

DOI: 10.7524/AJE.1673-5897.20170720003

任子贺, 曾艳红, 唐斌, 等. 水生和陆生生物体中卤系阻燃剂的差异性富集研究: 以鲶鱼和家鸽为例[J]. 生态毒理学报, 2018, 13(1): 163-168

Ren Z H, Zeng Y H, Tang B, et al. Bioaccumulative characteristics of halogenated flame retardants in aquatic and terrestrial biotas: A case study of catfish and pigeons [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2018, 13(1): 163-168 (in Chinese)

## 水生和陆生生物体中卤系阻燃剂的差异性富集研究: 以鲶鱼和家鸽为例

任子贺<sup>1,2</sup>, 曾艳红<sup>1,\*</sup>, 唐斌<sup>1,2</sup>, 罗孝俊<sup>1</sup>, 黄晨晨<sup>1,2</sup>, 麦碧娴<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, 广州 510640

2. 中国科学院大学, 北京 100049

收稿日期: 2017-07-20 录用日期: 2017-09-18

**摘要:** 分析了水生(鲶鱼)和陆生(家鸽)生物体中卤系阻燃剂(HFRs)的组成和浓度。鲶鱼中短链氯化石蜡(SCCPs)浓度均值为 30 800 ng·g<sup>-1</sup>lw (脂肪归一化浓度), 是最主要的 HFRs, 然后依次是多溴联苯醚(PBDEs) (2 300 ng·g<sup>-1</sup> lw)、四溴双酚 A(TBBPA) (37 ng·g<sup>-1</sup> lw)、六溴环十二烷(HBCD) (21 ng·g<sup>-1</sup> lw)、德克隆(DP) (14 ng·g<sup>-1</sup> lw)、十溴二苯乙烷(DBDPE) (7.1 ng·g<sup>-1</sup> lw)和六溴苯(HBB)(6.2 ng·g<sup>-1</sup> lw); 而家鸽中 PBDEs 含量最高(17 000 ng·g<sup>-1</sup> lw), 其次是 SCCPs(7 600 ng·g<sup>-1</sup> lw) > DP(1 600 ng·g<sup>-1</sup> lw) > DBDPE(14 ng·g<sup>-1</sup> lw) > HBB、TBBPA 和 HBCDs(未检出)。鲶鱼和家鸽 HFRs 组成比较发现, 鲶鱼中具有较高百分含量的低溴代 PBDE 单体和较低的  $f_{\text{anti}}$  值, 而家鸽中具有较高百分含量的高溴代 PBDE 单体和较高的  $f_{\text{anti}}$  值。实验结果初步表明, 水生生物较多地富集水溶性较大的化合物, 陆生生物则较多地富集疏水性较强的化合物。研究认为以上水生和陆生生物体中污染物的差异性富集现象可能与化合物因不同物理化学性质导致的不同环境迁移行为有关。

**关键词:** 卤系阻燃剂; 水生生物; 陆生生物; 生物富集

文章编号: 1673-5897(2018)1-163-06 中图分类号: X171.5 文献标识码: A

## Bioaccumulative Characteristics of Halogenated Flame Retardants in Aquatic and Terrestrial Biotas: A Case Study of Catfish and Pigeons

Ren Zihe<sup>1,2</sup>, Zeng Yanhong<sup>1,\*</sup>, Tang Bin<sup>1,2</sup>, Luo Xiaojun<sup>1</sup>, Huang Chenchen<sup>1,2</sup>, Mai Bixian<sup>1</sup>

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

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

Received 20 July 2017 accepted 18 September 2017

**Abstract:** In the present study, the concentrations and compositions of several halogenated flame retardants (HFRs) in aquatic animal (catfish) and terrestrial animal (pigeon) were investigated. Short chain chlorinated paraffins (SCCPs) was the predominant HFR in catfish with a mean concentration of 30 800 ng·g<sup>-1</sup>, lipid weight (lw), followed by polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) (2 300 ng·g<sup>-1</sup> lw), tetrabromobisphenol A (TBBPA) (37 ng·g<sup>-1</sup> lw), hexabromocyclododecanes (HBCDs) (21 ng·g<sup>-1</sup> lw), dechlorane plus (DP) (14 ng·g<sup>-1</sup> lw), decabromodiphenyl eth-

基金项目: 国家自然科学基金项目(41503084, 41230639); 中国博士后科学基金(2015M570733)

作者简介: 任子贺(1992-) 男, 硕士研究生, 研究方向为持久性有机污染物的生物地球化学过程, E-mail: zhren@gig.ac.cn

\* 通讯作者( Corresponding author ), E-mail: zengyh@gig.ac.cn

ane (DBDPE) ( $7.1 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1} \text{ lw}$ ) and hexabromobenzene (HBB) ( $6.2 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1} \text{ lw}$ ). However, PBDEs was found to be the most abundant HFR in pigeons with an average concentration of  $17\ 000 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1} \text{ lw}$ . The concentrations of SC-CPs, DP and DBDPE were  $7\ 600$ ,  $1\ 600$ , and  $14 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1} \text{ lw}$ , respectively. HBB, TBBPA and HBCDs were not detected in pigeons. Lower contributions of lower brominated PBDE congeners and lower  $f_{\text{anti}}$  values in catfish were found compared to those of pigeons. Our results indicated that aquatic animals were more prone to accumulate higher proportions of less lipophilic compounds than terrestrial animals. The different HFR distribution patterns between aquatic and terrestrial biotas might be due to the different environmental behaviors of these compounds influenced by their physicochemical properties.

**Keywords:** halogenated flame retardants; aquatic biotas; terrestrial biotas; bioaccumulation

近几十年因电子电器垃圾释放的污染物所引起的环境问题受到了科学家持续的关注。卤系阻燃剂(HFRs)是其中的一类重要污染物<sup>[1]</sup>。HFRs主要有溴系和氯系两大类。多溴联苯醚(PBDEs)是一类常见的溴系阻燃剂,在2009年,其工业品五溴和八溴联苯醚因其环境有害性被列入斯德哥尔摩公约的持久性有机污染物(POPs)清单<sup>[2]</sup>。2013年,六溴环十二烷(HBCD)被列入POPs公约,2017年,短链氯化石蜡(SCCPs)和十溴联苯醚加入POPs公约。但是目前有越来越多的HFRs被大量地添加在各种电子电器产品中,包括溴系类阻燃剂十溴二苯乙烷(DBDPE)、四溴双酚A(TBBPA)和六溴苯(HBB);氯系类阻燃剂氯化石蜡(CPs)和德克隆(DP)等。目前,研究表明这些未禁用的HFRs也是具有环境持久性、生物可富集性及对生物和人体有潜在毒性<sup>[3]</sup>。

大量研究发现HFRs的生物富集存在种间差异性<sup>[4-5]</sup>。通常这种差异性归咎于HFRs生物可利用性的不同和生物代谢。但是生物体不同的栖息环境也是影响HFRs生物富集的一个重要因素。然而目前有关不同栖息环境的生物体中HFRs的组成差异性研究报道很少。广东省贵屿镇是中国南方地区一个典型的拆解废弃电子垃圾的地区。该地区80%的居民从事着电子垃圾的回收活动<sup>[6]</sup>。粗放式的拆解方式使得该地区成为了一个HFRs高污染的地区<sup>[7-9]</sup>。因此,鉴于HFRs的潜在毒性,关于电子垃圾地区生物样品中HFRs污染成为了当前环境研究的一个热点。

鲶鱼是贵屿当地水环境中的一种普通鱼类,而家鸽是当地饲养的一类常见飞禽。因此本研究以贵屿地区鲶鱼(水生生物)和家鸽(陆生生物)为研究对象,通过对水生和陆生样品中HFRs的浓度和组成分析,了解HFRs在不同栖息环境生物样品中的差

异性富集情况。

## 1 实验部分(Experimental section)

### 1.1 样品采集与前处理

2013年12月在贵屿电子垃圾回收地区(N  $23^{\circ} 19' 38''$ , E  $116^{\circ} 21' 39''$ )采集了鲶鱼6条( $246 \text{ g} \pm 49 \text{ g}$ )和家鸽4只( $451 \text{ g} \pm 51 \text{ g}$ )。对于电子垃圾回收地区来说,电子垃圾是该地区HFRs的主要污染源。为了更好地研究生物的差异性富集行为,本研究同时采集了该地区4个灰尘样品进行比较。生物样品主要采集家鸽的胸肌和鲶鱼的背部肌肉,冷冻之后立刻送回实验室,第2天进行样品萃取净化处理;灰尘样品用毛刷收集并用锡箔纸包装保存。

样品前处理:肌肉样品冷冻干燥后研磨成粉状,灰尘样品冷冻干燥过筛。然后称取适量干重样品(鲶鱼1.0 g;家鸽0.5 g;灰尘0.3 g),添加回收率指示物( $^{13}\text{C}_{10}$ -*trans*-chlordane, BDE77, BDE181, BDE205,  $^{13}\text{C}_{12}$ -BDE-209,  $^{13}\text{C}_{12}$ - $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -HBCD和 $^{13}\text{C}$ -labeled TBBPA)后,用丙酮/正己烷混合溶剂(1:1, V/V)200 mL索氏抽提24 h。肌肉和灰尘样品抽提液浓缩,转换溶剂为正己烷,肌肉样品定容至10 mL。肌肉样品中取1 mL样品用于脂肪含量测定(重量法),剩余9 mL肌肉样品和灰尘样品分别均分成两部分。第一部分样品用来进行CPs, PBDEs, DBDPE, DP和HBB的分析检测。该部分样品先浓缩至1~2 mL,然后过佛罗里硅胶复合柱(i.d. = 1.0 cm)(从下往上:佛罗里硅土(20 cm),中性硅胶(2 cm),酸性硅胶(8 cm, 44%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , w/w),无水硫酸钠(2 cm))除脂肪和分离目标化合物。复合柱先用80 mL正己烷洗脱获得PBDEs, DBDPE, DP和HBB第一组分,然后用60 mL二氯甲烷淋洗获得CPs第二组分。洗脱液最后定容至300  $\mu\text{L}$ ,第一组分加内标(4-F-BDE67, 3-F-BDE153和BDE128)用GC/MS测试,第二组分加内标( $\epsilon$ -HCH)用GC/MS测试。生物和灰

尘第二部分样品用来进行 TBBPA 和 HBCDs 的分析检测。该部分样品先转化溶剂为正己烷,样品先用浓硫酸处理,然后将样品过硅胶柱(从下往上:中性硅胶(12 cm),无水硫酸钠(2 cm)),先用 13 mL 正己烷和 5 mL 正己烷/二氯甲烷混合溶剂( $V:V=1:1$ )淋洗,该组分弃。然后用 45 mL 正己烷/二氯甲烷混合溶剂( $V:V=1:1$ )淋洗并收集得 TBBPA 和 HB-CD 组分。氮吹加标( $^{18}\text{d-}\alpha\text{-HBCD}$ 、 $^{18}\text{d-}\beta\text{-HBCD}$  和  $^{18}\text{d-}\gamma\text{-HBCD}$ )并用甲醇定容后用 GC/MS 检测。

## 1.2 仪器分析及质量控制与保证

本次检测的卤代阻燃剂目标化合物包括:SC-CPs, PBDEs (BDE28、47、66、85、100、99、138、154、153、183、196、197、203、208、207、206 和 209), DP (*syn*-DP 和 *anti*-DP), DBDPE, HBB, TBBPA 和 HB-CDs。SCCPs 的检测采用安捷伦气相色谱-质谱联用仪(Agilent 6890GC-5975MS)负化学离子源(NCI),选择离子检测(SIM)模式检测,色谱柱为 DB-5HT(15 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.10  $\mu\text{m}$ )柱温程序及数据分析方法见参考文献[10]。PBDEs (BDE28、47、66、85、100、99、138、154、153)及 HBB 的定量采用安捷伦气相色谱-质谱联用仪(6890N GC-5975B MS),负化学离子源(NCI),SIM 检测模式。色谱柱为 DB-XLB(30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25  $\mu\text{m}$ )。PBDEs (BDE 183、196、197、203、208、207、206 和 209),DP 和 DBDPE 的测定采用岛津气相色谱-质谱联用仪(Shimadzu GCMS-QP2010),负化学离子源(NCI)选择离子检测(SIM)模式检测,色谱柱为 DB-5HT(15 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.10  $\mu\text{m}$ )。syn-DP, anti-DP, BDE209 和  $^{13}\text{C}$ -BDE209 的定量检测离子分别为 651.8、653.8、486.7 和 494.7。其余化合物的定量离子为 79 柱温程序见参考文献[11]。TBBPA 和 HBCDs 的检测采用安捷伦液相色谱三重四级杆质谱联用仪(Agilent 1200LC-Agilent 6410MS),色谱柱为 A XDB-C<sub>18</sub>(50 mm $\times$ 4.6 mm i.d., 1.8  $\mu\text{m}$ , Agilent, CA) 仪器及数据分析方法见参考文献[12]。

整个实验过程所用玻璃器皿在 450  $^{\circ}\text{C}$  下灼烧后依次用色谱纯溶剂丙酮、二氯甲烷和正己烷清洗。质量控制与保证包括方法空白及每个样品添加回收率替代物等措施。方法空白中有痕量 PBDE 单体检出,其含量低于样品中相应化合物含量的 1%,而其他目标化合物无检出。回收率替代物 CPs ( $^{13}\text{C}_{10}$ -*trans*-chlordanes), PBDEs (BDE77, BDE181, BDE205,  $^{13}\text{C}_{12}$ -BDE209), TBBPA ( $^{13}\text{C}$ -TBBPA), HBCDs ( $^{13}\text{C-}\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -HBCD)的回收率范围分别为 63%~98%、72%~

117%、50%~108% 和 66%~107%。在样品分析时,用已知浓度标样检查仪器的灵敏度和稳定性。

## 2 结果与讨论 (Results and discussion)

### 2.1 卤系阻燃剂含量水平

各卤系阻燃剂在生物样品中的含量如表 1 所示。显然,水生鲶鱼样品中 SCCPs 浓度要远远高于陆生家鸽中 SCCPs 浓度。与文献研究比较,家鸽中 SCCPs 浓度远高于北极海鸟中相应浓度(范围为 95~880 ng $\cdot\text{g}^{-1}$ 脂肪重(lw) 均值为 345 ng $\cdot\text{g}^{-1}$  lw)<sup>[13]</sup>,但与电子垃圾区留鸟中 SCCPs 浓度(4 000~17 000 ng $\cdot\text{g}^{-1}$  lw)相当<sup>[14]</sup>。鲶鱼中 SCCPs 浓度(11 400~70 400 ng $\cdot\text{g}^{-1}$  lw, 810~4 400 ng $\cdot\text{g}^{-1}$  湿重(ww))要远远高于文献报道其他鱼类样品中 SCCPs 含量,如挪威(100~1 700 ng $\cdot\text{g}^{-1}$  lw)<sup>[15]</sup>,欧洲(28~140 ng $\cdot\text{g}^{-1}$  lw)<sup>[13]</sup>和中国大连(23~842 ng $\cdot\text{g}^{-1}$  ww)<sup>[16]</sup>。

17 个被检出的 PBDE 单体在样品中的检出率为 100%。与文献研究比较,家鸽中 PBDEs 浓度高于广东清远电子垃圾回收地区陆生鸟类中 PBDEs 的含量(530~15 000 ng $\cdot\text{g}^{-1}$  lw)<sup>[17]</sup>,而鲶鱼中 PBDEs 含量与浙江台州电子垃圾回收地区鱼类中 PBDEs 含量(702~12 600 ng $\cdot\text{g}^{-1}$  lw)相当<sup>[18]</sup>。鲶鱼中较高浓度的 SCCPs,而家鸽中较高浓度的 PBDEs 的现象可能与 SCCPs 和 PBDEs 不同的环境行为有关。SC-CPs 与 PBDEs 比较,SCCPs 的亲水性更强,可以更大比例地分配在水环境中(水中溶解度 SCCPs 为 0.49~1 260  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ; PBDEs 为 < 1~13  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )<sup>[19-20]</sup>,因此水生鲶鱼易于富集较高浓度的 SCCPs;而亲脂性较强的 PBDEs(Log $K_{ow}$ : PBDEs 为 5.53~9.97, SC-CPs 为 4.8~7.6)<sup>[21-22]</sup>主要存在于颗粒物中,家鸽较容易通过陆地环境的摄食暴露等途径富集。

DP 和 DBDPE 作为十溴联苯醚工业品的替代阻燃剂。研究发现生物样品中 DP 含量明显高于 DBDPE 的含量,可能与 DBDPE 较低的生物可利用性有关,如较大的分子结构和较低的水溶性。与 PBDEs 富集情况相似,DP 和 DBDPE 在家鸽中的含量明显高于鲶鱼中相应化合物的含量,以上结果可能与 DP、DBDPE 和 PBDEs 相似的物理化学性质有关(Log $K_{ow}$ : DP 为 9.3, DBDPE 为 11.1, deca-BDE 为 9.97)<sup>[3]</sup>。

TBBPA、HBCDs 和 HBB 在家鸽样品中未检出,而在鲶鱼中 100% 检出。与本研究的其它目标化合物比较,鲶鱼中 TBBPA、HBCDs 和 HBB 的含量与 DP 和 DBDPE 含量相当,但远远低于 PBDEs 和

CPs。目前关于鲶鱼和家鸽中 DBDPE 的浓度还少见报道。家鸽和鲶鱼中 TBBPA、HBCDs 和 HBB 差异性富集的情况有待更多的科学研究。

## 2.2 卤系阻燃剂的组成特点

为了更好地研究 HFRs 的生物富集特征,本研究同时分析了生物样品采集地区的灰尘中 HFRs 的组成。如图 1 所示,生物样品中 HFRs 的组成与环境样品灰尘中组成不同,且家鸽和鲶鱼样品中 HFRs 的组成也明显不同。灰尘样品中 HFRs 主要以 PBDEs(67.7%) 为主,依次是其他卤系阻燃剂(简称 OHFRs,包括 DP, DBDPE, TBBPA, HBCDs 和 HBB;共 26.0%)和 SCCPs(6.3%)。鲶鱼中主要污染物是 SCCPs(89.4%),其次是 PBDEs(10.3%)和 OHFRs(0.3%)。而家鸽中 PBDEs(52.5%)和 SCCPs(44.4%)的含量相当,OHFRs(3.2%)的含量最少。从前文讨论可发现,SCCPs 水溶性比 PBDEs 高,因此 SCCPs 的生物可利用性比 PBDEs 高。所以,与环境样品比较,生物样品中 SCCPs 百分含量升高而 PBDEs 百分含量降低可能与 SCCPs 较强的生物可利用性有关。根据前文分析,生物样品中主要化合物 SCCPs 和 PBDEs 百分组成的差别与鲶鱼和家鸽不同的栖息环境有关,及水生鲶鱼更容易富集较多的水溶性较强的化合物(如 SCCPs),而陆生家鸽则更容易富集较多的疏水性强的化合物(如 PBDEs)。因此,不同生活环境及化合物不同的环境迁移能力使得家鸽和鲶鱼中污染物的组成存在差别。

鲶鱼与灰尘中 SCCPs 组成基本相似,百分含量依次为  $C_{13}$ -CPs >  $C_{12}$ -CPs >  $C_{11}$ -CPs >  $C_{10}$ -CPs。尽管家鸽样品中 SCCPs 也是以  $C_{13}$ -CPs 和  $C_{12}$ -CPs 为

主(65.8% ± 5.6%),但是家鸽中 SCCPs 组成依次为  $C_{12}$ -CPs >  $C_{13}$ -CPs >  $C_{11}$ -CPs >  $C_{10}$ -CPs。以上结果表明生物体中更多地富集碳数多的 SCCPs,而该现象与高碳数 SCCPs 本身较高的  $K_{OW}$  有关<sup>[23]</sup>。本研究中 SCCPs 的组成特征并非水生鲶鱼中富集较多的低碳数 SCCPs 而陆生家鸽中富集较多的高碳数 SCCPs,可能与 SCCPs 较强的生物可利用性有关(Log $K_{OW}$ 为 4.8~7.6)<sup>[21]</sup>,但家鸽和鲶鱼中不同的 SCCPs 组成表明 SCCPs 的生物富集存在物种差异性。其实不仅水生和陆生样品中 SCCPs 组成不同,就是不同水生样品中 SCCPs 组成也不同,例如文献报道波罗的海鱼类样品中 SCCP 的组成以  $C_{13}$ -CPs 为主<sup>[24]</sup>,但是 Ma 等<sup>[23]</sup>报道中国北部海洋食物链中生物以  $C_{10}$ -和  $C_{11}$ -CPs 为主。

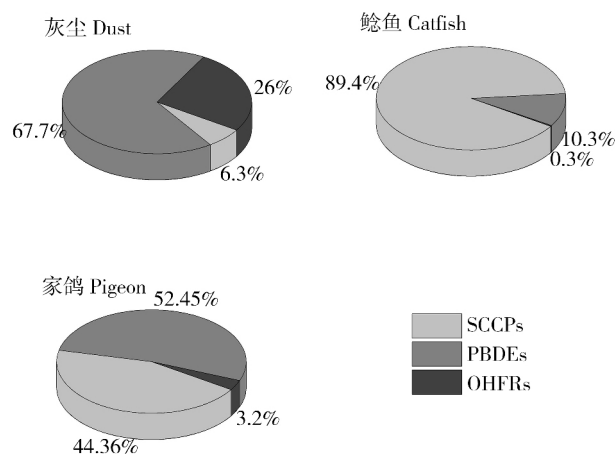


图 1 灰尘和生物样品中 HFRs 组成

注: OHFRs 包括 DP, DBDPE, TBBPA, HBCDs 和 HBB。

Fig. 1 Relative contributions of HFRs in dust and biotas

Note: OHFRs includes DP, DBDPE, TBBPA, HBCDs and HBB.

表 1 卤系阻燃剂(HFRs)在生物样品中的含量( $ng \cdot g^{-1} lw$ )

Table 1 The concentration of halogenated flame retardants (HFRs) in biological samples ( $ng \cdot g^{-1} lw$ )

	家鸽 Pigeon		鲶鱼 Catfish	
	范围 Range	平均值 Mean	范围 Range	平均值 Mean
SCCPs	4 700~11 000	7 600	11 400~70 400	30 800
PBDEs	2 900~47 000	17 000	810~8 000	2 300
DP	60~6 200	1 600	10~23	14
DBDPE	7~21	14	3.4~14	7.1
TBBPA	未检出 Not detected		5.6~101	37.2
HBCDs	未检出 Not detected		8.6~55	21.2
HBB	未检出 Not detected		4.6~9.7	6.2

注: SCCPs 为短链氯化石蜡, PBDEs 为多溴联苯醚, DP 为德克隆, DBDPE 为十溴二苯乙烷, TBBPA 为四溴双酚 A, HBCDs 为六溴环十二烷, HBB 为六溴苯。

Note: SCCPs stands for short chain chlorinated paraffins; PBDEs stands for polybrominated diphenyl ethers; DP stands for dechlorane plus; DBDPE stands for decabromodiphenyl ethane; TBBPA stands for tetrabromobisphenol A; HBCDs stands for hexabromocyclododecane; HBB stands for hexabromo-benzene.

与 SCCPs 类似, 样品中 PBDE 组成也不同(图 2)。显然, BDE209 是灰尘样品中最主要的单体(78.8%), 但其百分含量在家鸽(34.5%)和鲶鱼(4.8%)样品中显著降低, 结果暗示 BDE209 较低的生物可利用性。家鸽与鲶鱼比较, 家鸽样品中高溴代单体(七溴~十溴代单体)百分含量高于鲶鱼中相应单体百分含量, 而鲶鱼中低溴代单体(三溴~六溴代单体)百分含量高于家鸽中相应化合物百分含量(图 2), 结果表明水生生物较容易富集低溴代 PBDEs, 而陆生生物可以较多地富集高溴代 PBDEs, 该实验结果与 PBDEs 随着溴原子取代数目的减少而水溶性增强的现象相吻合<sup>[20]</sup>。

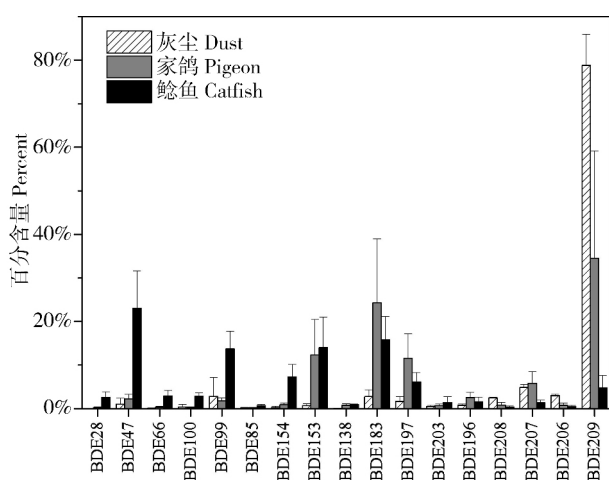


图 2 灰尘和生物样品中 PBDE 单体百分组成

Fig. 2 PBDE profiles in dust and biotas

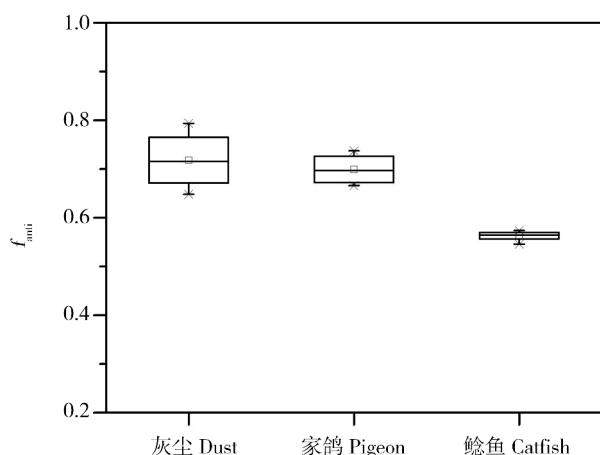


图 3 灰尘和生物样品中  $f_{\text{anti}}$  值

注:  $f_{\text{anti}} = \text{anti-DP}/(\text{anti-DP} + \text{syn-DP})$ 。

Fig. 3 Boxplot of the  $f_{\text{anti}}$  values in dust and biotas

Note:  $f_{\text{anti}} = \text{anti-DP}/(\text{anti-DP} + \text{syn-DP})$ 。

如图 3 所示, 鲶鱼和家鸽样品中 DP 组成( $f_{\text{anti}} = \text{anti-DP}/(\text{anti-DP} + \text{syn-DP})$ )不同。家鸽  $f_{\text{anti}}$ ( $0.70 \pm 0.03$ )稍低于灰尘  $f_{\text{anti}}$ ( $0.72 \pm 0.06$ ), 而鲶鱼中  $f_{\text{anti}}$ ( $0.56 \pm 0.01$ )要显著低于家鸽  $f_{\text{anti}}$ (ANOVA:  $P < 0.001$ )。尽管家鸽  $f_{\text{anti}}$ 与灰尘  $f_{\text{anti}}$ 不存在显著性差异, 可能与样品量少有关。但总体而言, 与 anti-DP 比较, 生物样品富集更多的 syn-DP, 而鲶鱼相比家鸽则富集更大比例的 syn-DP。虽然目前还没有关于 anti-DP 和 syn-DP 的溶解度的单独的报道, 但是根据化合物在 DB-XLB 毛细管色谱柱上的流出顺序, 可以初步判断 syn-DP(先流出)水溶性比 anti-DP(后流出)水溶性大, 因此, DP 在生物样品中的组成模式与 PBDEs 类似, 即相比家鸽而言, 鲶鱼较多的富集水溶性较大(或者  $K_{\text{ow}}$  较小)的化合物。

综上所述, 鲶鱼和家鸽中 HFRs 的富集模式不同: 鲶鱼中富集较高浓度的 SCCPs 而家鸽中富集较高浓度的 PBDEs, 表明水生生物较多地富集亲水性强的污染物而陆生生物较容易富集较大比例的亲脂性强的化合物。与环境样品(灰尘 PBDEs 含量最高)比较, 生物样品中 SCCPs 较高的百分组成表明 SCCPs 比 PBDEs 生物可利用性强。鲶鱼和家鸽中不同的 PBDEs 和 DP 单体组成模式进一步表明, 水生生物较多地富集水溶性较大(或者  $K_{\text{ow}}$  较小)的化合物, 陆生生物中则较容易富集疏水性较强的化合物。而以上水生和陆生生物体中污染物的差异性富集现象可能与化合物因不同物理化学性质导致的不同环境迁移行为有关。

通讯作者简介: 曾艳红(1985-), 女, 环境科学博士, 助理研究员, 研究方向为环境中有机污染物的分析及研究工作。

#### 参考文献(References):

- [1] Robinson B H. E-waste: An assessment of global production and environmental impacts [J]. Science of the Total Environment, 2009, 408(2): 183-191
- [2] Wang B, Iino F, Yu G, et al. The pollution status of emerging persistent organic pollutants in China [J]. Environmental Engineering Science, 2010, 27(3): 215-225
- [3] Covaci A, Stuart H, Mohamed A E A, et al. Novel brominated flame retardants: A review of their analysis, environmental fate and behaviour [J]. Environment International, 2011, 37(2): 532-556
- [4] Sun Y X, Xu X R, Hao Q, et al. Species-specific accumulation of halogenated flame retardants in eggs of terrestrial birds from an ecological station in the Pearl River Delta,

- South China [J]. *Chemosphere*, 2014, 95: 442-447
- [5] Chen D, Hale R C, Watts B D, et al. Species-specific accumulation of polybrominated diphenyl ether flame retardants in birds of prey from the Chesapeake Bay region, USA [J]. *Environmental Pollution*, 2010, 158(5): 1883-1889
- [6] Li Y, Xu X J, Liu J X, et al. The hazard of chromium exposure to neonates in Guiyu of China [J]. *Science of the Total Environment*, 2008, 403(1-3): 99-104
- [7] Luo Q, Wong M H, Wang Z J, et al. Polybrominated diphenyl ethers in combusted residues and soils from an open burning site of electronic wastes [J]. *Environmental Earth Sciences*, 2013, 69(8): 2633-2641
- [8] Iryna L, Harrad S, Santillo D, et al. Levels and distribution of polybrominated diphenyl ethers in soil, sediment and dust samples collected from various electronic waste recycling sites within Guiyu Town, southern China [J]. *Environmental Science-Processes & Impacts*, 2013, 15(2): 503-511
- [9] Gao S T, Wang J Z, Yu Z Q, et al. 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*, 2011, 45(6): 2093-2099
- [10] 陈满英, 张秀蓝, 余乐洹, 等. 沉积物中氯化石蜡与多氯联苯的分离及气相色谱-质谱检测[J]. *分析测试学报*, 2012(6): 651-657, 663
- Chen M Y, Zhang X L, Yu L H, et al. Separation and determination of chlorinated paraffin and polychlorinated biphenyls in sediment by GC-MS [J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2012(6): 651-657, 663 (in Chinese)
- [11] 林峥, 麦碧娴, 张干, 等. 沉积物中多环芳烃和有机氯农药定量分析的质量保证和质量控制[J]. *环境化学*, 1999(2): 115-121
- Lin Z, Mai B X, Zhang G, et al. Quality assurance/quality control in quantitative analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons & organochlorine pesticides in sediments. [J] *Environmental Chemistry*, 1999(2): 115-121 (in Chinese)
- [12] Feng A H, Chen S J, Chen M Y, et al. 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]. *Marine Pollution Bulletin*, 2012, 64(5): 919-925
- [13] Reth M, Ciric A, Christensen G N, et al. Short- and medium-chain chlorinated paraffins in biota from the European Arctic - differences in homologue group patterns [J]. *Science of the Total Environment*, 2006, 367(1): 252-260
- [14] Luo X J, Sun Y X, Wu J P, et al. Short-chain chlorinated paraffins in terrestrial bird species inhabiting an e-waste recycling site in South China [J]. *Environmental Pollution*, 2015, 198: 41-46
- [15] Borgen A R, Schlabach M, Kallenborn R, et al. Polychlorinated alkanes in fish from Norwegian freshwater [J]. *The Scientific World Journal*, 2002, 2: 136-140
- [16] Yu J C, Wang T, Wang Y W, et al. Levels and distribution of short chain chlorinated paraffins in seafood from Dalian, China [J]. *Environmental Science*, 2014, 35(5): 1955-1961
- [17] Sun Y X, Luo X J, Mo L, et al. Brominated flame retardants in three terrestrial passerine birds from South China: Geographical pattern and implication for potential sources [J]. *Environmental Pollution*, 2012, 162: 381-388
- [18] Labunska I, Harrad S, Wang M J, et al. Human dietary exposure to PBDEs around e-waste recycling sites in Eastern China [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(10): 5555-5564
- [19] Boer C, Jacob Boer T, El-Sayed H, et al. Chlorinated Paraffins [M]// *The Handbook of Environmental Chemistry*. Berlin: Springer, 2010, 10: 1-40
- [20] US EPA. An exposure assessment of polybrominated diphenyl ethers. EPA/600/R-08/086F [R/OL]. [2017-07-20]. [ofmpub.epa.gov/eims/eimscomm.getfile?p\\_download\\_id=496489](https://pub.epa.gov/eims/eimscomm.getfile?p_download_id=496489), 2010.
- [21] Sijm D, Sinnige T L. Experimental octanol/water partition coefficients of chlorinated paraffins [J]. *Chemosphere*, 1995, 31(11-12): 4427-4435
- [22] Wania F, Dugani C B. Assessing the long-range transport potential of polybrominated diphenyl ethers: A comparison of four multimedia models [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2003, 22(6): 1252-1261
- [23] Ma X D, Zhang H J, Wang Z, et al. Bioaccumulation and trophic transfer of short chain chlorinated paraffins in a marine food web from Liaodong Bay, North China [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(10): 5964-5971
- [24] Reth M, Zencak Z, Oehme M. First study of congener group patterns and concentrations of short- and medium-chain chlorinated paraffins in fish from the North and Baltic Sea [J]. *Chemosphere*, 2005, 58(7): 847-854 ◆