

莱州湾河流表层沉积物中六溴环十二烷的 含量水平、分布及组成特征

刘艺凯^{1,3}, 王景芝^{2,3}, 唐建辉^{1*}, 于志强², 张 干²

(1. 中国科学院 海岸带环境过程与生态修复重点实验室(烟台海岸带研究所), 山东省海岸带环境过程重点实验室, 中国科学院 烟台海岸带研究所, 山东 烟台 264003; 2. 中国科学院 广州地球化学研究所, 广东 广州 510640; 3. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 从莱州湾附近河流采集了 36 个表层沉积物样品, 采用高效液相色谱耦合三重四极杆串联质谱的分析方法对沉积物中的六溴环十二烷(HBCDs) 3 种异构体进行了测定, 目的是表征研究区域内 HBCDs 的污染水平和组成特征, 并探讨其分布、来源及影响因素。结果表明, 莱州湾河流沉积物中 Σ HBCDs 的含量范围为 0.03~20.17 ng/g dw (均值是 2.14 ng/g dw); 较国内外其他河流, 该研究区域 HBCDs 含量水平较低。HBCDs 异构体组成各不相同, 除 1 个站位外, 其他站位样品中 γ -HBCD 占主导地位(52.3%~97.3%, 均值 72.4%), 但是在农业区 α -HBCD 相对丰度较高。对 HBCDs 的分布特征及来源分析得出, 含量较高的站点多集中在工业区, 呈现出明显的点源特征; 而远离工业区的采样点, HBCDs 可能主要来自大气的传输和沉降, 且 HBCDs 的含量与 TOC 含量呈现出较好的相关性, 表明 TOC 是非工业区分布的一个控制因素。

关键词: 六溴环十二烷; 表层沉积物; 含量; 分布; 组成; 莱州湾河流

中图分类号: P593 文献标识码: A 文章编号: 0379-1726(2014)01-0055-09

Levels, distributions and isomer profiles of hexabromocyclododecanes in the riverine sediments of the Laizhou Bay area, North China

LIU Yi-kai^{1,3}, WANG Jing-zhi^{2,3}, TANG Jian-hui^{1*}, YU Zhi-qiang² and ZHANG Gan²

1. Key Laboratory of Coastal Environmental Processes and Ecological Remediation, Yantai Institute of Coastal Zone Research, Chinese Academy of Sciences, Shandong Provincial Key Laboratory of Coastal Zone Environmental Processes, Yantai 264003, China;
2. Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;
3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract: Thirty-six surface sediment samples were collected from nearly ten rivers or distributaries in the Laizhou Bay area. Three diastereoisomers of hexabromocyclododecanes (HBCDs) were analyzed by high performance liquid chromatograph, coupled to a triple quadrupole mass spectrometer (HPLC-MS/MS). The concentrations of HBCDs ranged from 0.03 to 20.17 ng/g dw, with a mean vale of 2.14 ng/g dw. The study area is less contaminated by HBCDs in comparison with other riverine regions around the world. HBCD diastereoisomer profiles differed among the sediment samples, and γ -HBCD (52.3%–97.3%, mean 72.4%) was the dominant isomer (except one sample), whereas α -HBCD contributions were relatively high in sediments from the rural areas. Higher concentrations occurred mostly at industry areas, indicating the sources of HBCD was direct discharge from local factories; however, in the less industrial areas, including urban areas and rural areas, sources of HBCDs were from atmospheric transport and deposition. Moreover, relatively strong correlation between TOC and HBCD

收稿日期(Received): 2012-10-31; 改回日期(Revised): 2013-02-26; 接受日期(Accepted): 2013-07-04

基金项目: 中国科学院知识创新工程项目(KZCX2-YW-Q07-04, KZCX2-EW-QN210)

作者简介: 刘艺凯(1987-), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为海洋化学。E-mail: ykliu@yic.ac.cn

* 通讯作者(Corresponding author): TANG Jian-hui, E-mail: jhtang@yic.ac.cn; Tel: +86-535-2109151

LIU Yi-kai et al.: Hexabromocyclododecanes in the riverine sediments

concentrations suggested that TOC is the control factor for HBCD distribution in the less industrial areas.

Key words: hexabromocyclododecanes (HBCDs); surface sediments; concentration; distribution; isomer profiles; Laizhou Bay rivers

0 引言

六溴环十二烷(hexabromocyclododecanes, HBCDs)作为一种溴系阻燃剂(brominated flame retardants, BFRs)在世界范围内广泛使用,是继多溴联苯醚(PBCDs)、四溴双酚A(TBBPA)之外的世界第三大阻燃剂产品,主要应用于聚苯乙烯泡沫等建筑材料、室内装潢纺织品,在电子电器领域也有较少的应用^[1-2]。作为一种添加型的阻燃剂,HBCDs易通过产品的生产、使用和处理等多种方式和途径释放到环境中去。自1998年在瑞典Viskan河的底泥和鱼类样品中首次检出HBCDs^[3],随后其他国家学者对其在生物和非生物体(如大气、沉积物和土壤等)环境介质及食物链方面开展了广泛的研究^[4-6]。由于HBCDs具有持久性有机污染物(persistent organic pollutants, POPs)的特征,即长距离迁移性、生物累积性及毒性^[7],它对环境 and 人体健康造成的不利影响是不容忽视的。目前,有些国家(如英国和日本等)已对HBCDs采用了相应的控制措施,相关专家也在进行HBCDs的评估以决定是否将其列入《斯德哥尔摩公约》受控名单的物质^[8]。

目前,我国HBCDs的生产厂家主要集中在渤海莱州湾、江苏连云港和苏州等近海地区^[8]。作为世界主要的阻燃剂市场,其生产和使用量正在逐年增长。特别是五溴联苯醚和八溴联苯醚阻燃剂产品在欧洲和北美禁用以来,HBCDs作为一种替代品,其需求量将继续保持增长的趋势,预计我国HBCDs每年的生产能力约为7500万t^[9],但是国内关于HBCDs向环境的排放量、在环境介质中的存在状况及对人群健康等的研究数据有限。本研究拟开展对莱州湾周边河流沉积物样品中HBCDs的含量、异构体组成及分布特征的分析,为更好地了解HBCDs的来源、分布及环境行为积累原始性和基础性数据。此外,通过对莱州湾地区不同功能区河流沉积物中HBCDs污染水平的综合研究,可以更好地评估不同的人类活动对该地区水生环境产生的影响,从而对当地的产业结构调整 and 环境保护具有重要的借鉴意义。

1 材料与方法

1.1 样品采集

2009年9月14日至10月17日,用不锈钢抓斗式采泥器在莱州湾附近河流及河口采集了表层(0~10 cm)沉积物样品,共采集表层样品36个,采样点如图1所示。样品采集后立即用干净的聚乙烯袋密封并于实验室低温冰箱中冷冻(-20℃)保存至分析。

河流沉积物来自12条河流,包括溢洪河(YHH)、广利河(GLH)、淄脉沟(ZMG)、小清河(XQH)、弥河(MH)、白浪河(BLH)、虞河(YH)、堤河(DH)、潍河(WH)、胶莱河(JLH)和大家洼污水渠(DJW)。根据采样点的信息,可以大致将站点分为4类:(1)位于工业区附近,明显受到工业排放影响;(2)位于城区(或人口密集区),采样时没有发现明显的工业输入,但是可能受到非点源的工业排放或者市政污水的影响;(3)农业站点;(4)未分类区,这些采样信息不全面,或者受到人为活动的干扰就不被纳入其他任何分组内。

1.2 实验材料

实验过程所用到的溶剂均为HPLC级,购自德国默克公司(Merck Darmstadt, Germany);¹³C标记和未标记的 α -HBCD、 β -HBCD和 γ -HBCD购自Cambridge Isotope Laboratories (Andover, MA, USA);硅胶(80-100目)、氧化铝(100-200目)分别用分析纯甲醇、二氯甲烷索氏抽提48h,通风橱干燥后,分别在180℃和250℃的温度下活化12h,再用3%的蒸馏水去活化;无水硫酸钠在450℃条件下焙烧5h。所用填料置于干燥器中备用。

1.3 样品处理

采集的沉积物样品经过冷冻干燥、研磨和过筛(80目)后,贮存在棕色磨口玻璃瓶中于冰箱(-20℃)保存至分析。

样品的提取与净化过程已有文献详细描述^[10-11]。称取沉积物样品约20g,用预先抽提过的滤纸包好,

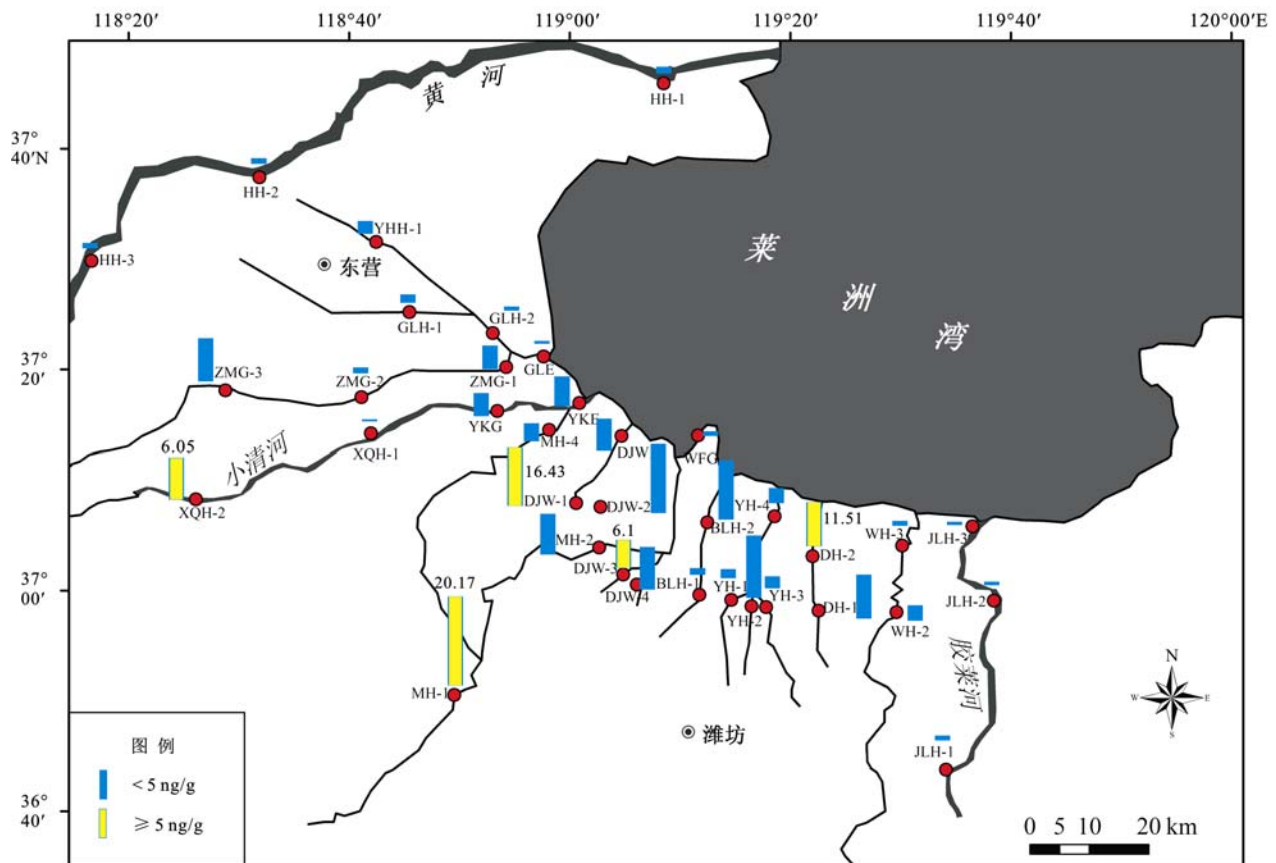


图 1 莱州湾河流采样点及沉积物中 HBCD 的含量分布

Fig. 1 Locations of sampling sites and distribution of HBCD in the sediments of the Laizhou Bay

用 200 mL 体积比为 1 : 1 的丙酮/正己烷索氏抽提 48 h。抽提前用微量进样针在样品中加入回收率指示物 $^{13}\text{C}-\alpha\text{-HBCD}$ 和 $^{13}\text{C}-\gamma\text{-HBCD}$ ($30\ \mu\text{L} \times 1\ \mu\text{g}/\text{mL}$), 并在底瓶中加入适量活化的铜片用于脱硫。抽提液经过旋转蒸发后, 浓缩液加入多级硅胶氧化铝层析柱净化, 采用正己烷湿法装柱, 由下至上分别为 6 cm 氧化铝, 2 cm 中性硅胶, 5 cm 碱性硅胶(去活化硅胶和 1 mol/L NaOH 溶液质量比为 3 : 1), 2 cm 中性硅胶, 8 cm 酸性硅胶(去活化硅胶和分析纯浓硫酸质量比为 1 : 1)和 1 cm 无水硫酸钠。用体积比为 1 : 1 的二氯甲烷/正己烷混合溶液 70 mL 淋洗。淋洗液再经旋转蒸发至约 1 mL, 在柔和的高纯氮气下吹干, 用甲醇定容至 400 μL 。

1.4 仪器分析

分析仪器采用美国安捷伦 1100 液相色谱 (Agilent Technologies, Palo Alto, CA) 耦合应用生物系统 API 4000 三重四极杆串联质谱系统 (API 4000 LC/MS/MS, Applied Biosystems, Foster City, CA)。质谱分析采用负离子电喷雾 (electrospray ionization

negative ion mode, ESI) 和多重离子裂解检测模式 (multiple reaction monitoring, MRM)。仪器分析扫描离子: $\alpha\text{-HBCD}$ 、 $\beta\text{-HBCD}$ 和 $\gamma\text{-HBCD}$ 为 (荷质比) $m/z = 640.7/78.8$, $^{13}\text{C}\text{-HBCD}$ 为 (荷质比) $m/z = 652.7/78.8$ 。碰撞气为高纯氮气, 进样量为 10 μL 。

HBCD 异构体采用 Zorbax SB-C18 反相色谱柱 ($4.6\ \text{mm} \times 250\ \text{mm} \times 5\ \mu\text{m}$, Agilent) 进行分离。梯度流动相组成为甲醇 (B)/乙腈 (C)/水 (D), 流速为 0.5 mL/min。初始流动相体积比 B : C : D = 80 : 10 : 10, 在 18 min 内缓慢调整为 B : C : D = 50 : 40 : 10, 23 min 后调整为 B : C = 30 : 70, 并保持 7 min, 然后再 5 min 内再调整为 B : C : D = 80 : 10 : 10, 色谱柱平衡 10 min。

1.5 质量保证和质量控制 (QA/QC)

每分析一批样品 (12 个左右) 同时分析 QA/QC 样品, 包括方法空白、空白加标、基质加标和样品平行样。空白样品中均没有 HBCDs 检出或低于检出限。基质加标 $\alpha\text{-HBCD}$ 、 $\beta\text{-HBCD}$ 和 $\gamma\text{-HBCD}$ 的回收率分别为 $(100.78 \pm 4.55)\%$, $(87.94 \pm 15.01)\%$ 和

(73.74 ± 20.85)% ; ^{13}C - α -HBCD 和 ^{13}C - γ -HBCD 的回收率分别为(100.38 ± 5.27)%和(71.54 ± 19.52)% ; 空白加标 α -HBCD、 β -HBCD 和 γ -HBCD 的回收率分别为 (101.10 ± 3.03)% , (98.97 ± 2.11)% 和 (52.9 ± 14.57)% , ^{13}C - α -HBCD 和 ^{13}C - γ -HBCD 的回收率分别为(106.66 ± 5.49)%和(54.18 ± 12.82)%。平行样品所有目标化合物的重现性符合美国 EPA 规定的 QA/QC 要求, 平行样的相对标准偏差小于 25%。

样品回收率指示物 ^{13}C - α -HBCD 和 ^{13}C - γ -HBCD 的回收率控制范围分别为 (88.75 ± 11.00)% 和 (80.16 ± 12.78)% , 本研究数据没有用回收率校正。仪器检出限定义为 3 倍信噪比, 即 S/N=3, α -HBCD、 β -HBCD 和 γ -HBCD 的检出限分别为 0.005、0.003 和 0.003 ng。对 HBCD 异构体的定量采用了 5 个浓度系列(浓度范围是 0.5~10 $\mu\text{L/L}$)针对每个目标化合物用外标法建立标准曲线(其中 α -HBCD, β -HBCD 和 γ -HBCD 标准曲线的相关系数 $R^2 > 0.9999$)。

2 结果与讨论

2.1 沉积物中六溴环十二烷的含量水平及污染现状

莱州湾河流表层沉积物中 HBCDs 的含量水平如表 1 所示。所有沉积物样品中均有 HBCDs 的检出, 说明 HBCDs 在研究区域已经成为一种普遍存在的污染物。 ΣHBCDs 在研究区域河流沉积物中的含量为 0.03~20.17 ng/g dw (均值是 2.14 ng/g dw), 其中 α -HBCD、 β -HBCD 和 γ -HBCD 的含量分别为 0.01~5.94 ng/g dw (均值是 0.47 ng/g dw)、0.00~3.00 ng/g dw (0.22 ng/g dw)和 0.01~11.32 ng/g dw (1.72 ng/g dw)。沉积物中 ΣHBCDs 的含量水平因采样区域的不同而异。从研究区域的功能分区内 ΣHBCDs 的含量对比得出, 河流沉积物中浓度最低的样品来自农业区的黄河、胶莱河和潍河, 而浓度较高的样点集中在工业区内, 工业区(均值 3.57 ng/g dw) > 城市区(除 MH-1, 均值为 0.80 ng/g dw) > 未分类区(均值

为 0.70 ng/g dw) > 农业区(均值为 0.17 ng/g dw), 这表明沉积物中 HBCDs 污染可能主要来自当地的工业释放源。其中, ΣHBCDs 浓度从高到低依次为 MH-1 (均值为 20.17 ng/g dw), DJW-1 (16.43 ng/g dw), DH-2 (11.51 ng/g dw), DJW-3 (6.10 ng/g dw)和 XQH-2(6.05 ng/g dw)。浓度最高点出现在城市区 MH-1, 出现这一结果并不奇怪, 因为 MH-1 样品来自寿光市区建筑土, 而 HBCDs 作为添加型的阻燃剂广泛应用于聚苯乙烯泡沫等建筑材料中^[12], 可能在建筑材料的使用和废弃的过程中向周边环境介质中释放。其他高浓度点均集中在工业区内, 如溴系阻燃剂工厂及化工厂比较集中的大家洼(DJW)采样点、上游有炼油厂和化工区的小清河(XQH)采样点和上游有印染业、纺织业的堤河(DH)采样点。通常河口、港口地区人类活动较为频繁, 污染物的浓度一般较高。但是位于河口、港口采样点(WFG、YH-4、YKG、YKE、DJWE)的浓度较低, 浓度范围为 0.16~1.42 ng/g dw (均值 0.91 ng/g dw), 主要原因是其与莱州湾相接, 受潮汐和海水的影响, 浓度受到稀释。特别的, 样点 DJW-4 距离 DJW-3 较近, 但是含量比 DJW-3 低 3 倍, 显示出强烈的点源特征, 一些文献也指出了 HBCDs 的浓度随着距离点污染源的增加而显著降低^[13-14]。在远离污染源的农业区(如黄河和胶莱河), HBCDs 的浓度较低; 与此相反, 在没有明显污染源的地区 ZMG-3 却有相对较高的浓度(达到 1.95 ng/g)。这可能来自工业区大气中 HBCDs 的迁移和沉降, 因为 HBCDs 具有较低的蒸汽压(6.3×10^{-5} Pa, 21 $^{\circ}\text{C}$)^[7], 有文献报告大气的传输和沉降是其由污染点源向远距离地区迁移的重要方式^[15]。

由于 HBCDs 具有较高的辛醇-水分配系数 ($\lg K_{ow} = 5.4 \sim 5.8$)和较低的水溶性(α -HBCD、 β -HBCD 和 γ -HBCD 在水中的溶解度分别为 48.8、14.7 和 2.1 $\mu\text{g/L}$)^[7], 因此它可以较强地吸附在固体颗粒物上, 如沉积物、土壤和污泥。到目前为止, 关于环境介质中 HBCDs 含量水平的报告多集中于欧

表 1 莱州湾河流表层沉积物样品中六溴环十二烷的含量(ng/g dw)

Table 1 Concentrations of hexabromocyclododecanes in surface riverine sediments of the Laizhou Bay (ng/g dw)

采样区域	平均值±SE (范围)			ΣHBCDs
	α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD	
工厂区 (n=16)	0.58±0.24 (0.01~3.65)	0.24±0.09 (0.00~1.46)	2.74±0.87 (0.02~11.32)	3.57±1.13 (0.03~16.43)
城市区 (n=6)	1.09±0.97 (0.02~5.94)	0.57±0.49 (0.00~3.00)	2.38±1.79 (0.11~11.23)	4.03±3.25 (0.13~20.17)
农业区 (n=7)	0.08±0.05 (0.01~0.38)	0.02±0.01 (0.00~0.11)	0.07±0.02 (0.01~0.17)	0.17±0.08 (0.03~0.66)
未分类区 (n=6)	0.09±0.03 (0.03~0.20)	0.05±0.02 (0.00~0.12)	0.55±0.24 (0.11~1.63)	0.70±0.29 (0.16~1.95)

洲地区,特别是明显的点源污染区和工业区。随着各国学者对 HBCDs 研究的关注,已经开展了世界范围内有关 HBCDs 的调查和报道。

为了清晰地描述本研究区域沉积物中 HBCDs 的污染水平,我们对比了莱州湾河流和国内外其他地区河流表层沉积物中 Σ HBCDs 的含量,发现除了少数几个站位含量较高(MH-1、DJW-1 和 DH-2),本研究区域沉积物中 Σ HBCDs 浓度与其他欧洲国家相比处于较低的水平,而与国内河流^[15-16]和美国五大湖^[17]沉积物中 Σ HBCDs 含量水平相当(表 2)。Feng *et al.*^[15]关于珠江三角洲的研究结果与我们的研究类似:即 HBCDs 具有明显的点源特征;在远离污染源的地区 HBCDs 的浓度较低;莱州湾河流沉积物中 HBCDs 的浓度略低于珠江三角洲地区。总的来说,在靠近生产区或者工业区附近沉积物中 HBCDs 的含量水平显著高于其他地区。如靠近溴系阻燃剂制造区英格兰东北 Skerne 河的淡水沉积物样品中 HBCDs 的浓度高达 1700 ng/g^[18];在纺织厂附近的瑞士 Viskan 河的表层沉积物中 HBCDs 的浓度表现为下游明显高于上游,浓度分别为 1~25 ng/g 和小于 0.1~0.2 ng/g,说明点源污染显著影响 HBCDs 的分布^[19]。而在没有明显 HBCDs 释放源的地区,其浓度较低(小于 10 ng/g),如美国与加拿大的边界河 Detroit 河(0.075~3.7 ng/g)^[23]、英国湖泊(0.88~4.8 ng/g)^[5]、北美五大湖(0.04~3.1 ng/g)^[17]沉积物中均检测到低含量的 HBCDs。研究报告显示了欧洲地区的环境介质、生物及人体样品中检测到相对较高含量的 HBCDs^[18-20],这些可能表明了由于五溴联苯醚(Penta-PBDE)和八溴联苯醚(Octa-PBDE)阻燃剂产品在欧洲和北美的禁用,HBCDs 作为替代品,其需

求量不断增长(2001 年欧洲地区 HBCDs 的市场需求量大约占全球需求量的 60%)^[24]。本研究中,莱州湾河流沉积物中相对较低含量的 HBCDs 反映了中国的 HBCDs 使用量相对较少;与该地区相同采样点样品中 PBDEs 的含量相比较低,且某些样品浓度比 BDE-209 低 1~2 个数量级^[25],可能说明在这些地区 HBCDs 并不是主要的 BFRs 污染物。

2.2 沉积物中六溴环十二烷的分布特征及影响因素

莱州湾河流沉积物中六溴环十二烷的分布如图 1 所示,其中 85%的沉积物样品中 HBCDs 小于 5 ng/g dw,高浓度点主要集中在工业区附近(如 DJW-1、DH-2 和 XQH-2)。其中,城市区(除 MH-1)和农业区采样点 HBCDs 含量分布较为均匀,而工业区及未分类区附近的采样点沉积物中 HBCDs 的含量变化趋势并不一致。在小清河(XQH)和广利河(GLH),上游 Σ HBCDs 含量比下游高;而在堤河(DH)和白浪河(BLH),趋势正好相反;在淄脉沟,则是两头比中间的高(ZMG-3 > ZMG-2 < ZMG-1)。将研究区域分为工业区和非工业区(包括城市区、未分类区和农业区),如图 2 所示。工业区采样点沉积物中 HBCDs 的浓度高于非工业区,而其他划分的 3 个功能分区(城市区、无明显污染源区和农业区)的浓度水平并没有呈现出显著性差异;并且工业区沉积物中 HBCDs 的浓度差异变化较大,城市区和农业区沉积物中 HBCDs 浓度差异几乎不变,而未分类区沉积物中 HBCDs 浓度介于两者之间。从以上分析来看,HBCDs 的空间分布具有明显的点源特征,化工厂和溴系阻燃剂工厂很可能是莱州湾区域河流中 HBCDs 的主要来源。

表 2 莱州湾河流表层沉积物中六溴环十二烷的含量与国内外其他河流比较(ng/g)

Table 2 Comparison of HBCD levels in surface riverine sediments of the Laizhou Bay with other rivers (ng/g)

研究地点(国家)	采样年份	Σ HBCD	参考文献	备注
河流(英国)	2000	38~1700	[18]	靠近溴代阻燃剂厂
Viskan 河(瑞士)	2000	<0.1~0.2	[19]	纺织厂附近,上游
	2000	1~25	[19]	纺织厂附近,下游
Scheldt 河口(荷兰)	2001	14~71	[21]	世界上污染较严重的河口
Cinca 河(西班牙)	2002	nd~514	[20]	高度工业化地区
湖泊(英国)	2008	0.88~4.8	[5]	无明显污染源
北美五大湖	2007	0.04~3.1	[17]	化学物质输入主要来自大气沉降
Ellasjoen 河(挪威)	2001	4.31	[22]	只有 1 个样品检出
珠江三角洲(中国)	2009~2010	0.03~31.6	[15]	高度城市化和工业化地区
东江(中国)	2009	2.5~424.16	[16]	高度工业化地区
莱州湾河流(中国)	2009	0.03~20.17	本研究	多功能分区

由于低水溶性、高辛醇-水分配系数有机物能够分配到沉积物的有机质颗粒中,且颗粒物颗粒越小,比表面积越大,越有利于其吸附^[26]。将研究区域沉积物中 HBCDs 的含量与粒度(分为黏土(<4 μm)、粉砂(4~63 μm)和砂(>63 μm))进行相关性分析,如图 3 所示。研究区域河流沉积物中 HBCD 的含量与粒度的相关性很低,可能受到该地区复杂环境的影响,导致污染物在颗粒物上的吸附很难达到平衡状态。

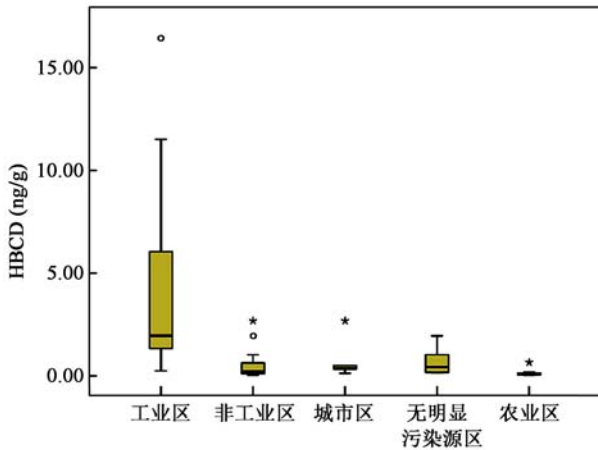


图 2 不同功能分区河流沉积物中六溴环十二烷的含量箱式图

Fig.2 Box plots for total HBCD concentrations in different types of sediment samples

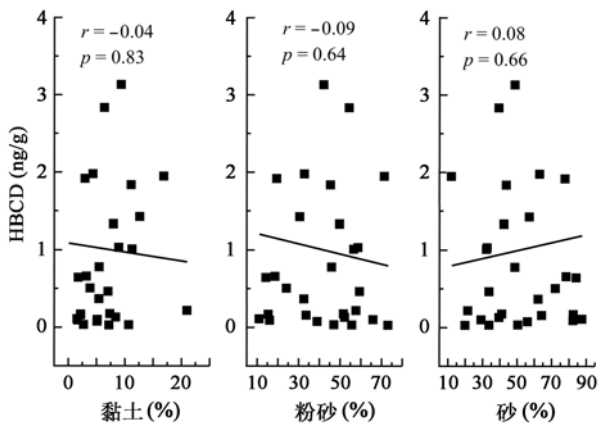


图 3 研究区域沉积物中 HBCDs 含量与颗粒物粒度的相关性分析

Fig.3 Correlations of HBCD concentrations and particle sizes of surface sediments in the study area

沉积物中的总有机碳(total organic carbon, TOC)的含量常常作为控制有机污染物在水体环境中分布的重要因素。HBCDs 的理化性质决定了它们能够被强烈地吸附在土壤、沉积物和污泥等固体颗粒上^[27]。因此,我们对沉积物中 HBCDs 的含量和 TOC 含量做了相关性分析,如图 4 所示。在所有样品中,

HBCDs 与 TOC 呈现出正相关性,相关系数为 $r = 0.57$ ($p = 0.004$),总的来说,沉积物 HBCDs 的含量分布受到 TOC 的支配。为了进一步探讨 TOC 对不同功能分区的影响,又分别做了非工业区与工业区沉积物中 HBCD 与 TOC 的相关性分析。结果表明,非工业区沉积物中 HBCDs 与 TOC 呈现较好的相关性 ($r = 0.63$, $p = 0.011$),可见 TOC 是 HBCD 在非工业区分布的一个控制因素。但是在工业区沉积物中的 HBCDs 含量与 TOC 的相关性差一些 ($r = 0.46$, $p = 0.208$),这表明工业区沉积物中的 HBCDs 主要受到当地的点源污染的影响。

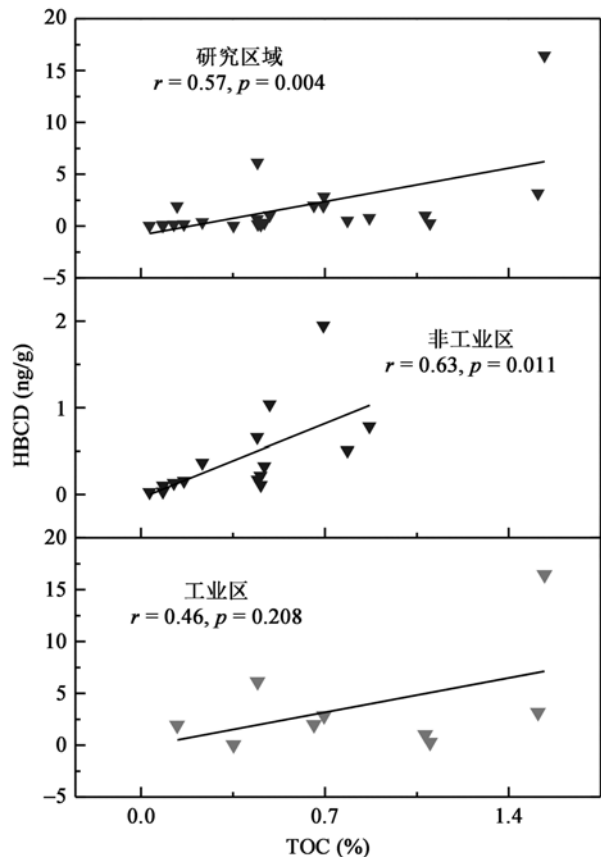


图 4 研究区域沉积物中 HBCDs 含量与 TOC 的相关性分析

Fig.4 Correlations of HBCD concentrations and TOC in the sediments of the study area

2.3 沉积物中六溴环十二烷异构体的组成分析

莱州湾河流沉积物样品中 HBCD 异构体的组成模式如图 5。通常来说, HBCDs 的技术品主要是由 α -HBCD、 β -HBCD 和 γ -HBCD 3 种异构体组成,其相对丰度分别为 10%~13%、1%~12%和 75%~89%,另外还有极少量的 δ -HBCD(0.5%)和 ϵ -HBCD

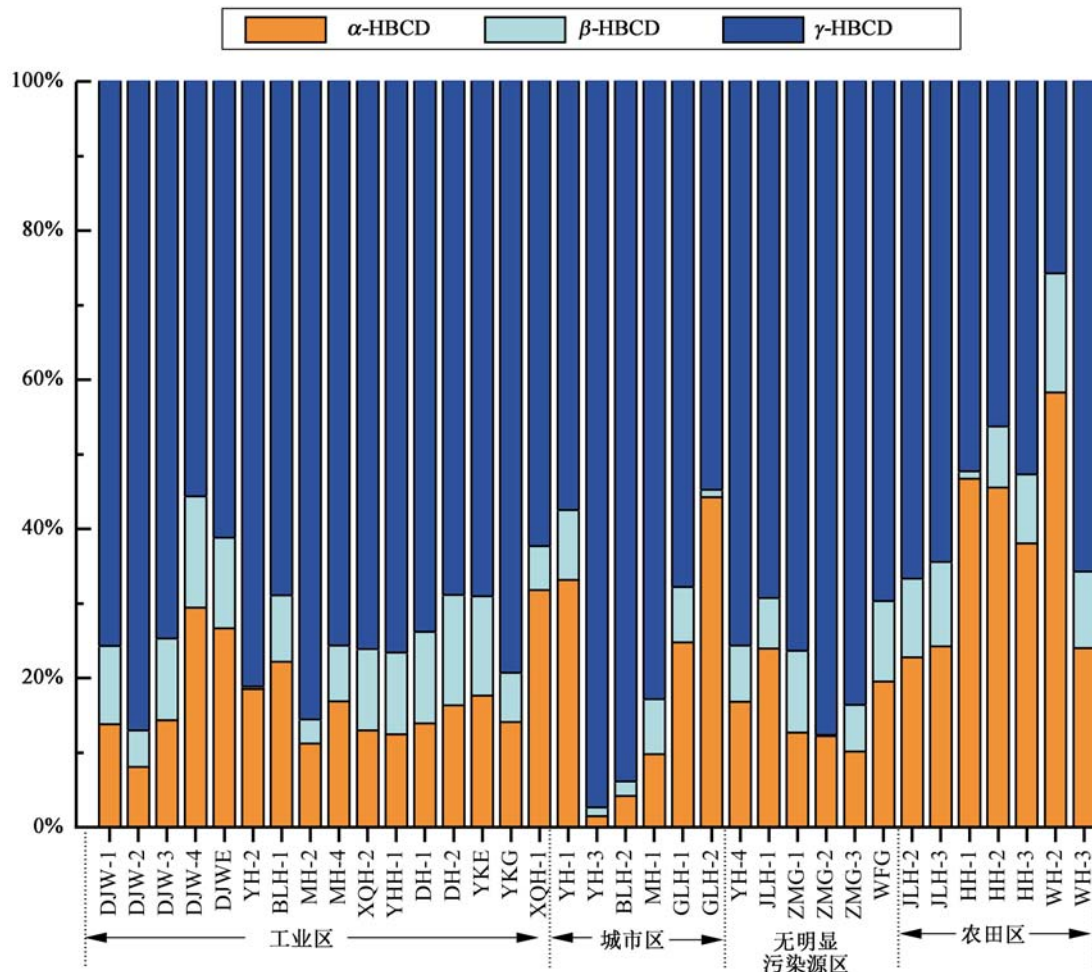


图 5 研究区域表层沉积物中 HBCD 异构体分布模式

Fig.5 Diastereoisomer profiles in surface sediment samples from study area

(0.3%)^[2]。在不同的环境介质中 3 种 HBCD 异构体的组成、分布和环境行为存在不同。一般地,在大部分非生物样品(如沉积物和土壤等)中 HBCD 的组成与 HBCD 技术品组成类似,以 γ -HBCD 为主要异构体。与之相反,在生物样品(如鱼类、鸟类和哺乳动物等)中通常则以 α -HBCD 为主^[27],这种异构体组成的变化可能是多种因素造成的,如 HBCDs 的物理化学性质、环境行为及环境条件等。

莱州湾河流沉积物中 HBCDs 异构体的组成各不相同。在所有样品中, β -HBCD 的相对丰度最小,范围是 0.2%~16%(均值为 8.2%),除 1 件样品外,所有沉积物样品中 γ -HBCD 占主导地位,其次是 α -HBCD,相对丰度平均值分别为 71.6%和 21.5%,与珠江三角洲沉积物和莱州湾工厂附近沉积物中 HBCD 异构体组成类似^[14-15]。其中 15 个沉积物样品中 γ -HBCD(73.8~87.6%)与技术品组成相似,而大部分样品则呈现出了多变的异构体分布模式。值得注

意的是,不同功能分区 HBCD 的组成变化有明显不同。城市区沉积物(18.5% α -HBCD, 8.9% β -HBCD 和 72.6% γ -HBCD)和工业区沉积物(17.9% α -HBCD, 7.7% β -HBCD 和 74.4% γ -HBCD)中 α -HBCD 和 γ -HBCD 与农业区沉积物(37.1% α -HBCD, 9.5% β -HBCD 和 53.4% γ -HBCD)的异构体组成呈现出明显的不同($p < 0.002$, T-test)。工业区沉积物中 γ -HBCD 的相对丰度的范围是 55.7%~66.7%,远大于农业区 γ -HBCD 的相对丰度(25.7%~66.7%),且工业区沉积物中 α -HBCD 相对丰度(1.5%~44.3%)的变化程度高于农业区(22.8%~58.3%)。这些不同点可能来自于这两个地区具有不同的 HBCDs 来源。工业区沉积物中的 HBCDs 主要来自处理以及未处理的工业废水的排入,使得该地区 HBCD 异构体组成更接近于技术品,而农业区远离工业污染源,该地区的 HBCDs 来自污染源地区 HBCDs 的挥发及一系列的大气传输和沉降,加之农业区特殊的环境条件,可能导致

HBCD 异构体在这种环境介质中发生了异构体的转化。有学者发现在沉积物和土壤样品中会发生 HBCDs 异构体的生物转化和降解行为^[28], 且 α -HBCD 的半衰期明显长于 β -HBCD 和 γ -HBCD^[29-30]。特别的, 在城区 MH-1 采样点 HBCD 的组成(29.4% α -HBCD, 14.9% β -HBCD 和 55.7% γ -HBCD)与其他地区(除农业区)HBCD 组成具有明显的不同, 主要原因可能是由于沉积物样品来自当地的建筑土, 因为 HBCD 具有热不稳定性, 在温度高于 160 °C 时常会发生热重组, 而在温度高于 240 °C 时会发生热降解^[31], 因此, 含有 HBCDs 材料的产品(如建筑材料)与 HBCDs 的技术产品在异构体组成的差异可能来源于在生产、处理、废弃等过程中由于异构体的转化和降解造成。如 Heeb *et al.*^[32]研究防火聚苯乙烯材料中的膨胀聚苯乙烯(expanded polystyrenes, EPS)和挤塑聚苯乙烯(extruded polystyrenes, XPS)暴露于 140~160 °C 高温前后 HBCDs 异构体组成的变化情况, 结果表明热暴露前以 γ -HBCD 最为丰富, 而在热暴露后 α -HBCD 得到明显富集, 且不同的 EPS 和 XPS 中 α -HBCD/ γ -HBCD 变化范围为 1/13 ~ 3/1, 其推测认为 HBCDs 异构体的相互转化造成了其组成发生了改变。即使在同一功能分区内的某些样品 HBCDs 的异构体组成也有所不同, 可能是由于 HBCD 的 3 种异构体的物理化学性质的不同(如热稳定性和光降解性等), 使得在不同的环境介质中导致了异构体选择性地转化、分配、降解和生物代谢等^[14]。目前为止, 导致 HBCD 异构体组成发生改变的原因还不是很清楚, 需要进一步探究。

3 结 论

(1)HBCDs 在莱州湾附近河流沉积物中均有检出, 说明 HBCDs 在该地区已经成为一种普遍存在的污染物质, 含量范围是 0.03~20.17 ng/g dw (均值是 2.14 ng/g dw), 其浓度与欧洲国家相比处于较低的水平, 与珠江三角洲及美国五大湖沉积物中 HBCDs 含量水平相当。

(2)HBCDs 在研究区域不同功能分区内的分布特征不同, 城区和农业区 HBCDs 分布较为均匀, 其来源可能是污染源区 HBCDs 的大气传输和沉降。而工业区附近 HBCDs 含量变化趋势有一定差异, 具有明显的点源特征, 化工厂和溴系阻燃剂工厂很可能是莱州湾区域河流中 HBCDs 的主要来源。

(3)研究区域沉积物中 HBCDs 的含量与粒度的相关性很差, 可能受到复杂的环境影响, 导致污染物很难在颗粒物上达到平衡状态。非工业区沉积物中 HBCDs 与 TOC 呈现较好的相关性, 可见 TOC 是其分布的一个控制因素, 但是工业区沉积物中 HBCDs 含量与 TOC 相关性差。

(4)研究区域沉积物样品中 HBCDs 呈现出多变的异构体分布模式, 且不同功能区表现出显著的不同, 可能由于 HBCDs 的热转化、降解和生物代谢等因素影响。

由于 HBCDs 具有持久性、毒理作用和富集放大作用, 对水生生物及人类健康的影响不容忽视。目前, 对环境介质中 HBCDs 的含量和分布状况的认识不断深入, 有利于对其环境及生态风险进行更好的评估。

参考文献(References):

- [1] Bromine Science and Environmental Forum(BSEF). About hexabromocyclododecane(HBCD)[Z]. <http://www.bsef.com/our-substances/hbcd/about-hbcd> [2011-06-01].
- [2] Heeb N V, Schweizer W B, Kohler M, Gerecke A C. Structure elucidation of hexabromocyclododecanes — A class of compounds with a complex stereochemistry [J]. *Chemosphere*, 2005, 61(1): 65–73.
- [3] Sellstrom U, Kierkegaard A, de Wit C, Jansson B. Polybrominated diphenyl ethers and hexabromocyclododecane in sediment and fish from a Swedish river[J]. *Environ Toxicol Chem*, 1998, 17(6): 1065–1072.
- [4] Meng X Z, Duan Y P, Yang C, Pan Z Y, Wen Z H, Chen L. Occurrence, sources, and inventory of hexabromocyclododecanes (HBCDs) in soils from Chongming Island, the Yangtze River Delta (YRD)[J]. *Chemosphere*, 2011, 82(5): 725–731.
- [5] Harrad S, Abdallah M A E, Rose N L, Turner S D, Davidson T A. Current-Use Brominated Flame Retardants in Water, Sediment, and Fish from English Lakes[J]. *Environ Sci Technol*, 2009, 43(24): 9077–9083.
- [6] Li H R, Mo L G, Yu Z Q, Sheng G Y, Fu J M. Levels, isomer profiles and chiral signatures of particle-bound hexabromocyclododecanes in ambient air around Shanghai, China[J]. *Environ Pollut*, 2012, 165: 140–146.
- [7] Marvin C H, Tomy G T, Armitage J M, Arnot J A, McCarty L, Covaci A, Palace V. Hexabromocyclododecane: Current understanding of chemistry, environmental fate and toxicology and implications for global management[J]. *Environ Sci Technol*, 2011, 45(20): 8613–8623.
- [8] 王亚韡, 蔡亚岐, 江桂斌. 斯德哥尔摩公约新增持久性有机污染物的一些研究进展[J]. *中国科学: 化学*, 2010, 40(2): 99–123.
Wang Yawei, Cai Yaqi, Jiang Guibin. Research processes of persistent organic pollutants (POPs) newly listed and candidate POPs in Stockholm Convention[J]. *Scientia Sinica*

- Chimica, 2010, 40(2): 99–123 (in Chinese with English abstract).
- [9] 姜玉起. 溴系阻燃剂的现状及其发展趋势[J]. 化工技术经济, 2006, 24(9): 14–18, 24.
Jiang Yu-qi. Current situation and development of bromine retardant world wide[J]. Chem Tech Econ, 2006, 24(9): 14–18, 24 (in Chinese with English abstract).
- [10] Yu Z Q, Chen L G, Maw B X, Wu M H, Sheng G Y, Fu J M, Peng P A. Diastereoisomer- and enantiomer-specific profiles of hexabromocyclododecane in the atmosphere of an urban city in South China [J]. Environ Sci Technol, 2008, 42(11): 3996–4001.
- [11] Yu Z Q, Peng P A, Sheng G Y, Fu J M. Determination of hexabromocyclododecane diastereoisomers in air and soil by liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry[J]. J Chromatogr A, 2008, 1190(1/2): 74–79.
- [12] Bromine Science and Environmental Forum(BSEF)[Z]. <http://www.bsef.com/> (last accessed Dec 2005).
- [13] Gao S T, Wang J Z, Yu Z Q, Guo Q R, Sheng G Y, Fu J M. Hexabromocyclododecanes in surface soils from E-waste recycling areas and industrial areas in South China: Concentrations, diastereoisomer- and enantiomer-specific profiles, and inventory[J]. Environ Sci Technol, 2011, 45(6): 2093–2099.
- [14] Li H H, Zhang Q H, Wang P, Li Y M, Lv J X, Chen W H, Geng D W, Wang Y W, Wang T, Jiang G B. Levels and distribution of Hexabromocyclododecane (HBCD) in environmental samples near manufacturing facilities in Laizhou Bay area, East China[J]. J Environ Monit, 2012, 14(10): 2591–2597.
- [15] Feng A-H, Chen S-J, Chen M-Y, Chen M-Y, He M-J, Luo X-J, Mai B-X. Hexabromocyclododecane (HBCD) and tetrabromobisphenol A (TBBPA) in riverine and estuarine sediments of the Pearl River Delta in southern China, with emphasis on spatial variability in diastereoisomer- and enantiomer-specific distribution of HBCD [J]. Mar Pollut Bull, 2012, 64(5): 919–925.
- [16] Zhang X, Zhang D D, Luo Z X, Lin L F, Yan C Z. Diastereoisomer- and enantiomer-specific profiles of hexabromocyclododecane in the sediment of Dongjiang River, South China[J]. Environ Chem, 2011, 8(6): 561–568.
- [17] Yang R Q, Wei H, Guo J H, Li A. Emerging brominated flame retardants in the sediment of the Great Lakes [J]. Environ Sci Technol, 2012, 46(6): 3119–3126.
- [18] Morris S, Allchin C R, Zegers B N, Haftka J J H, Boon J P. Distribution and fate of HBCD and TBBPA brominated flame retardants in North Sea estuaries and aquatic food webs[J]. Environ Sci Technol, 2004, 38(21): 5497–5504.
- [19] Remberger M, Sternbeck J, Palm A, Kaj L, Stromberg K, Brorstrom-Lunden E. The environmental occurrence of hexabromocyclododecane in Sweden[J]. Chemosphere, 2004, 54(1): 9–21.
- [20] Eljarrat E, De La Cal A, Raldua D, Duran C, Barcelo D. Occurrence and bioavailability of polybrominated diphenyl ethers and hexabromocyclododecane in sediment and fish from the Cinca River, a tributary of the Ebro River (Spain)[J]. Environ Sci Technol, 2004, 38(9): 2603–2608.
- [21] Verslycke T A, Vethaak A D, Arijs K, Janssen C R. Flame retardants, surfactants and organotins in sediment and mysid shrimp of the Scheldt estuary (The Netherlands)[J]. Environ Pollut, 2005, 136(1): 19–31.
- [22] Evenset A, Christensen G N, Carroll J, Zaborska A, Berger U, Herzke D, Gregor D. Historical trends in persistent organic pollutants and metals recorded in sediment from Lake Ellasjoen, Bjornoya, Norwegian Arctic[J]. Environ Pollut, 2007, 146(1): 196–205.
- [23] Marvin C H, Tomy G T, Alae M, MacInnis G. Distribution of hexabromocyclododecane in Detroit River suspended sediments[J]. Chemosphere, 2006, 64(2): 268–275.
- [24] Alae M, Arias P, Sjodin A, Bergman A. An overview of commercially used brominated flame retardants, their applications, their use patterns in different countries/regions and possible modes of release[J]. Environ Int, 2003, 29(6): 683–689.
- [25] Pan X H, Tang J H, Li J, Zhong G C, Chen Y J, Zhang G. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in the riverine and marine sediments of the Laizhou Bay area, North China[J]. J Environ Mon, 2011, 13(4): 886–893.
- [26] 杨毅, 刘敏, 侯立军. 长江口潮滩含氯有机物的分布及与 TOC、粒度的相关性[J]. 上海环境科学, 2002 (9): 530–532, 553–580.
Yang Yi, Liu Min, Hou Li-jun. Distribution of polychlorinated organic compound in Yangtze estuary and its correlation with TOC and particle size[J]. Shanghai Environ Sci, 2002 (9): 530–532, 553–580 (in Chinese with English abstract).
- [27] Covaci A, Gerecke A C, Law R J, Voorspoels S, Kohler M, Heeb N, Leslie H, Allchin C R, De Boer J. Hexabromocyclododecanes (HBCDs) in the environment and humans: A review[J]. Environ Sci Technol, 2006, 40(12): 3679–3688.
- [28] de Wit C A. An overview of brominated flame retardants in the environment[J]. Chemosphere, 2002, 46(5): 583–624.
- [29] Davis J W, Gonsior S, Marty G, Ariano J. The transformation of hexabromocyclododecane in aerobic and anaerobic soils and aquatic sediments[J]. Water Res, 2005, 39(6): 1075–1084.
- [30] Davis J W, Gonsior S J, Markham D A, Friederich U, Hunziker R W, Ariano J M. Biodegradation and product identification of [¹⁴C] hexabromocyclododecane in wastewater sludge and freshwater aquatic sediment[J]. Environ Sci Technol, 2006, 40(17): 5395–5401.
- [31] Barontini F, Cozzani V, Petarca L. Thermal stability and decomposition products of hexabromocyclododecane[J]. Ind Eng Chem Res, 2001, 40(15): 3270–3280.
- [32] Heeb N V, Graf H, Bernd Schweizer W, Lienemann P. Thermally-induced transformation of hexabromocyclododecanes and isobutoxypenta bromocyclododecanes in flame-proofed polystyrene materials[J]. Chemosphere, 2010, 80(7): 701–708.