

## 南方 14 种污泥中六溴环十二烷的浓度水平与组成特征

卢映专<sup>1,2</sup>, 王景芝<sup>1,2</sup>, 高淑涛<sup>1</sup>, 于志强<sup>1\*</sup>, 曾祥英<sup>1</sup>, 盛国英<sup>1</sup>, 傅家谟<sup>1</sup>

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:** 六溴环十二烷 (Hexabromocyclododecane, HBCD) 具有环境持久性、生物富集和潜在毒性, 目前已被斯德哥尔摩公约组织列入“持久性有机污染物”禁用清单中。通过采集珠江三角洲地区 14 家污水厂的污泥样品, 利用液相-双质谱研究了该区域污泥中 HBCD 的污染水平和异构体组成特征。研究表明, 珠江三角洲地区污泥中 HBCD 的平均质量分数为 8.4 ng·g<sup>-1</sup> 干重, 质量分数范围在 1.1~29.3 ng·g<sup>-1</sup> 干重之间, 且其含量水平与污水厂的处理工艺、污泥的总有机质含量等无显著相关性; 与国内外其它研究区域相比, 珠江三角洲地区污泥中 HBCD 的含量水平与上海、北京等其他典型城市相当, 但显著低于爱尔兰、荷兰、英国等欧洲地区; 不同厂家的污泥中 HBCD 的异构体组成模式各不相同。总共 14 个污泥样品中, 有 13 个样品的 HBCD 异构体组成与商用技术产品有显著差异, 其分布模式与珠江三角洲地区其他环境介质的研究结果较为一致, 表明了环境样品中 HBCD 的异构体组成已经发生改变。结合珠江三角洲地区其他环境介质的研究结果, 推断研究区域内污泥中 HBCD 异构体组成模式的变化主要来源于光降解和热转化等非生物转化过程, 但仍需通过深入开展模拟实验来进一步验证。

**关键词:** 污泥; 六溴环十二烷; 污染特征; 液相-双质谱

**DOI:** 10.16258/j.cnki.1674-5906.2016.01.017

**中图分类号:** X132

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1674-5906 (2016) 01-0118-06

**引用格式:** 卢映专, 王景芝, 高淑涛, 于志强, 曾祥英, 盛国英, 傅家谟. 南方 14 种污泥中六溴环十二烷的浓度水平与组成特征[J]. 生态环境学报, 2016, 25(1): 118-123.

LU Yingzhuang, WANG Jingzhi, GAO Shutao, YU Zhiqiang, ZENG Xiangying, SHENG Guoying, FU Jiamou. Concentration Levels and Compositional Characteristics of Hexabromocyclododecane in Sludges from the Pearl River Delta Region [J]. Ecology and Environmental Sciences, 2016, 25(1): 118-123.

六溴环十二烷 (Hexabromocyclododecane, HBCD) 是一种高溴含量的脂环族溴代阻燃剂, 工业生产的 HBCD 主要由 75%~89% 的  $\gamma$  异构体和 11%~25% 的  $\alpha$  和  $\beta$  异构体组成, 作为添加型阻燃剂主要用于制造 EPS 和 XPS 等建筑装修材料和家纺产品中, 少量用于电子电器产品 (Law et al., 2005)。目前已有的研究显示, 全球范围内 (包括北极地区) 各种环境介质中 (土壤、大气、沉积物等) 和生物体 (包括人体) 中均检测到 HBCD, 表明其已成了环境中普遍存在的一类新兴有机污染物。毒理研究证实 HBCD 对水生、陆生生物具有明显的生长及行为损害, 以及潜在的生殖毒性 (Covaci et al., 2006)。基于此, 欧洲化学品管理署 (ECHA) 已将 HBCD 列入 REACH 指令第一批 15 个受高度关注物质 (SVHC) 名单; 斯德哥尔摩公约组织也已经于 2013 年 5 月将其置于持久性有机污染物优先控制清单中 (POPRC, 2010)。

HBCD 的早期生产地主要在美国、日本、以色列和荷兰, 使用则主要在欧洲。近年来, 随着欧美国家对多溴联苯醚 (Polybrominated diphenyl ethers, PBDEs) 阻燃剂禁令的实施, 我国 HBCD 的生产量不断增长, 到 2007 年生产能力已高达 7500 t (姜玉起, 2007), 成为当前世界上 HBCD 的主要生产国之一。有限的数据也已表明, 在一些点源污染区 (如珠三角电子垃圾拆解地区) 已发现高含量的 HBCD 存在 (Gao et al., 2011)。然而, 相对于其巨大的生产量, 我国对 HBCD 的研究还处于起步阶段。虽然在其分析方法、环境污染水平、生物链间传递及毒性机理等方面取得了一定进展 (王亚韡等, 2010; Yu et al., 2008a; He et al., 2013; Hu et al., 2009), 但相较于欧美国家, 该方面的问题亟待深入研究。

城市生活污泥中污染物的浓度水平可在一定程度上反映研究区域污染物的污染状况。分布在环

**基金项目:** 国家自然科学基金项目 (41120053)

**作者简介:** 卢映专 (1988 年生), 女, 硕士研究生, 研究方向为毒害有机物的环境行为研究。E-mail: luyingzhuang@gig.ac.cn

\*通信作者

**收稿日期:** 2015-04-02

境介质中的污染物通过城市废水、废物输送管网进入城市污水处理厂，同时通过污泥的填埋、制肥农用等对土壤和农作物产生“二次污染”。由于 HBCD 是水溶解性极弱的高亲脂性化合物，其通过污水管网进入污水厂后主要富集于污泥中。因此，研究污泥中 HBCD 的污染水平及组成特征，一方面可以初步判识其在研究区域内的污染程度，另一方面，还将有助于帮助环境职能部门制定有效的管理措施。

## 1 材料与方法

### 1.1 样品采集

污泥样品于 2008 年 1—3 月采集于珠江三角洲地区 14 家污水处理厂的外排脱水污泥，包括广州、深圳、珠海、中山、东莞等主要城市的城市污泥。采集的污泥样品置于低温下运回实验室，冷冻干燥后 -20 °C 保存直至分析。

### 1.2 化学标准品与有机试剂

$^{13}\text{C}$  标记和未标记的  $\alpha$ -HBCD、 $\beta$ -HBCD 和  $\gamma$ -HBCD 购自 Cambridge Isotope Laboratories (Andover, MA, USA)。HBCD 技术产品购自国内市场。用于实验的有机溶剂中甲醇、丙酮、二氯甲烷和正己烷均为分析纯并经玻璃系统重蒸过。HPLC 级的甲醇、乙腈 (acetonitrile) 购自德国默克公司 (Merck Darmstadt, Germany)；醋酸铵 (Ammonium acetate) 购自 J.T.Barker 公司 (Phillipsburg, NJ, USA)。

### 1.3 HBCD 的提取与净化

借鉴课题组已建立的土壤中 HBCD 的分析方法，具体流程可参见文献 (Yu et al., 2008b)。准确称取污泥样品 1 g，加入回收率指示物  $^{13}\text{C}$  标记的  $\alpha$ -HBCD、 $\beta$ -HBCD 和  $\gamma$ -HBCD 及活化铜片后，采用 200 mL 正己烷-丙酮 (V:V=1:1) 混合溶剂进行索氏抽提 48 h。抽提液旋转蒸发至约 1 mL，转换溶剂为正己烷后，加入复合硅胶氧化铝柱，用 70 mL 二氯甲烷-正己烷 (V:V=1:1) 混合溶液淋洗。淋洗液浓缩后再次利用酸性硅胶柱进行净化，去除污泥中复杂基质的干扰。最终的淋洗液经旋转蒸发浓缩至约 1 mL，转换溶剂为甲醇，仪器分析之前加入定量的氘 (D) 代  $\alpha$ -HBCD、 $\beta$ -HBCD 和  $\gamma$ -HBCD 作为进样内标。

### 1.4 分析方法

HBCD 的分析采用高效液相色谱-三重四级杆质谱仪进行分析。其中，高效液相色谱为美国安捷伦 1100 液相色谱 (Agilent Technologies, Palo Alto, CA)，三重四级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)。碰撞气为高纯氮，进样量 10  $\mu\text{L}$ 。

HBCD 异构体采用 Zorbax SB-C18 反相色谱柱 (4.6×250 mm×5  $\mu\text{m}$ , Agilent) 进行分离。梯度流动相组成为 methanol (A)/acetonitrile (B)/water with 10 mM ammonium acetate in water (C)，流速 0.5  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 。初始流动相组成为 A:B:C=80:10:10 (V/V)，在 18 min 内缓慢调整为 A:B:C=50:40:10 (V/V)，23 min 后调整为 A:B=30:70 (V/V) 并保持 7 min，然后在 8 min 内再调整为 A:B:C=80:10:10 (V/V)，色谱柱继续平衡 10 min。具体质谱参数可见文献 (Yu et al., 2008b)。

### 1.5 总有机质 (TOC) 测定

准确称取污泥样品 120 mg 于坩埚内，用 5% 盐酸溶液浸泡以去除无机碳；随后于 80 °C 水浴锅内蒸煮 2 h，再用蒸馏水反复冲洗，直到流出液 pH 值为中性；放入烘箱内 105 °C 烘干至恒重，用元素分析仪 (LECOCELI C230, USA) 测定 TOC 含量。

### 1.6 质量保证和质量控制 (QA/QC)

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、基质加标和样品平行样。甲醇空白样品用来检查试验过程中有无来自溶剂或玻璃器皿的干扰或污染。空白样品中均没有 HBCD 检出或低于检测限。 $\alpha$ -HBCD、 $\beta$ -HBCD 和  $\gamma$ -HBCD 的加标试验回收率分别为 79%±5%、73%±6% 和 86%±5% ( $n=6$ )。仪器检出限定义为 3 倍信噪比，即  $S/N=3$ 。 $\alpha$ -HBCD、 $\beta$ -HBCD 和  $\gamma$ -HBCD 的检出限分别为 0.002、0.001 和 0.002 ng。分析结果均未经回收率校正。

## 2 结果与讨论

### 2.1 HBCD 的浓度水平

本研究中，14 个污泥样品均检出了  $\alpha$ -、 $\beta$ -和  $\gamma$ -3 种 HBCD 异构体，检出率为 100%，表明 HBCD 是珠江三角洲地区普遍存在的污染物质。表 1 列出了污泥中总 HBCD ( $\Sigma\text{HBCD}$ ) 及其主要单体  $\alpha$ -HBCD、 $\beta$ -HBCD 和  $\gamma$ -HBCD 的含量水平。如表 1 所示，污泥中  $\Sigma\text{HBCD}$  的平均质量分数水平为 8.4  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$  干重，其质量分数范围在 1.1~29.3  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$  干重之间。本研究收集的污泥样品中有 11 个主要来自于生活污水 (11/14)，只有 3 个样品以工业废水为主。由于 HBCD 主要添加于 EPS 和 XPS 等建筑装饰材料和家纺产品中，而本研究中涉及到的工业废水来自电子行业和日化产品，因此 HBCD 的浓度水平与其他生活污水无显著性差异。同时研究中发现污泥中 HBCD 的质量分数水平与污水厂的日处理量、污泥的处理工艺、污泥的总有机质含量等没有

表1 珠江三角洲地区污泥中 HBCD 的含量水平  
Table 1 HBCD concentrations in the sludge samples from the Pearl River Delta

样品	废水组成	日处理量/ (t·d <sup>-1</sup> )	处理工艺	w(HBCD)/(ng·g <sup>-1</sup> 干重)			ΣHBCD/ (ng·g <sup>-1</sup> 干重)
				α-HBCD	β-HBCD	γ-HBCD	
NHPZ	100%生活污水	50 000	BAF	9.8	3.6	15.9	29.3
ZHGD	90%生活污水	48 000	SBR	1.4	0.2	0.8	2.4
LD	100%生活污水	750 000	AB	4.2	0.4	13.2	17.8
JM	100%生活污水	40 000	UBAF	1.9	0.2	3.0	5.1
ZHGB	100%生活污水	128 000	A/A/O	2.5	0.2	0.3	3.0
NH	100%生活污水	25 000	OD	3.9	0.2	1.0	5.1
SZLF	75%生活污水	350 000	AB	2.8	0.2	0.5	3.5
SZBH	91.5%生活污水	300 000	OD	2.5	0.2	0.6	3.3
DTS	60%生活污水	150 000	A/A/O	3.0	0.2	1.4	4.6
JMWC	100%生活污水	200 000	A/A/O	5.2	0.6	2.3	8.1
FSD	90%生活污水	200 000	UNITANK	3.1	0.5	6.7	10.3
SGSC	100%工业废水	100 000	A/A/O	3.3	0.8	9.0	13.1
KFQD	80%工业废水	25 000	SBR	0.7	0.1	0.3	1.1
KFQ	75%工业废水	30 000	AS	4.2	1.1	4.9	10.20

表中数据为平均值 (n=3)。AS-活性污泥法; OD-氧化沟法; SBR-序批式活性污泥法; A/A/O-厌氧-缺氧-好氧法; BAF-曝气生物滤池法; AB-吸附生物降解法; UBAF-升流式曝气生物滤池; UNITANK-好氧生物污水处理法

明显相关性, 这表明污泥中 HBCD 的污染主要来自于当地的非点源性污染。Peng et al. (2009) 对广州市污泥中 PBDEs 进行了研究, 结果表明污泥中 PBDEs 的平均质量分数为 6 586 ng·g<sup>-1</sup>干重, 高出 HBCD 的平均质量分数近 3 个数量级。高淑涛 (2010) 研究了广东电子垃圾拆解地区和珠江三角洲工业地区土壤中 PBDEs 和 HBCD 的污染状况, 结果也表明 PBDEs 是该区域最主要的污染物质, 其在土壤中的总负荷远远超过 HBCD 达 2~3 个数量级。由此表明, HBCD 目前尚不是珠江三角洲地区使用的主要溴代阻燃剂。

## 2.2 与其它国家、地区的对比

到目前为止, 世界范围内有关污泥中 HBCD 含量水平的报道十分有限, 从已有的报道看, HBCD 在污泥中广泛存在。目前的研究数据绝大多数集中在欧洲地区, 且呈现出较高的含量水平。如爱尔兰、荷兰、英国、瑞士地区污泥中 HBCD 的平均质量分数分别为 3 322 ng·g<sup>-1</sup>干重、175 ng·g<sup>-1</sup>干重、1 401 ng·g<sup>-1</sup>干重和 175 ng·g<sup>-1</sup>干重 (Covaci et al., 2006; Morris et al., 2004); 而瑞典污泥中 HBCD 的平均质量分数则比其他欧洲地区相对较低, 为 45.0 ng·g<sup>-1</sup>干重; 我国有关污泥中 HBCD 的研究相对较少, Xiang et al. (2015) 对上海污泥中 HBCD 的研究发现, 其平均质量分数在 (4.7±9.4) ng·g<sup>-1</sup>干重, 与本研究的含量水平相当 (8.4±7.6) ng·g<sup>-1</sup>干重。Zeng et al. (2014) 对全国 62 个污泥样品的研究发现, HBCD 的平均质量分数在 17.3 ng·g<sup>-1</sup>干重 (含量范围: 0.1~65.8 ng·g<sup>-1</sup>干重), 总体污染水平与本

研究结果处于同一含量水平。

欧洲地区 HBCD 的总体含量水平较高可能与该地区使用较多相关。据文献报道, 2001 年全球 HBCD 的总需求量为 16 700 t, 其中仅欧洲就消耗了大约 9 500 t。尤其是 2004 年欧盟禁止使用五溴联苯醚之后, 六溴环十二烷被作为 PBDEs 的替代品用于电子电器产品, 致使其在环境介质中的污染水平较其他地区偏高 (Covaci et al., 2006)。在欧洲地区的环境介质、生物以及人体样品中检测到相对高含量的 HBCD 也正好与文献报道的数据相一致。虽然我国 HBCD 的年生产能力已达 7 500 t (姜玉起, 2007), 但目前主要应用于纺织品、建筑装修材料, 与大量使用在电子、电器等行业的 PBDEs、四溴双酚 A (TBBPA) 相比, 其环境含量相对较低, 对于下一步环保部门的管理与控制较为有利。

## 2.3 污泥中 HBCD 异构体的组成特征

图 1 所示为本研究区域污泥样品中 HBCD 异构体的组成模式, 并与国内技术产品、珠江三角洲地区沉积物、土壤、大气中 HBCD 异构体的分布模式进行了比较 (Covaci et al., 2006; Marvin et al., 2006)。如图 1 所示, 本研究不同污泥样品中 HBCD 的异构体组成模式各不相同。在 14 个污泥样品中, β-HBCD 的相对丰度最小, 只占 6.3%~12.8%; 对于 γ-HBCD 来说, 除 1 个样品 (74.4%) 与国内技术产品 (77%~80%) 较为接近外, 其余 13 个污泥样品则表现出了多变的异构体分布模式。其 γ-HBCD 相对丰度在 10.2%~68.7%之间, 均与技术产品有明显差距, 其中 8 个样品中 γ-HBCD 的相对丰度显著低

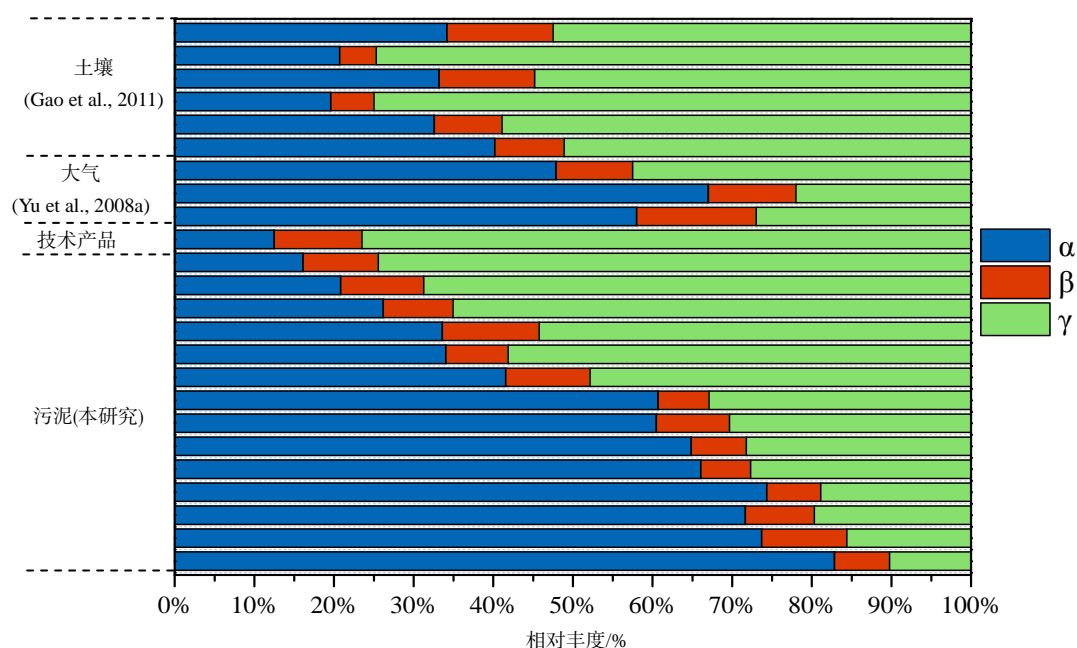


图 1 污泥中 HBCD 异构体分布模式与商业技术品的比较

Fig. 1 Diastereoisomer profiles of HBCD in sludge and air, soil, sediments in the Pearl River Delta

于  $\alpha$ -HBCD。这一分布模式与珠江三角洲地区其他环境介质的研究结果较为一致。从图 1 中可以看出，污泥样品中 HBCD 的分布模式与其在珠江三角洲地区大气和土壤中的模式较为一致，尤其是大气的结果，说明光化学降解等非生物反应可改变 HBCD 的异构体分布模式。

土壤、污泥和沉积物样品中 HBCD 异构体分布模式的变化现象时有报道 (Morris et al., 2004; Gao et al., 2011; Marvin et al., 2006; Zhang et al., 2013)。据 Marvin et al. (2006) 报道，在北美底特律河采集的悬浮颗粒物样品中，有 2/3 样品的 HBCD 异构体以  $\gamma$ -HBCD 为主，而另外 1/3 的样品则展现了相对高含量的  $\alpha$ -HBCD。Morris et al. (2004) 也报道了在北海地区的河流沉积物样品中经常发现高占比的  $\alpha$ -HBCD。但是，迄今为止，HBCD 的异构体分布模式发生显著变化的原因尚不清楚。

从已有的文献来看，导致 HBCD 异构体分布模式发生变化的原因通常有三方面：(1) 含有 HBCD 的产品（如耐冲性聚乙烯）在生产或处理过程中温度高过 160 °C 时可能导致异构体组成的变化 (Heeb et al., 2010)；(2) HBCD 进入环境后光化学降解等非生物转化作用 (Harrad et al., 2009)；(3) 污泥、土壤、沉积物中可能存在的微生物降解。本研究的污泥样品具有不同的处理工艺，统计分析发现，污泥中 HBCD 异构体分布模式的变化与处理工艺没有明显的相关性。国际上有多位学者利用  $^{14}\text{C}$ -HBCD (Davis et al., 2006; Gerecke et al., 2006)

研究了 HBCD 在活化和消化污泥中的降解情况，研究结果显示导致污泥中 HBCD 异构体分布模式转变的主要原因是不同异构体降解速率的快慢，并且  $\alpha$ -HBCD 的半衰期明显长于  $\beta$ -HBCD 和  $\gamma$ -HBCD。由于本研究中尚未检测到 HBCD 的降解产物，结合珠江三角洲地区其他环境介质的研究结果，本研究认为污泥中 HBCD 异构体分布模式的变化主要源自于光降解和热转化等非生物转化过程。接下来的研究中，应通过模拟实验进一步探讨不同工艺流程和处理技术对 HBCD 异构体分布模式的影响。

### 3 结论

通过对南方地区 14 家污水处理厂的外排脱水污泥中 HBCD 的研究发现：

(1) 珠江三角洲地区污泥中 HBCD 的平均含量质量分数为  $8.4 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$  干重，其质量分数范围介于  $1.1\sim 29.3 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$  干重之间。HBCD 的含量水平与污水厂的日处理量、污泥的处理工艺、污泥的总有机质含量等无显著相关性，表明污泥中 HBCD 的污染主要来自于当地的非点源性污染。

(2) 珠江三角洲地区污泥中 HBCD 的含量水平与上海、北京等其他典型城市相当，但显著低于爱尔兰、荷兰、英国等欧洲地区，这可能与其在欧洲地区的大量使用相关。与 TBBPA、PBDEs 相比，珠江三角洲地区污泥中 HBCD 的污染水平相对较低，表明 HBCD 并非珠三角地区主要使用的溴代阻燃剂。

(3)本研究中不同厂家的污泥中HBCD的异构体组成模式各不相同。在所有14个污泥样品中,有13个样品中HBCD的异构体组成与商用技术产品有显著差异,其异构体分布模式与珠江三角洲地区其他环境介质的研究结果较为一致,表明HBCD的异构体组成已经发生改变。结合珠江三角洲地区其他环境介质的研究结果,污泥中HBCD异构体分布模式的变化主要源自于光降解和热转化等非生物转化过程,但仍需通过模拟实验进行深入研究。

### 参考文献:

- COVACI A, GERECKE A C, LAW R J, et al. 2006. Hexabromocyclododecanes (HBCD) in the Environment and Humans: A Review [J]. *Environmental Science & Technology*, 40(12): 3679-3688.
- DAVIS J W, GONSIOR S J, MARKHAM D A, et al. 2006. Biodegradation and Product Identification of [<sup>14</sup>C] Hexabromo-cyclododecane in Wastewater Sludge and Freshwater Aquatic Sediment [J]. *Environmental Science & Technology*, 40(17): 5395-5401.
- GAO S T, WANG J Z, YU Z Q, et al. 2011. Hexabromocyclododecanes in surface soils from E-waste recycling areas and industrial areas in South China: concentrations, diastereoisomer- and enantiomer-specific profiles, and inventory [J]. *Environmental Science & Technology*, 45(6): 2093-2099.
- GERECKE A C, GIGER W, HARTMANN P C, et al. 2006. Anaerobic degradation of brominated flame retardants in sewage sludge [J]. *Chemosphere*, 64(2): 311-317.
- HARRAD S, ABDALLAH M A E, COVACI A. 2009. Causes of variability in concentrations and diastereomer patterns of hexabromocyclododecanes in indoor dust [J]. *Environment International*, 35(3): 573-579.
- HE M, LUO X, YU L, et al. 2013. Diastereoisomer and enantiomer-specific profiles of hexabromocyclododecane and tetrabromobisphenol A in an aquatic environment in a highly industrialized area, South China: Vertical profile, phase partition, and bioaccumulation [J]. *Environmental Pollution*, 179: 105-110.
- HEEB N V, GRAF H, W. BERND SCHWEIZER W B, et al. 2010. Thermally-induced transformation of hexabromocyclododecanes and isobutoxypenta bromo cyclododecanes in flame-proofed polystyrene materials [J]. *Chemosphere*, 80(7): 701-708.
- HU J, LIANG Y, CHEN M, et al. 2009. Assessing the toxicity of TBBPA and HBCD by zebrafish embryo toxicity assay and biomarker analysis [J]. *Environmental Toxicology*, 24(4): 334-342.
- KOPPEN R, BECKER R, JUNG C, et al. 2008. On the thermally induced isomerisation of hexabromocyclododecane stereoisomers [J]. *Chemosphere*, 71(4): 656-662.
- LAW R J, KOHLER M, HEEB N V, et al. 2005. Hexabromocyclododecane Challenges Scientists and Regulators [J]. *Environmental Science & Technology*, 39(13): 281A-287A.
- MARVIN C H, TOMY G T, ALAEE M, et al. 2006. Distribution of hexabromocyclododecane in Detroit River suspended sediments [J]. *Chemosphere*, 64(2): 268-275.
- MARVIN C H, TOMY G T, ARMITAGE J M, et al. 2011. Hexabromocyclododecane: current understanding of chemistry, environmental fate and toxicology and implications for global management [J]. *Environmental Science & Technology*, 45(20): 8613-8623.
- MENG X Z, XIANG N, DUAN Y P, et al. 2012. Hexabromocyclododecane in consumer fish from South China: implications for human exposure via dietary intake [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 31(7): 1424-1430.
- MORRIS S, ALLCHIN C R, ZEGERS B N, et al. 2004. Distribution and fate of HBCD and TBBPA brominated flame retardants in north sea estuaries and aquatic food webs [J]. *Environmental Science & Technology*, 38(21): 5497-5504.
- PENG X Z, TANG C M, YU Y Y, et al. 2009. Concentrations, transport, fate, and releases of polybrominated diphenyl ethers in sewage treatment plants in the Pearl River Delta, South China [J]. *Environment International*, 35(2): 303-309.
- POPRC. 2010. Draft risk profile on hexabromocyclododecane [EB/OL]. [2010-04-10]. <http://chm.pops.int/Convention/POPsReviewCommittee/20hrPOPRCMeetings/20POPRC5/POPRC5Followupcommunications/HBCDInvitationforcommentsondraftRP/tabid/742/language/en-US/Default.aspx>.
- SUN Y, LUO X, MO L, et al. 2012. Hexabromocyclododecane in terrestrial passerine birds from e-waste, urban and rural locations in the Pearl River Delta, South China: Levels, biomagnification, diastereoisomer- and enantiomer-specific accumulation [J]. *Environmental Pollution*, 171: 191-198.
- VENKATESAN A K, HALDEN R U. 2014. Brominated flame retardants in US biosolids from the EPA national sewage sludge survey and chemical persistence in outdoor soil mesocosms [J]. *Water Research*, 55: 133-142.
- XIANG N, CHEN L, MENG X Z, et al. 2015. Occurrence of hexabromocyclododecane (HBCD) in sewage sludge from Shanghai: Implications for source and environmental burden [J]. *Chemosphere*, 118: 207-212.
- YU Z Q, CHEN L G, MAI B X, et al. 2008a. Diastereoisomer- and enantiomer-specific profiles of hexabromocyclododecane in the atmosphere of an urban city in South China [J]. *Environmental Science & Technology*, 42(11): 3996-4001.
- YU Z Q, PENG P A, SHENG G Y, et al. 2008b. Determination of hexabromocyclododecane diastereoisomers in air and soil by liquid chromatography -electrospray tandem mass spectrometry [J]. *Journal of Chromatography A*, 1190(1-2): 74-79.
- ZENG L, YANG R, ZHANG Q, et al. 2014. Current levels and composition profiles of emerging halogenated flame retardants and dehalogenated products in sewage sludge from municipal wastewater treatment plants in China [J]. *Environmental Science & Technology*, 48(21): 12586-12594.
- ZHANG Y W, RUAN Y F, SUN H W, et al. 2013. Hexabromocyclododecanes in surface sediments and a sediment core from Rivers and Harbor in the northern Chinese city of Tianjin [J]. *Chemosphere*, 90(5): 1610-1616.
- 高淑涛. 2010. 典型污染区域土壤中多溴联苯醚、六溴环十二烷和德克

隆的污染特征研究[D]. 广州：中国科学院广州地球化学研究所：1-97.  
姜玉起. 2007. 溴系阻燃剂的现状及其发展趋势[J]. 阻燃材料与技术,

(2): 1-7.

王亚韡, 蔡亚岐, 江桂斌. 2010. 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, 40(2): 99-123.

## Concentration Levels and Compositional Characteristics of Hexabromocyclododecane in Sludges from the Pearl River Delta Region

LU Yingzhuan<sup>1,2</sup>, WANG Jingzhi<sup>1,2</sup>, GAO Shutao<sup>1</sup>, YU Zhiqiang<sup>1\*</sup>, ZENG Xiangying<sup>1</sup>,  
SHENG Guoying<sup>1</sup>, FU Jiamo<sup>1</sup>

1. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Science, Guangzhou 510640, China;

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

**Abstract:** Due to their environmental persistence, bioaccumulation, and potential toxicity, hexabromocyclododecane (HBCD) has been placed into the list of prohibited chemicals by the Stockholm Convention. Therefore, it has been drawn high attention of scientists recently. In this study, fourteen sludge samples were collected from the wastewater treatment plants in regions of the Pearl River Delta. The concentration levels and composition profiles of HBCD in the sludges were investigated using liquid chromatography coupled to tandem mass spectrometry. The results indicated that, the mean concentration of HBCD was 8.4 ng·g<sup>-1</sup> dry weight, ranging from 1.1 to 29.3 ng·g<sup>-1</sup> dry weight. There is no statistical correlation between the HBCD concentrations and total organic contents of sludges. Compared with other reported data, the concentrations of HBCD in this study were similar to those in the sludges from Beijing and Shanghai cities, whereas is significantly lower than those in Europe countries such as Ireland, Netherland, and England. The compositional profiles of HBCD in this study exhibited various characteristic. And most of them were significantly different with those in commercial technical products; however, they were similar to those observed in other environmental media (such as air and soil) in the Pearl River Delta. This phenomenon showed that the compositional profiles of HBCD in the sludges have been changed in the environmental process. Combined with other environmental HBCD observations in the Pearl River Delta, we suggested that abiotic transformation such as thermal process and photo degradation might be the major reasons for the transformation of compositional profiles.

**Key words:** sludge; hexabromocyclododecane; composition characteristic; liquid chromatography- tandem mass spectrometry