

DOI:10.7524/AJE.1673-5897.20200504001

盛诚, 王馨颖, 易珍, 等. 不同材质微塑料对三氯生的吸附及其在斑马鱼体内累积分布的影响[J]. 生态毒理学报, 2020, 15(5): 108-117

Sheng C, Wang X Y, Yi Z, et al. The adsorption of triclosan by microplastics of different polymers and its effect on triclosan accumulation in zebrafish [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2020, 15(5): 108-117(in Chinese)

不同材质微塑料对三氯生的吸附及其在斑马鱼体内累积分布的影响

盛诚, 王馨颖, 易珍, 张宴*, 任洪强

污染控制与资源化研究国家重点实验室, 南京大学环境学院, 南京 210046

收稿日期: 2020-05-04 录用日期: 2020-06-15

摘要: 微塑料(MPs)通过吸附作用不仅可以影响有机污染物在环境中的迁移、转化和归趋,甚至会影响污染物在生物体内的累积分布和毒性效应。为考察 MPs 和三氯生(TCS)等在环境中复合污染的生态和健康风险,以斑马鱼为模式生物,以聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)和聚氯乙烯(PVC)材质 MPs 为目标 MPs, TCS 为目标污染物,开展了不同材质 MPs 对 TCS 的吸附和生物累积实验。吸附实验结果表明,3 种 MPs 对 TCS 的吸附能力依次为:PP>PE≈PVC。MPs 对 TCS 的吸附机制主要为表面吸附和外液膜扩散作用,吸附过程为多层吸附。累积分布实验结果表明,单独 TCS 暴露条件下,TCS 在肠道、肝脏、脑、性腺和剩余鱼体中的累积量分别为 191.56、63.92、21.32、25.19 和 11.59 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 。MPs 的存在显著提高了 TCS 在斑马鱼肠道和肝脏中的累积量,与 TCS 组相比,TCS+PP 组、TCS+PE 组和 TCS+PVC 组中肠道 TCS 的累积量分别提高了 51.9%、12.7% 和 38.6% ($P<0.05$),肝脏 TCS 的累积量分别提高了 152.9%、70.9% 和 118.4% ($P<0.05$)。此外,TCS 累积量与 MPs 的吸附能力呈正相关,PP+TCS 组肠道和肝脏中 TCS 累积量显著高于 TCS+PE 组和 TCS+PVC 组($P<0.05$)。本文详细探究了不同材质 MPs 对 TCS 的吸附和生物累积的影响,研究结果可为 MPs 和有机污染物复合污染的生态和健康风险评价提供基础数据。

关键词: 微塑料;三氯生;斑马鱼;生物累积;吸附

文章编号: 1673-5897(2020)5-108-10 中图分类号: X171.5 文献标识码: A

The Adsorption of Triclosan by Microplastics of Different Polymers and Its Effect on Triclosan Accumulation in Zebrafish

Sheng Cheng, Wang Xinying, Yi Zhen, Zhang Yan*, Ren Hongqiang

State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of the Environment, Nanjing University, Nanjing 210046, China

Received 4 May 2020 accepted 15 June 2020

Abstract: Microplastics (MPs) can not only affect the migration, transformation and fate of organic pollutants in the environment, but also affect the bioaccumulation, distribution and toxic effect of organic pollutants in the organism. Considering the environmental health risks of the coexistence of MPs and triclosan (TCS) in the environment, the adsorption and bioaccumulation experiments were conducted by using zebrafish as the model organism, MPs of the polymers of polyethylene (PE), polypropylene (PP) and polyvinyl chloride (PVC) as the target MPs, and TCS as the target pollutant. The results of adsorption experiments show that the adsorption capacity of three types of

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(21777068)

第一作者: 盛诚(1995—), 女, 硕士研究生, 研究方向为水环境生态风险控制, E-mail: 15670521642@163.com

* 通讯作者(Corresponding author), E-mail: yanzhang@nju.edu.cn

MPs for TCS follows the order of PP > PE $\approx$ PVC. The adsorption mechanism of MPs for TCS is mainly surface adsorption and gradual sorption by intra-particle diffusion. The adsorption process is multi-layer adsorption. For TCS alone exposure, the accumulation of TCS was 191.56, 63.92, 21.32, 25.19, and 11.59 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ in the gut, liver, brain, gonad and rest body, respectively. MPs significantly increased the accumulation of TCS in the gut and liver. Compared with the TCS group, the accumulation of TCS in the gut of TCS+PP group, TCS+PE group and TCS+PVC group significantly increased by 51.9%, 12.7% and 38.6% ($P<0.05$), and the accumulation of TCS in the liver of TCS+PP group, TCS+PE group and TCS+PVC group significantly increased by 152.9%, 70.9% and 118.4% ($P<0.05$). In addition, the accumulation of TCS was positively correlated with the adsorption capacity of MPs. TCS accumulation in the gut and liver of TCS+PP group was higher than that of TCS+PE and TCS+PVC groups ($P<0.05$). The influence of MPs of different polymers on the bioaccumulation and distribution of TCS were studied and the results can provide basic data for the environmental health risk assessment of the combined effects of MPs and organic pollutants.

Keywords: microplastics; triclosan; zebrafish; bioaccumulation; adsorption

塑料由于具有较高的耐冲击性、耐磨性和绝缘性以及加工成本低等优点,在全球得到广泛应用。预计到2050年,全球塑料生产总量将达到330亿t^[1]。然而,由于塑料化学性质稳定,在环境中难降解,导致大量塑料垃圾在环境中逐年累积。塑料垃圾在环境中经过物理、化学和生物降解作用,会转变成粒径更小、比表面积更大的颗粒和碎片^[2],其中,粒径<5 mm的塑料碎片、纤维或颗粒称为微塑料(MPs)^[3]。作为一种新型污染物,MPs的生态和健康风险已成为环境领域的研究热点。环境中的MPs可以分为原生MPs和次生MPs。原生MPs指在个人护理品和研磨剂等产品中添加的小粒径塑料颗粒(<5 mm);次生MPs指环境中较大的塑料碎片通过长期的裂解、磨蚀和自然风化等作用形成的粒径<5 mm的塑料颗粒^[4-5]。

MPs按照聚合物类型可以分为:聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、聚氯乙烯(PVC)、聚苯乙烯(PS)、聚酰胺(PA)和聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)等,其中,PE、PP和PVC既有较高的产量又有较高的环境检出率^[6]。MPs粒径微小,在环境中迁移时容易被生物误食。据统计,截至2015年,在海洋塑料污染中暴露过的物种有693个,其中,267个物种中检测出了塑料碎片^[7]。水生生物主要通过鳃和口摄入MPs,MPs在生物体内的累积和分布受其粒径影响显著。例如,Lu等^[8]将斑马鱼暴露于不同粒径PS-MPs(5 μm 和20 μm)7 d后,发现5 μm PS-MPs可累积于鳃、肠道和肝脏中,而20 μm PS-MPs只在鳃和肠道中检测到。

生物摄入MPs会导致炎症反应、氧化损伤、神经毒性、生殖毒性和代谢紊乱等各种生物效应^[9]。

此外,MPs具有疏水性强和比表面积大等特性,可从周围环境中吸附多环芳烃和多氯联苯等有机污染物,并对生物产生复合毒性^[10-11]。研究发现,MPs表面携带的化学物质浓度可高出周围环境浓度10万倍^[12]。MPs通过吸附作用可以影响有机污染物的环境归趋和生物累积。现有研究多关注粒径和浓度等因素对微塑料环境行为的影响,对于不同材质MPs对有机污染物的吸附和生物累积影响规律尚缺乏系统研究。

三氯生(TCS),作为药物和个人护理品(PPCPs)中常见的抗菌剂,广泛用于牙膏、漱口水、沐浴露、洗手液、儿童玩具和厨房用具中^[13]。TCS在PPCPs中的添加量高达产品质量的0.1%~0.3%,由于PPCPs的广泛使用,环境中TCS浓度越来越高^[14]。一方面,TCS随着PPCPs的排放进入污水处理系统,在废水和活性污泥中均检测到了高浓度TCS;另一方面,经污水处理系统处理后,TCS不能被完全清除,随出水进入受纳水体对环境造成污染。调查发现,美国30个州139条河流中有85条检测到了TCS的存在,TCS最高浓度达到了2.3 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[15]。Chalew和Halden^[16]研究发现淡水沉积物中TCS浓度高达53 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (以干重计)。中国也有不少关于TCS在环境中检出的报道。比如,珠江水域中TCS浓度达1.12 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[17];福州市内河沉积物中TCS平均浓度达50.1 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ (以干重计)^[18]。此外,由于热稳定性高,TCS还被作为添加剂用于塑料和纤维生产中,最终会随塑料垃圾一起排入环境,而且实际环境中广泛存在的TCS和MPs也存在很大的复合污染风险。

目前关于不同材质的 MPs 对 TCS 的吸附行为和机理尚不明确, MPs 对 TCS 的吸附是否能够改变 TCS 在生物体不同组织器官的累积和分布尚不清楚。因此, 选用斑马鱼为模式生物, 选取 PE、PP 和 PVC 这 3 种材质的 MPs 作为模式 MPs, 研究不同材质 MPs 对 TCS 的吸附, 并通过斑马鱼暴露实验研究 MPs 对 TCS 体内累积和分布的影响规律。研究结果可为深入探索 MPs 与其他环境污染物共存时的环境健康风险提供理论基础。

1 材料与方法 (Materials and methods)

1.1 实验材料

3 种塑料原料粒径为 60 ~ 70 μm , 购于华创塑原料商行。通过冷冻/烘干、粉碎和过筛后获得粒径为 1 ~ 15 μm 的 3 种材质的 MPs。TCS 和 $^{13}\text{C}_{12}$ -triclosan 均购自美国 Sigma 公司, 纯度 >99.7%, -20 $^{\circ}\text{C}$ 保存。甲醇(99.9%)购自德国 Merck 公司。硝酸(68%)、二甲基亚砩(99%)、无水硫酸镁(99%)和无水乙酸钠(99%)均购自阿拉丁试剂有限公司(中国上海)。氯化钠(99.5%)和乙酸(99.8%)购自国药集团化学试剂有限公司。采用扫描电镜(Qnanta 250 FEG, 美国 FEI 公司)、傅里叶红外光谱仪(NEX-US870, 美国 NICOLET 公司)和接触角仪(DSA100, 德国 Krüss 公司)对 MPs 进行表征; 采用拉曼显微光谱仪(inViaReflex, 美国 Renishaw 公司)对斑马鱼组织中 MPs 进行定性分析; 采用高效液相色谱仪(Agilent 1260 SL, 美国 Agilent 公司)对吸附体系中 TCS 浓度进行测定; 采用三重四级杆液相色谱质谱联用仪(Triple TOF 5600, 美国 AB SCIEX 公司)对斑马鱼组织中 TCS 浓度进行测定。

1.2 实验方法

1.2.1 吸附实验

吸附动力学实验中, 分别称取 10 mg PE-MPs、PVC-MPs 和 PP-MPs 加入一系列 50 mL 棕色玻璃管中, 并加入 50 mL 超纯水, 充分混合均匀后加入一定体积 TCS 储备溶液, 吸附体系中 MPs 和 TCS 的终浓度分别为 200 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 300 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。将棕色玻璃管放置于恒温振荡器中, 在 25 $^{\circ}\text{C}$ 转速为 180 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的条件下振荡。分别在 20 min、1 h、2 h、4 h、6 h、8 h、10 h、12 h、24 h、48 h、72 h、96 h、120 h、144 h 和 168 h 共 15 个时间点取 50 mL 水样, 用 0.22 μm 滤膜过滤水样后收集于玻璃瓶中, 置于 4 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱保存。吸附热力学实验中, TCS 浓度分别设置为 50、100、150、200、250、300、350、400、450 和 500 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,

吸附实验进行 168 h 后取样, 用 0.22 μm 滤膜过滤水样后收集于玻璃瓶中, 置于 4 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱保存。水样处理后, 用高效液相色谱仪测定 TCS 浓度。MPs 对 TCS 的吸附量由初始 TCS 浓度和滤液中剩余 TCS 浓度相减计算得出。

1.2.2 累积分布实验

斑马鱼驯养: 选用 18 周龄野生型斑马鱼, 购于中国科学院水生生物研究所, 体重为 (0.32 ± 0.04) g, 体长为 (30 ± 3) mm。开展正式实验之前, 所有斑马鱼按照以下条件驯养 2 周, 光照: 黑暗(14 h : 10 h); 养殖水 pH 为 7.2 ± 0.5 , 溶解氧为 (6.6 ± 0.3) $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 电导率为 (0.256 ± 0.005) $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$, 硬度为 (185 ± 9) $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ CaCO_3 , 紫外灯消毒, 每 2 天测定 1 次水质参数以确定驯养条件稳定; 每天以体重的 1% 喂食 2 次。

按照吸附实验的配比, 将 200 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ MPs 和 300 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ TCS 进行充分混合并振荡吸附 120 h。累积分布实验分组如下: 空白组(养殖水), TCS 组(300 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ TCS), TCS+PE 组(200 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ PE-MPs 和 300 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ TCS), TCS+PP 组(200 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ PP-MPs 和 300 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ TCS)以及 TCS+PVC 组(200 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ PVC-MPs 和 300 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ TCS)。斑马鱼随机分入以上实验组, 累积 6 d 后取斑马鱼的肝脏、肠道、脑、性腺和剩余鱼体进行测定, 每个样本包含 3 个平行, 每个平行为 5 条鱼。实验过程中, 每天换一次水, 每次更换 1/2 的水, 并补充对应体积的 TCS 和 MPs 混合溶液确保暴露浓度稳定, 暴露期间其他条件与驯养条件完全一致。为避免外源塑料的污染, 实验过程中使用的所有耗材均为玻璃材质并经过超纯水洗涤, 所有实验用水均为经过 0.22 μm 滤膜过滤的超纯水。

1.3 MPs 和 TCS 的检测

MPs 的定性分析: 将采集的组织样品冻干后, 转移至 10 mL 的比色管中, 加入 1 mL 硝酸(质量分数为 68%), 置于 75 $^{\circ}\text{C}$ 水浴锅中消解 30 min。将消解液用 1 μm 的聚碳酸酯膜过滤, 收集滤膜, 用拉曼显微光谱仪对滤膜上的残余物进行鉴定。拉曼显微光谱仪的参数设置如下: 激光器选用 633 nm, 光栅选择 1 800 $\text{l}\cdot\text{mm}^{-1}$ (vis), 光谱范围中心为 1 150 cm^{-1} , 曝光时间为 1 s, 激光功率为 100%。

吸附体系中 TCS 的测定: 将吸附动力学和吸附热力学实验收集的样品, 超声混合均匀后, 用经过活化平衡后的 Oasis-HLB 固相萃取小柱进行萃取(流速为每分钟 75 滴)。分别用 6 mL 超纯水淋洗, 6 mL

甲醇洗脱,经氮气和甲醇复溶后,采用高效液相色谱仪进行测定。测定条件如下:色谱柱 C18,柱温 40 ℃,进样体积 10 μL,流动相为甲醇/水(V(甲醇):V(水)=90:10),流速为 0.2 mL·min⁻¹,检测波长为 280 nm。

组织中 TCS 的测定:将累积分布实验中收集的样品冻干后,称取干重,加入 2 mL 超纯水,匀浆后,转入 15 mL 离心管,并加入 4 mL 乙腈(含体积分数为 0.1% 的乙酸),充分混匀后,加入 0.5 g 无水乙酸钠和 1.5 g 无水硫酸镁,快速震荡摇匀,冷却至室温后,4 000 r·min⁻¹ 离心 5 min,提取上清液。上清液经固相萃取、氮吹和甲醇复溶后,用三重四级杆液相色谱质谱联用仪进行测定。液相条件:色谱柱柱温 40 ℃,进样体积 10 μL,流动相为甲醇/水,采用梯度洗脱程序(0 ~ 4 min, V(甲醇):V(水)=70:30;4 ~ 5 min, V(甲醇):V(水)=80:20;5 ~ 5.5 min, V(甲醇):V(水)=90:10;5.5 ~ 8 min, V(甲醇):V(水)=70:30)。质谱条件:电喷雾离子源为负离子模式,数据采集方式为多反应监测,离子源温度为 150 ℃,去溶剂温度为 350 ℃,去溶剂气流量为 650 L·h⁻¹,毛细管电压为 2.5 kV,碰撞气流量为 50 L·h⁻¹。TCS 定量离子对为母离子 286.9,子离子 35.0,定性离子对为母离子 288.9,子离子为 35.0。该检测方法中,TCS 在线性范围 1 ~ 300 μg·L⁻¹ 呈良好线性($r^2 > 0.998$)。3 个加标水平下,TCS 的加标回收率为 86.3% ~ 108.2%,相对标准偏差(RSD)均 ≤ 10%。

1.4 吸附模型及数据处理

本实验采用准一级反应动力学模型、准二级反应动力学模型和韦伯-莫里斯颗粒扩散模型对动力学实验结果进行拟合。公式分别如下:

$$q_t = q_e(1 - \exp(-k_1 t)) \quad (1)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \times q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (2)$$

$$q_t = k_i t^{0.5} + c_i \quad (3)$$

式中: q_t 是任意时刻 t 时 TCS 在 MPs 表面的吸附量, q_e 是吸附平衡时 TCS 在 MPs 表面的平衡吸附量, k_1 为准一级反应的反应速率常数, k_2 为准二级反应的反应速率常数, k_i 为内扩散模型速率常数, c_i 为涉及到厚度和边界层的常数。

本实验采用常用 Henry 吸附模型和 Freundlich 吸附模型对吸附等温线进行拟合,方程如下:

$$\text{Henry 吸附模型: } q_e = k_d c_e \quad (4)$$

$$\text{Freundlich 吸附模型: } \ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n_f} \ln c_e \quad (5)$$

式中: q_e 是吸附平衡时 TCS 在 MPs 表面的平衡吸附量($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$); c_e 是吸附平衡时对应的 TCS 浓度($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$); k_d 是 Henry 吸附模型中的吸附常数; K_F 和 $1/n_f$ 都是与温度有关的常数, K_F 与吸附能力有关。

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 MPs 的表征

对经过冷冻/烘干、粉碎和筛分后符合粒径需求的 MPs 用扫描电子显微镜(SEM)和傅里叶变换红外光谱(FTIR)进行表征,结果如图 1 所示,3 种 MPs 粒径均一,集中分布在 3 ~ 12 μm(>80%),将不同材质 MPs 的红外光谱图与标准谱图对比分析,发现 PE-MPs、PP-MPs 和 PVC-MPs 表面除标准峰外没有其他杂质峰,表明加工处理过程没有改变 MPs 化学成分,材料可用于后续试验。此外,使用接触角仪测定了 PE-MPs、PP-MPs 和 PVC-MPs 的接触角大小,结果如图 2 所示,PE-MPs、PP-MPs 和 PVC-MPs 的接触角分别为 135.1°、142.3°和 137.7°。

2.2 吸附实验结果

不同材质 MPs 对 TCS 的吸附动力学曲线如图 3 所示。由图 3 可知,TCS 在 3 种不同材质 MPs 表面的吸附动力学过程呈现出相似的趋势。吸附开始时,MPs 对 TCS 的吸附速率快,吸附量增加也较快,随着反应进行到 24 h,吸附量增长缓慢,吸附逐渐饱和并趋于平衡,这种吸附过程与文献中提到的 MPs 吸附 TCS 的过程类似^[19]。出现这种结果的原因是吸附前期 MPs 表面的空余吸附位点多,并且固液两相之间 TCS 浓度差大,此时,TCS 从水相向 MPs 表面的扩散速率大。但随着吸附的进行,MPs 表面吸附位点逐渐减少,固液两相之间 TCS 浓度差也不断变小,TCS 在 MPs 表面的吸附逐渐趋于平衡。

采用准一级反应动力学模型和准二级反应动力学模型对吸附动力学结果进行拟合,结果如表 1 所示。准一级反应动力学拟合得到 PP、PE 和 PVC 这 3 种 MPs 的 r^2 分别为 0.59、0.34 和 0.77;而准二级反应动力学拟合得到 3 种 MPs 的 r^2 均在 0.99 以上,且准二级反应动力学拟合得出的 PP-MPs、PE-MPs 和 PVC-MPs 的平衡吸附量分别为 1.22、0.53 和 0.55 mg·g⁻¹,该拟合结果与实验所得 3 种材质的实际吸附量 1.18、0.52、0.54 mg·g⁻¹ 更为贴近。由此可见,准二级反应动力学能更加准确描述本研究中 MPs 对 TCS 的吸附过程。此外,实验结果显示,PP-MPs 对 TCS 的吸附能力显著高于 PE-MPs 和 PVC-MPs($P < 0.05$)。

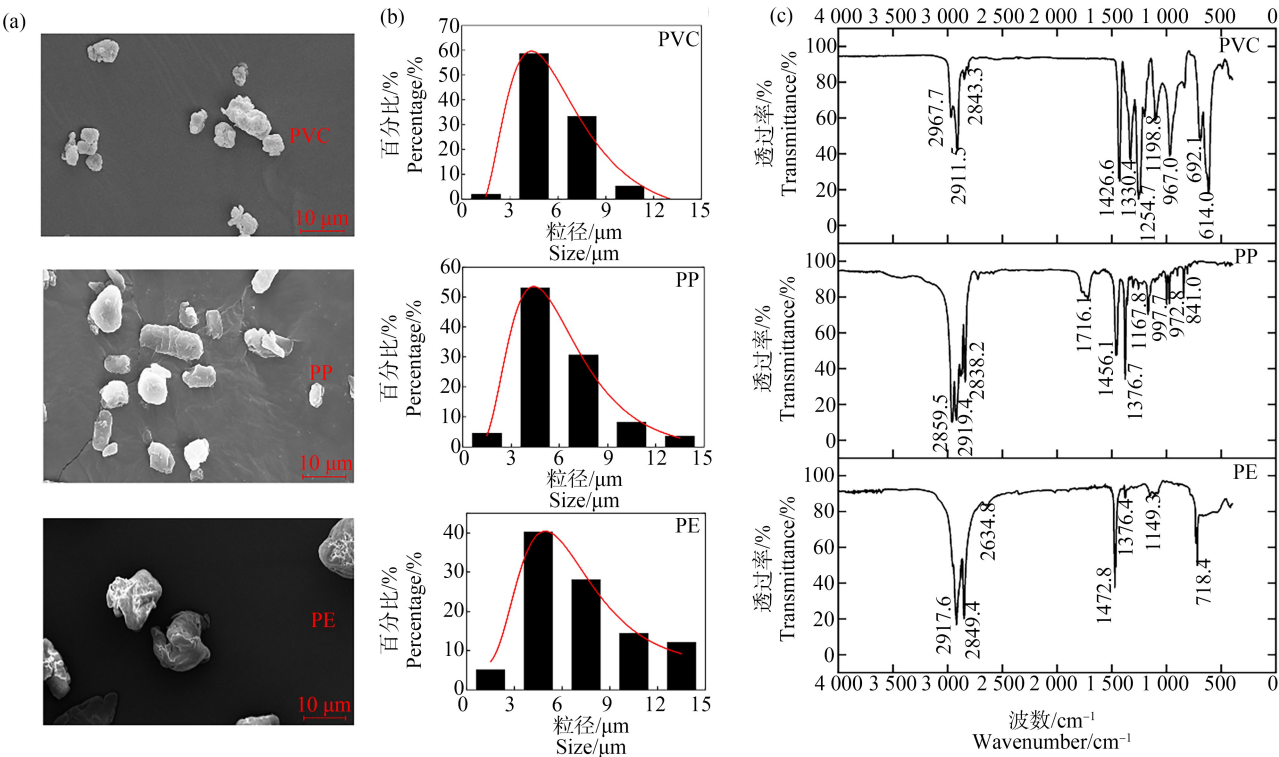


图 1 不同材质微塑料 (MPs) 的表征

注:(a)扫描电镜图(SEM),(b)粒径分布图,(c)傅里叶红外光谱(FTIR)图;PVC、PP 和 PE 表示聚氯乙烯、聚丙烯和聚乙烯。

Fig. 1 Characteristics of microplastics (MPs) of different polymers

Note: (a) scanning electron microscope images; (b) size distribution; (c) Fourier transform infrared spectra; PVC, PP and PE stand for polyvinyl chloride, polypropylene and polyethylene.

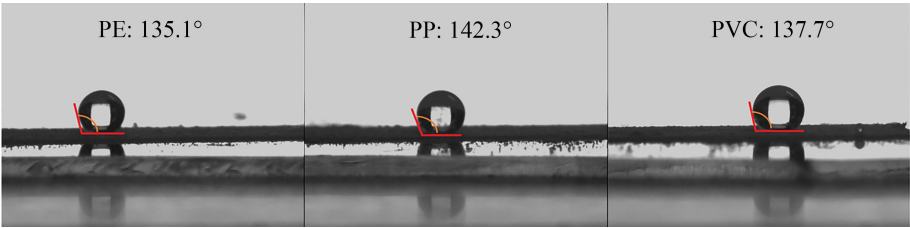


图 2 PVC、PP 和 PE 的接触角

Fig. 2 The contact angles of PE, PP and PVC

表 1 TSC 的吸附动力学模型拟合参数

Table 1 Fitting parameters for adsorption kinetics of TCS

材质 Types	准一级反应动力学 Pseudo-first-order kinetics			准二级反应动力学 Pseudo-second-order kinetics		
	平衡吸附量 (q_e)/(mg·g ⁻¹)	反应速率常数 (k_1)/(g·mg ⁻¹ ·h ⁻¹)	r^2	平衡吸附量 (q_e)/(mg·g ⁻¹)	反应速率常数 (k_2)/(g·mg ⁻¹ ·h ⁻¹)	r^2
	Equilibrium adsorption	Reaction-rate constant		Equilibrium adsorption	Reaction-rate constant	
	(q_e)/(mg·g ⁻¹)	(k_1)/(g·mg ⁻¹ ·h ⁻¹)		(q_e)/(mg·g ⁻¹)	(k_2)/(g·mg ⁻¹ ·h ⁻¹)	
PE	0.52	0.28	0.34	0.53	0.75	0.99
PP	1.08	0.14	0.59	1.22	0.18	0.99
PVC	0.54	0.18	0.77	0.55	1.44	0.99

为了进一步阐明 3 种材质 MPs 对 TCS 的吸附机理,本研究采用颗粒扩散模型对动力学结果进一步拟合分析,实验结果如图 4 所示。可以看出,TCS 在 3 种 MPs 上的吸附过程可以分为 3 个阶段:第 1 阶段是 TCS 在 MPs 表面的多相吸附过程。在这一阶段,TCS 通过疏水分配作用、共价键力和范德华力等作用吸附在 MPs 表面,其中疏水分配作用最为关键;第 2 阶段是外液膜扩散过程。在此阶段,TCS 从外液膜缓慢地向微孔内进行扩散;第 3 阶段是吸附平衡阶段。在此阶段,吸附达到饱和,固液两相间 TCS 达到分配平衡^[20]。分析得知,TCS 在这 3 种 MPs 表面的吸附方式主要为表面吸附和外液膜扩散作用。

吸附等温方程拟合结果如表 2 所示,Herry 吸附模型和 Freundlich 吸附模型的拟合结果较好。PP-MPs、PE-MPs 和 PVC-MPs 通过 Herry 吸附模型拟合得到的 r^2 分别为 0.918、0.962 和 0.868,与 PVC-MPs 相比,PP-MPs 和 PE-MPs 的吸附等温线更趋近于线性,这可能受微塑料本身性质的影响。根据聚合物的玻璃化转化温度,MPs 可以分为高弹态和玻

璃态。PE-MPs 和 PP-MPs 都属于高弹态,它们的吸附等温线一般呈线性,这主要是因为这类聚合物对有机物的吸附不是简单的表面吸附,而是将吸附的物质分配到聚合物上。PVC-MPs 属于玻璃态,它对有机物的吸附主要是表面吸附,随着吸附的进行,

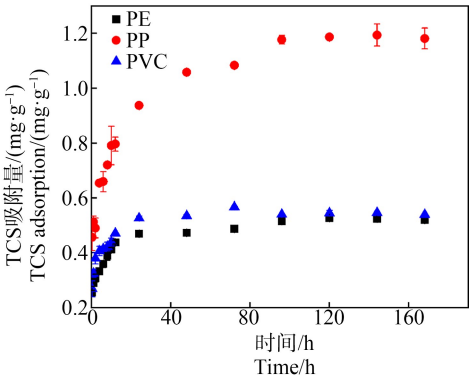


图 3 三氯生 (TCS) 在不同材质 MPs 表面的吸附动力学曲线

Fig. 3 The adsorption kinetics of triclosan (TCS) on MPs of different polymers

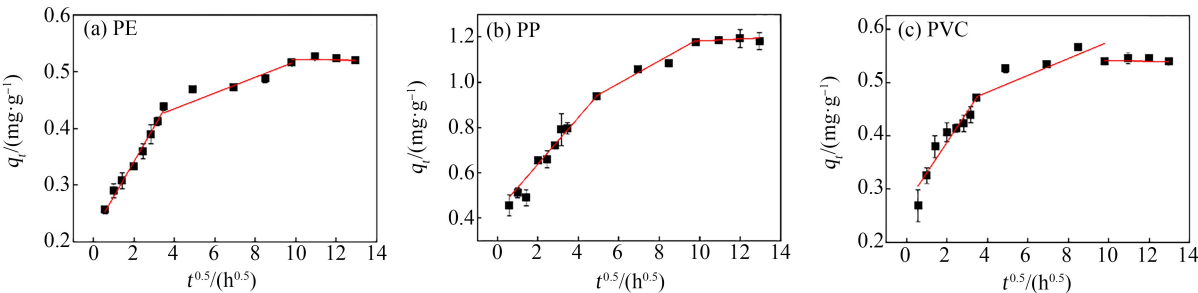


图 4 TCS 在不同材质 MPs 表面的颗粒扩散模型拟合

注: q_t 表示任意时刻 t 时 TCS 在 MPs 表面的吸附量; t 表示吸附时间。

Fig. 4 The intraparticle diffusion model of TCS on MPs of different polymers

Note: q_t stands for the adsorption of TCS on MPs surface at any time; t stands for adsorption time.

表 2 TCS 的吸附热力学模型拟合参数

Table 2 Fitting paramaters for adsorption isotherms of TCS

材质 Types	Henry 吸附模型		Freundlich 吸附模型		
	Henry adsorption model		Freundlich adsorption model		
	k_d	r^2	K_F	n_f	r^2
PE	2.630	0.962	0.229	0.655	0.905
PP	38.461	0.918	1.014	0.803	0.771
PVC	2.511	0.868	0.255	0.668	0.888

注: k_d 是吸附模型中的吸附常数, K_F 和 n_f 是与温度有关的常数。

Note: k_d is the adsorption constant in adsorption model; K_F and n_f are the constants related to temperature.

PVC-MPs 表面的吸附位点会越来越少,吸附速率也会随之降低,从而导致吸附等温线的线性程度有所降低^[21]。通过非线性的 Freundlich 吸附模型进行拟合,3 种材质 MPs 的吸附等温线拟合度 r^2 均高于 0.75,拟合效果较好,说明 TCS 在这 3 种 MPs 表面的吸附是多层吸附。PP-MPs、PE-MPs 和 PVC-MPs 的 K_f 值分别为 1.014、0.229 和 0.255,说明吸附能力大小为 PP>PE≈PVC。这与动力学实验结果一致,并且表明 MPs 的材质对其吸附能力有显著的影响。为了进一步明确 MPs 材质对其吸附能力的影响。测定了 3 种 MPs 的接触角大小,结果发现,PP-MPs 接触角最大,接触角越大,表明材料的疏水性越大,从而对有机物的吸附能力越强^[19]。

2.3 累积分布实验结果

暴露 6 d 后,TCS 在斑马鱼各组织器官中的累积量如图 5 所示。对于单一的 TCS 暴露,肠道、肝脏、脑、性腺和剩余鱼体中均检出 TCS,其累积量分别为 191.56、63.92、21.32、25.19 和 11.59 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$,其累积规律基本符合肠道>肝脏>脑≈性腺≈剩余鱼体。饮食转移即通过食物链或食物网的生物放大作用是水生生物蓄积 TCS 的重要途径^[22]。进入生物体内的 TCS,一部分会在肝脏中经过葡萄糖醛酸化作用或者磺化作用,转化为水溶性更大的代谢物排出体外;另一部分通过血液循环分散到其他组织器官,最后经过肝肠循环排出体外^[23]。由于 TCS 具有亲脂性,因此在脂肪含量高的组织(如肝脏和性腺)中具有高度的生物积累性,而在脂肪含量较低组织中(如肌肉和大脑),生物积累性则会降低^[24]。这与本研究得到的结果存在一定的差异,推测可能是污染物的暴露方式、暴露剂量和暴露时间等因素对 TCS 在体内的累积分布产生了影响。

此外,MPs 的存在对 TCS 在斑马鱼体内的累积分布也产生了影响。与 TCS 组相比,MPs 和 TCS 的复合暴露组显著提高了 TCS 在肠道和肝脏中的累积量,其最大累积量分别为 291.12 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 161.71 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 。与 TCS 组相比,PP+TCS 组、PE+TCS 组和 PVC+TCS 组中肠道 TCS 的累积量分别提高了 51.9%、12.7% 和 38.6% ($P<0.05$),肝脏 TCS 的累积量分别提高了 152.9%、70.9% 和 118.4% ($P<0.05$)。与其他复合组相比,PP+TCS 复合组的所有检测组织中 TCS 的累积量均最高($P<0.05$),这可能是由于 PP-MPs 对 TCS 的吸附量最大所导致。PP-MPs 表面吸附 TCS 越多,以经口摄入途径进入生物

体内的 TCS 量则越大,从而提高了 TCS 在体内的累积量。

为了进一步分析 MPs 对 TCS 在生物体内累积分布的影响,分别计算了实验组中 TCS 在不同组织器官累积量的百分比,结果如图 6 所示。TCS 的主要累积器官为肠道和肝脏,其累积量占比均达到了 80% 以上,且复合组中 TCS 在肠道和肝脏的累积量占比高于 TCS 组。TCS 组中,TCS 在脑、性腺和剩余鱼体中的累积量占比分别为 6.80%、8.03% 和 3.70%,而复合组中 TCS 在脑和性腺中的累积量占比发生了明显的下降,但剩余鱼体中没有发生明显变化。此外,MPs 的拉曼显微光谱仪定性分析结果如图 7 和图 8 所示,斑马鱼的肠道和肝脏均检测出 PP-MPs、PE-MPs 和 PVC-MPs,而在脑和性腺中则未检出 MPs。先期研究发现微米级 MPs 经胃肠道摄入后,可穿过肠道上皮细胞进入循环系统,进而到达肝脏^[25]。由此可知,MPs 的吸附及其在生物体内的分布规律对 TCS 的生物累积影响显著。一方面,MPs 显著提高了 TCS 在肠道和肝脏中的累积量,且 MPs 吸附能力越强,TCS 累积量越高;另一方面,MPs 在体内的分布能够影响 TCS 在体内的累积分布规律,增加了肠道和肝脏的累积,降低了在脑和性腺的累积。这一结果对 MPs 和其他有机污染物的复合毒性评价至关重要。

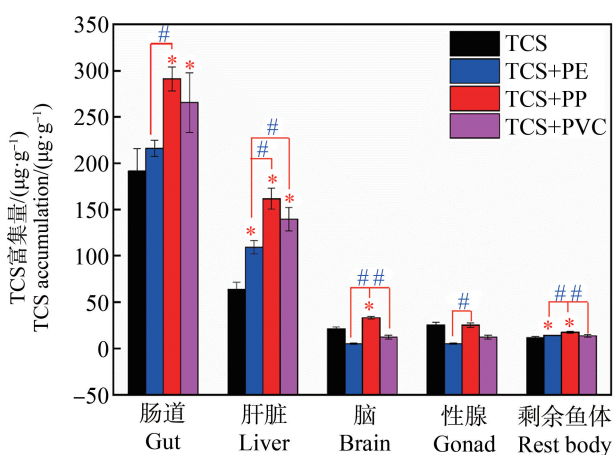


图5 不同实验组中 TCS 在各组织的累积量

注: * 表示复合组与 TCS 组相比具有显著性差异, $P<0.05$;

表示复合组之间对比具有显著性差异, $P<0.05$ 。

Fig. 5 The accumulation of TCS in tissues of different experiment groups

Note: * indicates the significant difference between the combined groups and TCS group ($P<0.05$); # indicates the significant difference between the combined groups ($P<0.05$).

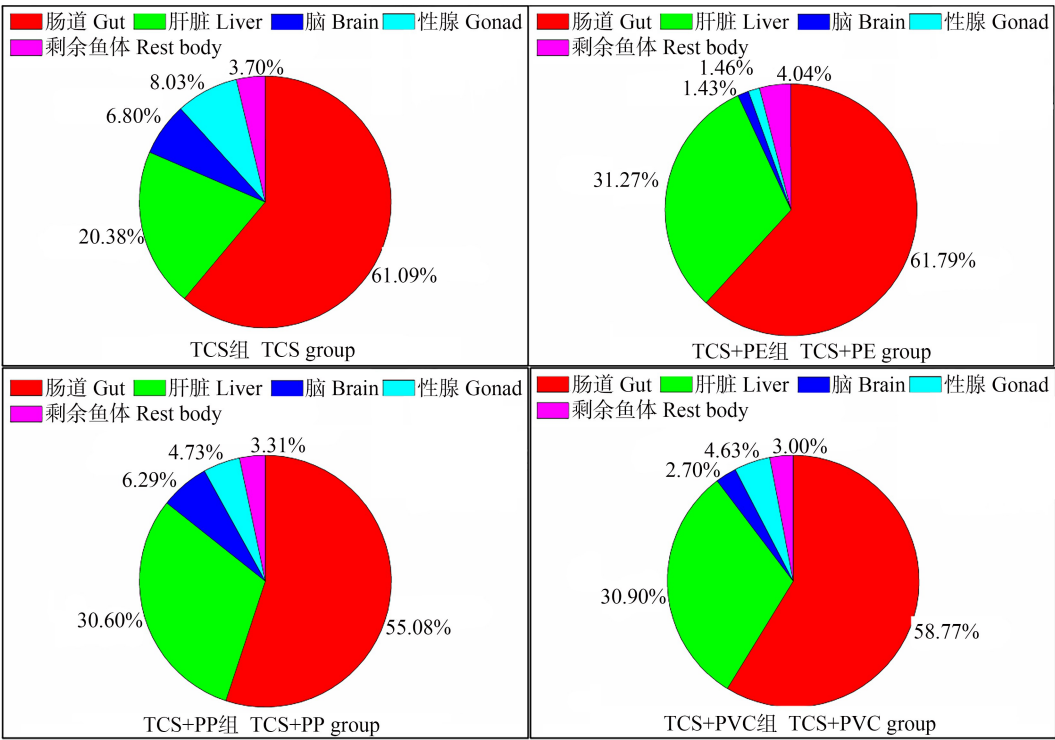


图 6 不同实验组中 TCS 在各组织中的累积量占比

Fig. 6 The percentage of TCS accumulation in tissues of different experiment groups

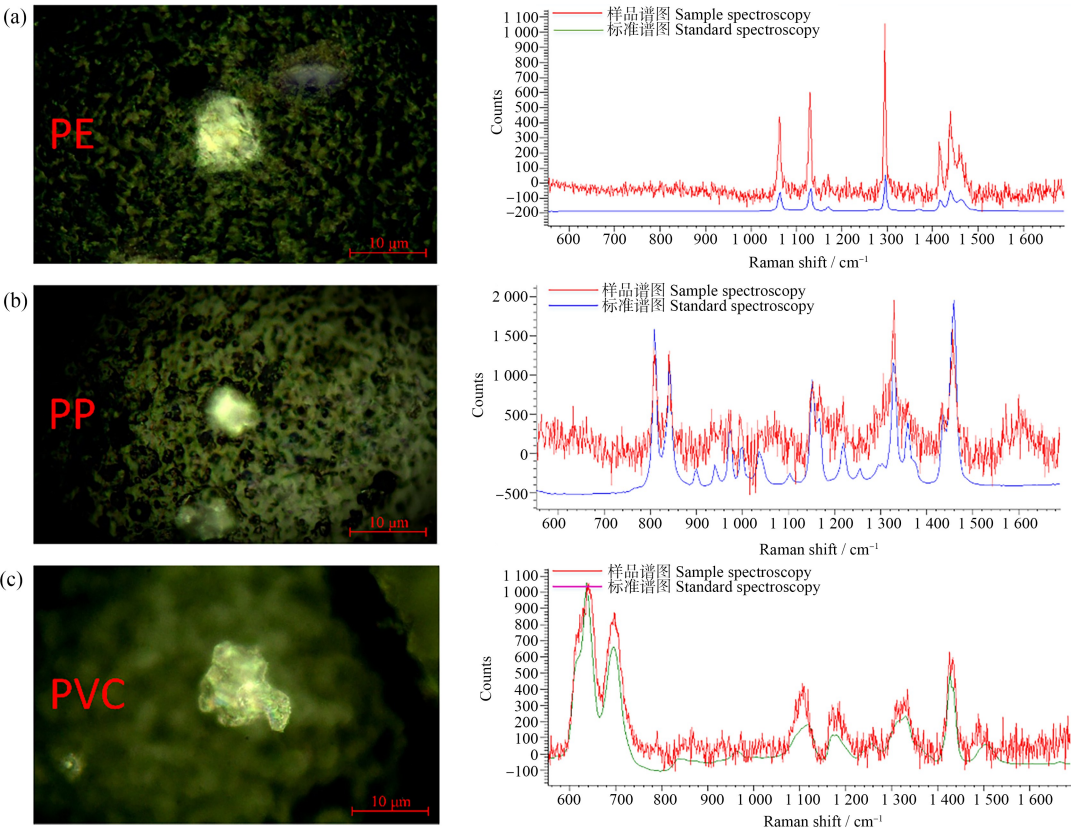


图 7 不同材质 MPs 在肠道中拉曼光谱图

Fig. 7 The Roman spectroscopy of MPs of different polymers in gut

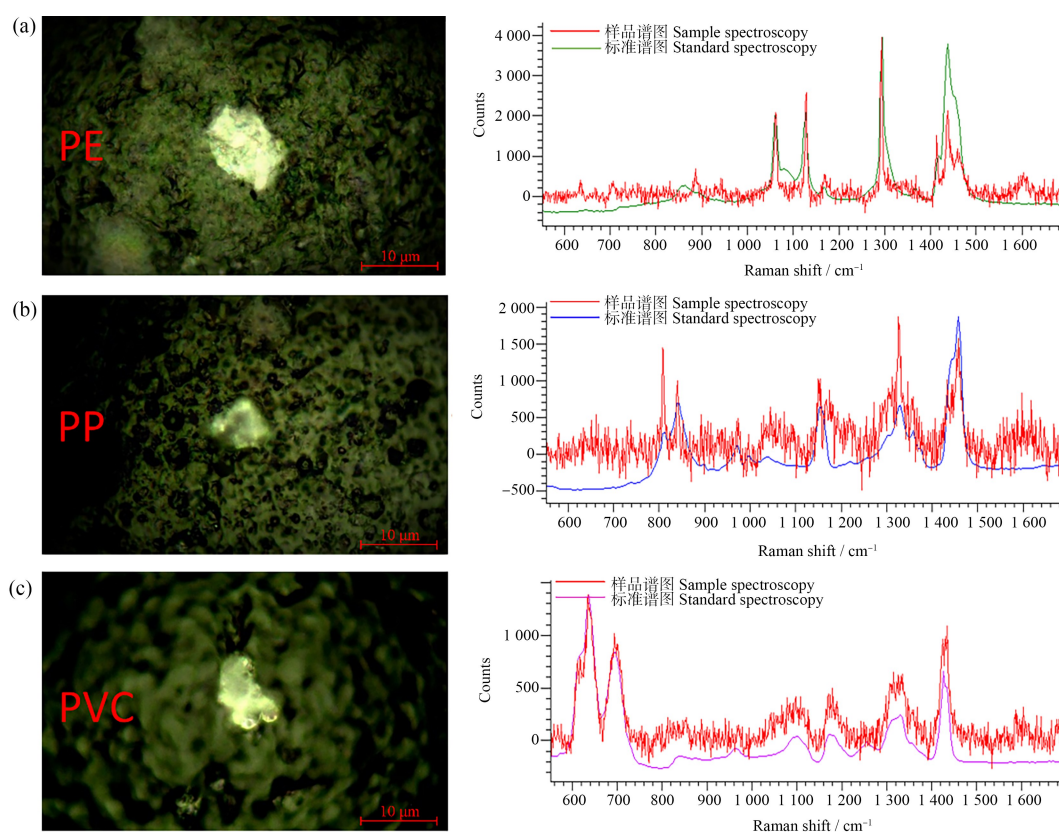


图8 不同材质 MPs 在肝脏中拉曼光谱图

Fig. 8 The Roman spectroscopy of MPs of different polymers in liver

通讯作者简介:张宴(1985—),男,博士,副教授,主要研究方向为废水生物处理及环境健康生物技术。

参考文献 (References):

- [1] Ivleva N P, Wiesheu A C, Niessner R. Microplastic in-aquatic ecosystems [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 56(7): 1720-1739
- [2] Xu S, Ma J, Ji R, et al. Microplastics in aquatic environments: Occurrence, accumulation, and biological effects [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 703: 134699-1347103
- [3] Thompson R C, Moore C J, Vom Saal F S, et al. Plastics, the environment and human health: Current consensus and future trends [J]. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, 2009, 364 (1526): 2153-2166
- [4] Carr S A, Liu J, Tesoro A G. Transport and fate of microplastic particles in wastewater treatment plants [J]. *Water Research*, 2016, 91: 174-182
- [5] Browne M A, Galloway T, Thompson R. Microplastic—An emerging contaminant of potential concern? [J]. *Integrated Environmental Assessment and Management*, 2007, 3(4): 559-561
- [6] Wang F, Wong C S, Chen D, et al. Interaction of toxic chemicals with microplastics: A critical review [J]. *Water Research*, 2018, 139: 208-219
- [7] Gall S C, Thompson R C. The impact of debris on marine life [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2015, 92(1): 170-179
- [8] Lu Y, Zhang Y, Deng Y, et al. Uptake and accumulation of polystyrene microplastics in zebrafish (*Danio rerio*) and toxic effects in liver [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(7): 4054-4060
- [9] Qiao R, Sheng C, Lu Y, et al. Microplastics induce intestinal inflammation, oxidative stress, and disorders of metabolome and microbiome in zebrafish [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 662: 246-253
- [10] Browne M A, Niven S J, Galloway T S, et al. Microplastic moves pollutants and additives to worms, reducing functions linked to health and biodiversity [J]. *Current Biology*, 2013, 23(23): 2388-2392
- [11] 徐擎擎, 张弢, 邹亚丹, 等. 微塑料与有机污染物的相互作用研究进展[J]. *生态毒理学报*, 2018, 13(1): 40-49
- Xu Q Q, Zhang G, Zou Y D, et al. Interactions between microplastics and organic pollutants: Current status and

- knowledge gaps [J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2018, 13(1): 40-49 (in Chinese)
- [12] Ziccardi L M, Edgington A, Hentz K, et al. Microplastics as vectors for bioaccumulation of hydrophobic organic chemicals in the marine environment: A state-of-the-science review [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2016, 35(7): 1667-1676
- [13] Xin X, Huang G, An C, et al. Insights into long-term toxicity of triclosan to freshwater green algae in Lake Erie [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(4): 2189-2198
- [14] Sabaliunas D, Webb S F, Hauk A, et al. Environmental fate of triclosan in the River Aire Basin, UK [J]. *Water Research*, 2003, 37(13): 3145-3154
- [15] Kolpin D W, Furlong E T, Meyer M T, et al. Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in US streams, 1999–2000: A national reconnaissance [J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, 36(6): 1202-1211
- [16] Chalew T E A, Halden R U. Environmental exposure of aquatic and terrestrial biota to triclosan and triclocarban [J]. *Journal of the American Water Resources Association*, 2009, 45(1): 4-13
- [17] Peng X, Yu Y, Tang C, et al. Occurrence of steroid estrogens, endocrine-disrupting phenols, and acid pharmaceutical residues in urban riverine water of the Pearl River Delta, South China [J]. *Science of the Total Environment*, 2008, 397(1-3): 158-166
- [18] 姚思睿, 魏然, 倪进治, 等. 福州内河沉积物中三氯生和甲基三氯生的含量、来源及其生态风险[J]. *环境科学学报*, 2015, 35(8): 226-232
- Yao S R, Wei R, Ni J Z, et al. Concentrations, sources and ecological risks of triclosan and methyl-triclosan in inland river sediments of Fuzhou City [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2015, 35(8): 226-232 (in Chinese)
- [19] Ma J, Zhao J, Zhu Z, et al. Effect of microplastic size on the adsorption behavior and mechanism of triclosan on polyvinyl chloride [J]. *Environmental Pollution*, 2019, 254 (Pt B): 113104
- [20] Wang W, Wang J. Comparative evaluation of sorption kinetics and isotherms of pyrene onto microplastics [J]. *Chemosphere*, 2018, 193: 567-573
- [21] Teuten E L, Saquing J M, Knappe D R, et al. Transport and release of chemicals from plastics to the environment and to wildlife [J]. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, 2009, 364(1526): 2027-2045
- [22] Dijkstra J A, Buckman K L, Ward D, et al. Experimental and natural warming elevates mercury concentrations in estuarine fish [J]. *PLoS One*, 2013, 8(3): e58401-e58409
- [23] Moss T, Howes D, Williams F M. Percutaneous penetration and dermal metabolism of triclosan (2,4,4'-trichloro-2'-hydroxydiphenyl ether) [J]. *Food and Chemical Toxicology*, 2000, 38(4): 361-370
- [24] Dhillon G S, Kaur S, Pulicharla R, et al. Triclosan: Current status, occurrence, environmental risks and bioaccumulation potential [J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2015, 12(5): 5657-5684
- [25] Kolandhasamy P, Su L, Li J, et al. Adherence of microplastics to soft tissue of mussels: A novel way to uptake microplastics beyond ingestion [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 610-611: 635-640 ◆