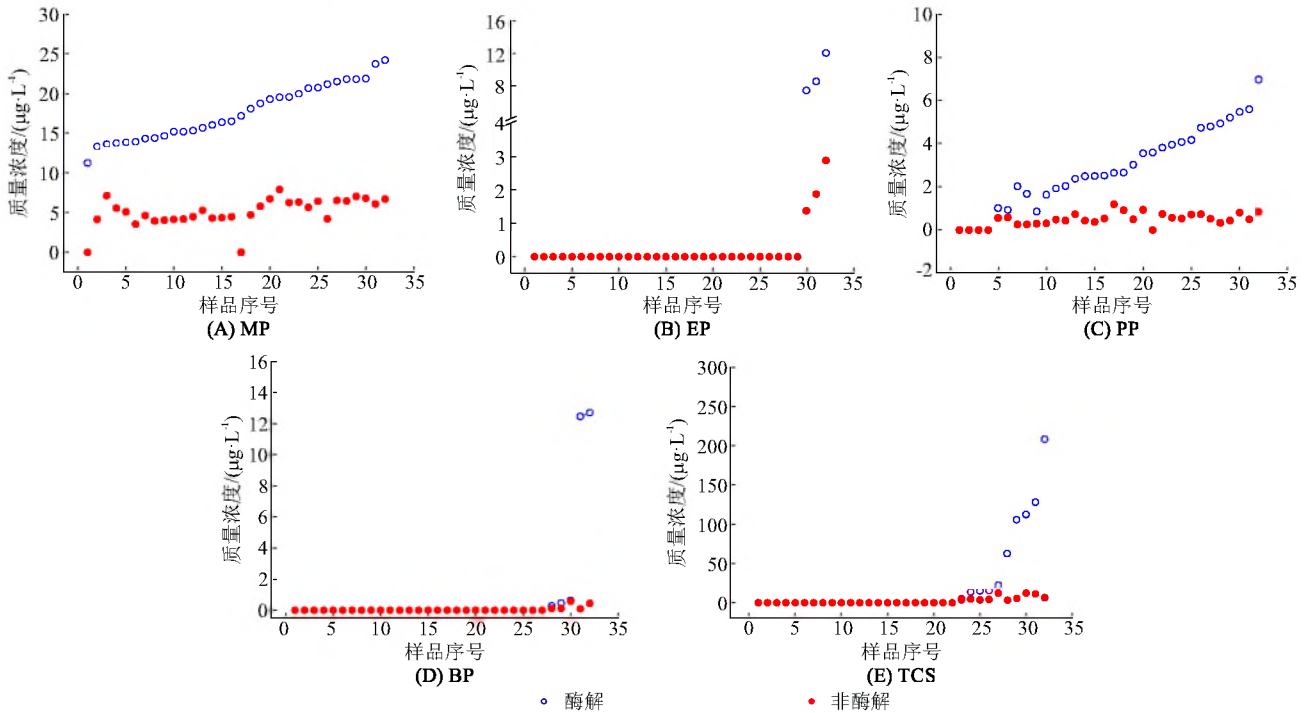


图 2 尼泊金酯和三氯生在经过不同处理血浆中质量浓度的比较

Figure 2 The comparison of concentrations of four parabens and triclosan in the same plasma with and without hydrolysis

个人护理品在东江流域不同区域($n=8$)获得的鱼体血浆中质量浓度分布特征如图 3 所示. 总体上, 不同采样点的鱼体血浆中个人护理品种类一致. 其中, 避蚊胺、尼泊金甲酯和佳乐麝香在每个采样点的鱼体血浆中均有检出, 这可能与这几种化合物的广泛使用有关. 统计性差异分析表明, 避蚊胺、尼泊金甲酯、尼泊金乙酯、三氯生和吐纳麝香的质量浓度在不同采样点的鱼体血浆中存在显著性差异(Kruskal-Wallis test, $P<0.05$). 其中, 尼泊金乙酯和三氯生在淡水河下游(S6)鱼体血浆中的质量浓度明显高于其他区域, 说明 S6 点可能存在尼泊金乙酯和三氯生的输入源. 此外, 苯并三唑仅在 S6 点的鱼体血浆中偶有检出, 在其他区域的鱼体内没有检出. 相比城市上游区域(S1、S2), 受居民活动影响的城市下游区域(S6、S7、S8)鱼体血浆中的三氯生质量浓度明显提高, 说明人类活动加剧了三氯生在水生

生物体内的污染.

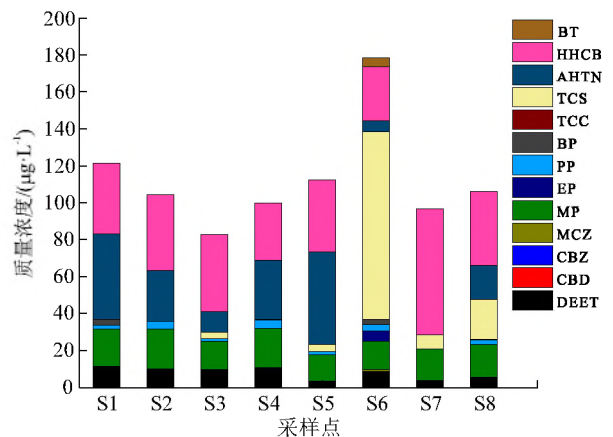


图 3 个人护理品在东江流域鱼体血浆中的空间分布
Figure 3 The spatial variations of PCPs in plasma of fish collected from the Dongjiang River

2.2 个人护理品的生物富集潜力

野生鱼体血浆中检出的13种个人护理品在采样点的地表水中也被普遍检出,其质量浓度范围为0.1~1 167 ng/L,其中,苯并三唑的检出质量浓度最高(表3).说明环境中存在的个人护理品能够被生物体吸收和富集.

表3 东江流域地表水中个人护理品的质量浓度分布

Table 3 The concentrations distribution of detected personal care products in the surface water of the Dongjian River

化合物	质量浓度/(ng·L ⁻¹)		
	范围	均值	中值
DEET	23.50~88.80	54.32	59.49
CBD	1.59~29.60	14.98	15.06
FCZ	0~36.80	17.22	19.49
CBZ	0~77.10	22.11	16.03
MCZ	0~5.54	1.62	0.46
MP	8.67~35.40	20.68	17.35
EP	0~94.60	13.30	0.00
PP	<0.10	<0.10	<0.10
BP	<0.16	<0.16	<0.16
TCC	0.43~9.92	3.50	2.52
TCS	3.99~29.00	11.67	7.22
AHTN	2.48~43.50	14.29	11.71
HHCB	0~36.00	15.64	16.68
BT	2.48~1 167	443.29	310.30
5-TT	0~100	44.91	35.41
CBT	0~12.90	2.64	0.00
XT	0~5.11	2.76	3.41

检出的13种个人护理品在野生鱼体血浆中的生物富集系数对数值(lg BAFs)范围为0.35~4.25,血浆中13种个人护理品的lg BAFs平均值顺序为:(吐钠麝香、尼泊金丙酯)>(三氯生、佳乐麝香)>(三氯卡班、尼泊金丁酯)>(尼泊金甲酯、尼泊金乙酯)>咪康唑>避蚊胺>苯并三唑>多菌灵>氯咪巴唑(表4).总体上,合成麝香、三氯生、尼泊金酯、三氯卡班的富集能力较强,唑类杀菌剂和苯并三唑的富集能力较弱.检出的个人护理品在罗非鱼、鳊鱼、鲤鱼等不同鱼类($n \geq 3$)中的lg BAFs值之间不存在显著性差异(Kruskal-Wallis test, $P > 0.05$).此外,野生

鱼类血浆中个人护理品的lg BAFs值与鱼体体重、体长、脂肪含量也没有统计学相关性($P > 0.05$).尽管避蚊胺、灭菌灵、氯咪巴唑、尼泊金酯、三氯卡班、三氯生和苯并三唑等多种个人护理品在不同采样点($n = 8$)地表水中的质量浓度存在显著性差异(Kruskal-Wallis test, $P < 0.05$),但是这些个人护理品在不同采样点($n = 8$)野生鱼体血浆中的lg BAFs值不存在显著性差异(Kruskal-Wallis test, $P > 0.05$).个人护理品在鱼体血浆中的lg BAFs中位值与对应化合物的lg K_{ow} 值存在显著相关性,皮尔森相关系数 $r = 0.576$ ($P < 0.05$).以上结果说明个人护理品在野生鱼体内的富集程度比较稳定,与鱼种类、个体大小、化合物在地表水中的质量浓度无关,主要与化合物的物理化学性质有关^[9,11].

表4 东江流域野生鱼体血浆中个人护理品富集系数的统计性分布

Table 4 The distribution of the bioaccumulation factors of detected personal care products in the plasma from the fish collected from the Dongjiang River

化合物	有效 BAFs 数量	lg BAFs		
		范围	均值	中值
DEET	32	1.66~2.61	2.16	2.18
CBD	10	0.54~2.23	1.26	1.35
CBZ	13	0.35~1.99	1.04	1.07
MCZ	8	2.18~3.32	2.89	3.10
MP	32	2.63~3.40	2.99	2.99
EP	3	2.80~3.01	2.90	2.87
PP	23	3.21~3.84	3.53	3.55
BP	5	2.24~3.90	3.02	2.60
TCC	3	3.02~3.12	3.09	3.13
TCS	10	2.43~4.11	3.41	3.45
AHTN	20	3.00~4.25	3.60	3.57
HHCB	29	3.03~3.84	3.38	3.29
BT	1	1.50~1.50	1.50	1.50

2.3 个人护理品的生态风险

根据个人护理品在东江流域8个典型区域鱼体血浆中的实际检测质量浓度,计算个人护理品的效应因子(ER),对检出的13种个人护理品进行风险评价.13种个人护理品在东江流域鱼体血浆中的ER值($n \leq 32$)分布如图4所示.总体上,吐钠麝香

在鱼体血浆中 $ER < 1$, 表现为高风险; 三氯生在大部分鱼体血浆中的 ER 介于 $0.1 \sim 10$ 之间, 表现为中等风险, 部分表现为高风险; 避蚊胺、佳乐麝香在鱼体血浆中的 ER 介于 $1 \sim 10$ 之间, 表现为中等风险; 其余大部分个人护理品的 $ER > 100$, 对野生鱼类不表现出单独的风险。

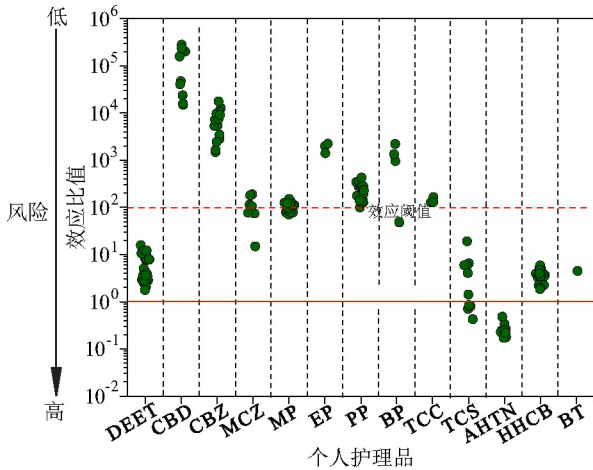


图 4 个人护理品在东江流域鱼体血浆中的效应因子分布
Figure 4 The effect ratio (ER) of detected PCPs in plasma of fish from the Dongjiang River

通过比较检出的 13 种个人护理品在鱼体血浆中的 ER 中位值可知, 检出的个人护理品对东江流域野生鱼类的风险顺序为: 吐钠麝香 > 佳乐麝香 > 苯并三唑 > 三氯生 > 避蚊胺 > 三氯卡班 > 尼泊金甲酯 > 咪康唑 > 尼泊金丙酯 > 尼泊金丁酯 > 氯咪巴唑 > 尼泊金乙酯 > 灭菌灵。其中, 吐钠麝香、佳乐麝香、苯并三唑、三氯生和避蚊胺对野生鱼类的 ER 中位值均小于 10, 分别为 0.35、4.15、4.39、7.52 和 9.24。吐钠麝香和佳乐麝香是化妆品、沐浴露、洗洁精等家用个人护理品中起芳香作用的主要成分, 对水生生物产生抗雌激素效应的质量浓度低至 $2.58 \mu\text{g/L}$ ^[30]。苯并三唑也对虹鳟鱼表现出雌激素和抗雌激素活性, 当暴露浓度为 $10 \mu\text{g/L}$ 时, 对青鳉鱼表现出明显的生殖毒性^[31-32]。三氯生作为广谱杀菌剂, 对水生生物不仅具有性激素干扰效应^[33]、甲状腺激素干扰效应^[34], 还能引起生物骨骼肌衰弱、心肌收缩^[35]。避蚊胺是各种驱蚊驱虫产品中的有效成分, 对水生生物具有生长抑制、生殖和神经毒性效应^[36]。吐钠麝香、佳乐麝香、苯并三唑、三氯生和避蚊胺使用广泛且存在明显的生物毒性效应, 对东江流域野生鱼类存在一定的风险, 后续研究中应该关注这几种物质

的潜在生物风险和生态风险。

3 结论

从东江流域典型区域鱼体血浆中检出了 13 种个人护理品, 包括 10 种杀虫剂类、2 种合成麝香类、1 种苯并三唑类。总体而言, 避蚊胺、尼泊金甲酯、尼泊金丙酯、三氯生、吐钠麝香和佳乐麝香的检出率及检出浓度较高, 个人护理品在鱼体内以复合污染的形式存在。东江流域不同区域鱼体内检出的个人护理品的种类基本一致, 但是质量浓度存在差异。人类活动能影响野生鱼体内污染物的组成和质量浓度。

4 种尼泊金酯(尼泊金甲酯、尼泊金乙酯、尼泊金丙酯、尼泊金丁酯)和三氯生在鱼体血浆中能与葡萄糖醛酸/硫酸基团结合, 主要以结合态形式存在。后续研究在监测生物体内个人护理品的质量浓度时, 应该考虑化合物的存在形态。

合成麝香、三氯生、尼泊金酯和三氯卡班在鱼体血浆中的富集水平较高, 唑类杀菌剂和苯并三唑的富集水平较低。个人护理品在鱼体内的富集水平主要与化合物本身的 K_{ow} 值有关, 与鱼种类、个体大小、化合物在地表水中的质量浓度无关。

检出的 13 种个人护理品对东江流域野生鱼类的风险评估结果表明: 吐钠麝香的效应因子低于 1, 表现为高风险; 佳乐麝香、苯并三唑、三氯生和避蚊胺的效应因子低于 10, 表现为较高风险。后续研究中应该关注这几种物质潜在的生物风险和生态风险。

参考文献:

- [1] TERNES T A, JOSS A, SIEGRIST H. Scrutinizing pharmaceuticals and personal care products in wastewater treatment [J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(20): 392-399.
- [2] 刘叶新, 周志洪, 区晖, 等. 珠江广州河段沉积物中典型抗生素的污染特征 [J]. *华南师范大学学报(自然科学版)*, 2018, 50(4): 48-54.
LIU Y X, ZHOU Z H, OU H, et al. Occurrence of typical antibiotics in sediments of Guangzhou section of the Pearl River [J]. *Journal of South China Normal University (Natural Science Edition)*, 2018, 50(4): 48-54.

- [3] GOUIN T, VAN EGMOND R, PRICE O R, et al. Prioritising chemicals used in personal care products in China for environmental risk assessment: application of the RAID-AR model[J]. *Environmental Pollution*, 2012, 165: 208–214.
- [4] 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.
- [5] HART D S, DAVIS L C, ERICKSON L E, et al. Sorption and partitioning parameters of benzotriazole compounds[J]. *Microchemical Journal*, 2004, 77(1): 9–17.
- [6] REEMTSMA T, MIEHE U, DUENNBIEER U, et al. Polar pollutants in municipal wastewater and the water cycle: occurrence and removal of benzotriazoles[J]. *Water Research*, 2010, 44(2): 596–604.
- [7] CHEN Z F, YING G G, LIU Y S, et al. Triclosan as a surrogate for household biocides: an investigation into biocides in aquatic environments of a highly urbanized region[J]. *Water Research*, 2014, 58: 269–279.
- [8] ZHAO J L, LIU Y S, LIU W R, et al. Tissue-specific bioaccumulation of human and veterinary antibiotics in bile, plasma, liver and muscle tissues of wild fish from a highly urbanized region[J]. *Environmental Pollution*, 2015, 198: 15–24.
- [9] YAO L, ZHAO J L, LIU Y S, et al. Personal care products in wild fish in two main Chinese rivers: bioaccumulation potential and human health risks[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 621: 1093–1102.
- [10] COOGAN M A, EDZIYIE R E, LAPOINT T W, et al. Algal bioaccumulation of triclocarban, triclosan, and methyltriclosan in a North Texas wastewater, treatment plant receiving stream[J]. *Chemosphere*, 2007, 67(10): 1911–1918.
- [11] TANOUE R, NOMIYAMA K, NAKAMURA H, et al. Uptake and tissue distribution of pharmaceuticals and personal care products in wild fish from treated-wastewater-impacted streams[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(19): 11649–11658.
- [12] MASCOTTI M L, ENRIZ R D, GLANNINI F A, et al. Acute toxicity study of commercial antifungal drugs using *Poecilia reticulata*[J]. *Latin American Journal of Pharmacy*, 2008, 27(6): 904–905.
- [13] HORIE Y, YAMAGISHI T, TAKAHASHI H, et al. Effects of triclosan on Japanese medaka (*Oryzias latipes*) during embryo development, early life stage and reproduction[J]. *Journal of Applied Toxicology*, 2018, 38(4): 544–551.
- [14] DOBBINS L L, USENKO S, BRAIN R A, et al. Probabilistic ecological hazard assessment of parabens using *Daphnia magna* and *Pimephales promelas*[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2009, 28(12): 2744–2753.
- [15] 张悦君, 曾丽璇, 康园, 等. 双酚 A 对河蚬呼吸代谢和抗氧化酶的毒性研究[J]. *华南师范大学学报(自然科学版)*, 2014, 46(3): 102–106.
- ZHANG Y J, ZENG L X, KANG Y, et al. Toxicities of Bisphenol A on respiratory metabolism and antioxidant Enzymes in Asian Calms[J]. *Journal of South China Normal University(Natural Science Edition)*, 2014, 46(3): 102–106.
- [16] HUGGETT D B, COOK J C, ERICSON J F, et al. A theoretical model for utilizing mammalian pharmacology and safety data to prioritize potential impacts of human pharmaceuticals to fish[J]. *Human and Ecological Risk Assessment*, 2003, 9(7): 1789–1799.
- [17] CHEN Z F, YING G G, LAI H J, et al. Determination of biocides in different environmental matrices by use of ultra-high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2012, 404(10): 3175–3188.
- [18] KEIL D E, MCGUINN W D, DUDLEY A C, et al. N,N-Diethyl-m-toluamide(DEET) suppresses humoral immunological function in B6C3F1 mice[J]. *Toxicological Sciences*, 2009, 108(1): 110–123.
- [19] JIA L, GARZA M, WONG H, et al. Pharmacokinetic comparison of intravenous carbendazim and remote loaded carbendazim liposomes in nude mice[J]. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 2002, 28(1): 65–72.
- [20] RICHTER E, WICK A, TERNES T A, et al. Ecotoxicity of climbazole, a fungicide contained in shampoo[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2013, 32(12): 2816–2825.
- [21] RUMP A F E, GUTTNER K, KONIG D P, et al. Pharmacokinetics of the antimicrobial agents rifampicin and miconazole released from a loaded central venous catheter[J]. *Journal of Hospital Infection*, 2003, 53(2): 129–135.

- [22] AUBERT N, AMELLER T, LEGRAND J J. Systemic exposure to parabens: pharmacokinetics, tissue distribution, excretion balance and plasma metabolites of [14C]-methyl-, propyl- and butylparaben in rats after oral, topical or subcutaneous administration[J]. *Food and Chemical Toxicology*, 2012, 50(3):445-454.
- [23] KANBARA Y, MURAKANE K, NISHIMURA Y, et al. Nanomolar concentration of triclocarban increases the vulnerability of rat thymocytes to oxidative stress[J]. *Journal of Toxicological Sciences*, 2013, 38(1):49-55.
- [24] CHEREDNICHENKO G, ZHANG R, BANNISTER R A, et al. Triclosan impairs excitation-contraction coupling and Ca^{2+} dynamics in striated muscle[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2012, 109(35):14158-14163.
- [25] CARLSSON G, NORRGREN L. Synthetic musk toxicity to early life stages of zebrafish (*Danio rerio*) [J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2004, 46(1):102-105.
- [26] GOODING M P, NEWTON T J, BARTSCH M R, et al. Toxicity of synthetic musks to early life stages of the freshwater mussel *Lampsilis cardium* [J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2006, 51(4):549-558.
- [27] HIRATA-KIOZUMI M, MATSUNO K, KAWABATA M, et al. Gender-related difference in the toxicity of 2-(2'-hydroxy-3', 5'-di-tert-butylphenyl) benzotriazole in rats; relationship to the plasma concentration, in vitro hepatic metabolism, and effects on hepatic metabolizing enzyme activity[J]. *Drug and Chemical Toxicology*, 2009, 32(3):204-214.
- [28] HERNANDO M D, MEZCUA M, FERNANDEZ-ALBA A R, et al. Environmental risk assessment of pharmaceutical residues in wastewater effluents, surface waters and sediments[J]. *Talanta*, 2006, 69(2):334-342.
- [29] YE X, BISHOP A M, REIDY J A, et al. Temporal stability of the conjugated species of Bisphenol A, parabens, and other environmental phenols in human urine[J]. *Journal of Exposure Science and Environmental Epidemiology*, 2007, 17:567-572.
- [30] SCHREURS R, SONNEVELD E, JANSEN J H J, et al. Interaction of polycyclic musks and UV filters with the estrogen receptor (ER), androgen receptor (AR), and progesterone receptor (PR) in reporter gene bioassays [J]. *Toxicological Sciences*, 2005, 83(2):264-272.
- [31] LIANG X, WANG M, CHEN X, et al. Endocrine disrupting effects of benzotriazole in rare minnow (*Gobiocypris rarus*) in a sex-dependent manner [J]. *Chemosphere*, 2014, 112:154-162.
- [32] HE T T, LIANG B, LIU W H, et al. Estrogenic potential of benzotriazole on marine medaka (*Oryzias melastigma*) [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2012, 80:327-332.
- [33] HENRY N D, FAIR P A. Comparison of in vitro cytotoxicity, estrogenicity and anti-estrogenicity of triclosan, perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoic acid [J]. *Journal of Applied Toxicology*, 2013, 33(4):265-272.
- [34] PINTO P I S, GUERREIRO E M, POWER D M. Triclosan interferes with the thyroid axis in the zebrafish (*Danio rerio*) [J]. *Toxicology Research*, 2013, 2(1):60-69.
- [35] FRITSCH E B, CONNOR R E, WERNER I, et al. Triclosan impairs swimming behavior and alters expression of excitation-contraction coupling proteins in fathead minnow (*Pimephales promelas*) [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(4):2008-2017.
- [36] CAMPOS D, GRAVATO C, QUINTANEIRO, et al. Responses of the aquatic midge *Chironomus riparius* to DEET exposure[J]. *Aquatic Toxicology*, 2016, 172:80-85.

【责任编辑:谭春林 责任校对:谭春林 英文审校:程杰】