

辽宁省淡水鱼类体内多溴联苯醚和六溴环十二烷的富集特征及健康风险评估

李蓓^{1,2}, 陈兰^{2,3}, 王留锁⁴, 胡国成^{1,2*}, 张丽娟², 蔡丹², 李歆², 柳晓琳¹, 魏东洋²

(1. 锦州医科大学, 辽宁 锦州 121001; 2. 生态环境部华南环境科学研究所, 国家环境保护环境污染健康风险评估重点实验室, 广东 广州 510535; 3. 西安工程大学, 陕西 西安 710048; 4. 辽宁省生态环境保护科技中心, 辽宁 沈阳 110161)

摘要:分析了辽宁省4个典型城市淡水鱼类中多溴联苯醚(PBDEs)和六溴环十二烷(HBCDs)的富集特征,并进行了健康风险评估。结果表明:淡水鱼类体内PBDEs和HBCDs检出率均为100%,PBDEs和HBCDs的平均质量分数分别为9.73和21.81 ng/g(脂重)。PBDEs中的单体BDE-183、BDE-209和BDE-153在辽河流域不同鱼类的同源种中占优势,分别占PBDEs的26.8%~40%,17%~44%和14%~22%。在HBCDs的3种同系物中, α -HBCD是主要的单体,其相对贡献率为45.15%~84.71%。辽河流域的工厂企业生产活动对淡水鱼类产生了影响,居民通过消费水产品摄入PBDEs和HBCDs。健康风险评估结果显示:PBDEs和HBCDs的健康风险指数均<1,说明当地水产品中PBDEs和HBCDs的非致癌风险处于可接受水平。

关键词:淡水鱼类;多溴联苯醚;六溴环十二烷;富集特征;健康风险;辽宁省

中图分类号:X824

文献标志码:B

文章编号:1674-6732(2022)05-0152-08

Bioaccumulation Characteristics and Health Risks Assessment of Polybrominated Diphenyl Ethers and Hexabromocyclododecane in Freshwater Fish Tissues from Liaoning Province

LI Bei^{1,2}, CHEN Lan^{2,3}, WANG Liu-suo⁴, HU Guo-cheng^{1,2*}, ZHANG Li-juan², CAI Dan², LI Xin², LIU Xiao-lin², WEI Dong-yang²

(1. Jinzhou Medical University, Jinzhou, Liaoning 121001, China; 2. South China Institute of Environmental Science, Ministry of Ecology and Environment, State Environmental Protection Key Laboratory of Environmental Pollution Health Risk Assessment, Guangzhou, Guangdong 510535, China; 3. Xi'an Polytechnic University, Xi'an, Shaanxi 710048, China; 4. Liaoning Science and Technology Center for Ecological and Environmental Protection, Shenyang, Liaoning 110161, China)

Abstract: The study analyzed the bioaccumulation characteristics and health risks of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and hexabromocyclododecanes (HBCDs) in freshwater fish from 4 typical cities in Liaoning province. The results showed that the detection rate of PBDEs and HBCDs in freshwater fish was 100%. The average concentrations of Σ PBDEs and Σ HBCDs in tissues of freshwater fish were 9.73 ng/g lipid weight and 21.81 ng/g lipid weight, respectively. BDE-183, BDE-209 and BDE-153 were predominant among the PBDEs congeners in different fish species from Liaohe River Basin, accounting for 26.8%~40%, 17%~44% and 14%~22% of Σ PBDEs, respectively. α -HBCD was the main component of HBCDs, accounting for 45.15%~84.71% of Σ HBCDs for the different fish species from Liaohe River Basin. The findings showed that modern factories near the Liaohe River Basin have caused pollution to local freshwater fish species. The results of health risk assessment showed that hazard index exposure

收稿日期:2021-11-25;修订日期:2021-12-31

基金项目:国家水体污染控制与治理科技重大专项基金资助项目(No. 2018ZX07601-002);国家重点研发计划课题基金资助项目(No. 2018YFC1801505)

作者简介:李蓓(1997—)女,硕士研究生,研究方向为环境污染与公众健康。

* 通讯作者:胡国成 E-mail: huguocheng@scies.org

to PBDEs and HBCDs were less than 1, indicating that the non-carcinogenic risks of PBDEs and HBCDs in aquatic products consumed by residents in the local area were low or negligible.

Key words: Freshwater fish; Polybrominated diphenyl ether; Hexabromocyclododecane; Bioaccumulation characteristics; Health risk

溴代阻燃剂广泛应用于聚苯乙烯树脂、纺织品、聚氨酯海绵及各类电子电气产品中,是一种产量大、价格低廉且阻燃效率高的添加型阻燃剂^[1],其种类主要有多溴联苯醚(PBDEs)、四溴双酚 A、六溴环十二烷(HBCDs)和十溴二苯乙烷等。PBDEs 有四溴、五溴、六溴、八溴、十溴等 209 种同系物。PBDEs 经常在塑料和纺织品中用作阻燃剂。这类物质能够广泛且持久地存在于环境中,因其不易分解,会对人体健康造成潜在危害^[2-3]。商品化 HBCDs 中主要含有 3 种异构体: α -HBCD、 β -HBCD 和 γ -HBCD,可在聚丙烯塑料和纤维、聚苯乙烯泡沫塑料、涤纶织物中用作阻燃剂。虽然 HBCDs 有良好的阻燃效果,但 HBCDs 几乎存在于所有环境介质中,包括水、空气、土壤和生物群等^[4-6]。PBDEs 和 HBCDs 结构稳定、脂溶性强、不易降解,且具有较强的生物富集性^[7]、慢性毒性^[8]和持久性^[9-11],一些流行病学和动物研究表明,这一类持久性有机污染物会对环境和人体健康带来长期的危害^[12]。

《斯德哥尔摩公约》中新增的持久性有机污染物将溴代阻燃剂中部分多溴联苯、PBDEs 和 HBCDs 列入其中^[6, 13-14],PBDEs 和 HBCDs 由于其低水溶性和高亲脂性,更易在水生生物中积累^[15],因此对水产品中溴代阻燃剂的监测和暴露风险评估研究成为目前国内外的研究热点。

我国对 PBDEs 和 HBCDs 在淡水鱼类中的富集研究主要集中在南方地区,北方及东北地区的富集研究较少^[16]。我国东北的辽河流域拥有丰富的渔业资源,其中,淡水鱼是当地居民饮食的重要组成部分。随着经济的快速发展,辽河流域的工厂星罗棋布,且大多数工厂在运行时需要大量水资源,因此会选择沿河修建,但工厂将产生的大量有机污染物排放到水环境中,有可能对辽河流域的水生生物造成危害,而水产品的摄入是人体吸收 PBDEs 和 HBCDs 的主要途径之一。流域附近的辽宁省抚顺、沈阳、鞍山和盘锦市^[17],当地居民水产品消费水平相对较高,因此选择这 4 个典型城市的淡水鱼来分析溴代阻燃剂的富集特征,并评估辽宁省淡水

鱼对人类的健康风险。

1 材料与方法

1.1 样品采集

淡水鱼中的草鱼、鲫鱼和鲤鱼是抚顺、沈阳、鞍山和盘锦市农贸市场销售量最高的三大品种,因此选取这 3 种鱼类作为实验样本。分别于 2020 年 9 月 25—26 日在这 4 个城市当地最大的农贸市场购买当地的鲫鱼(*Carassius auratus*)、鲤鱼(*Cyprinus carpio*)和草鱼(*Ctenopharyngodon idella*),每个城市每种鱼各 3 条,共计 36 条。将采集的样品冷冻干燥 1 周,然后研磨至肉松状,放入冰箱于 $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 进行保存。

1.2 样品前处理

1.2.1 试剂与材料

PBDEs 标准品(包括 BDE-28, BDE-47, BDE-99, BDE-100, BDE-153, BDE-154, BDE-183, BDE-209 混标,以及 BDE-77, BDE-118, BDE-128, BDE-205 单标,购自剑桥同位素实验室);HBCDs 标准品(包括 α -HBCD, β -HBCD, γ -HBCD 单标,以及 ^{13}C - α 、 β 、 γ -HBCD 混标,购自剑桥同位素实验室);硅胶(AR 级,德国默克公司);氧化铝(AR 级,上海西格玛奥德里奇贸易有限公司);正己烷(HPLC 级),二氯甲烷、甲醇、异辛烷、浓硫酸(均为 GR 级),均购自上海安谱实验科技股份有限公司;超纯水(美国密里博超纯水系统提供)。

1.2.2 前处理步骤

在研磨好的样品中加入回收率指示物(BDE-77、BDE-205 混标, ^{13}C -BDE-209 单标和 ^{13}C - α 、 β 、 γ -HBCD 混标),以正己烷/二氯甲烷($V:V=1:1$)为溶剂,在 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 10.34 MPa 条件下进行加速溶剂萃取^[18],旋蒸浓缩至 $1\sim 2\text{ mL}$,加入正己烷定容至 10 mL 。取 1 mL 测定脂肪含量,其余 9 mL 浓缩至 $1\sim 2\text{ mL}$,再经复合氧化铝硅胶柱除杂净化,然后加入 70 mL 的正己烷/二氯甲烷($V:V=1:1$)溶剂洗脱,旋蒸至 $1\sim 2\text{ mL}$,加入 1 mL 的浓硫酸震荡 10 min ,离心 10 min 。取上清液过 $0.22\text{ }\mu\text{m}$ 的有机滤膜,氮吹至近干,加入甲醇定容至 $100\text{ }\mu\text{L}$,用于

测定样品中 HBCDs 的质量分数。再次氮吹至近干后加入进样内标物 (BDE-118、BDE-128), 加入异辛烷定容至 100 μL , 用于测定样品中 PBDEs 的质量分数^[19-20]。

1.3 仪器分析

1.3.1 PBDEs 分析方法

分析仪器: 7890 A 型气相色谱与 5975 C 型质谱联用系统 (GC/MS) (美国安捷伦公司); DB-5HT MS Column 色谱柱 (15 m \times 0.25 mm \times 0.1 μm , 加拿大 J&W Scientific 公司)。

升温程序: 0 ~ 5 min, 110 $^{\circ}\text{C}$ \rightarrow 5 ~ 9.5 min, 200 $^{\circ}\text{C}$ \rightarrow 9.5 ~ 14 min, 200 $^{\circ}\text{C}$ \rightarrow 14 ~ 27.3 min, 300 $^{\circ}\text{C}$ \rightarrow 27.3 ~ 44.0 min, 300 $^{\circ}\text{C}$; 柱流速: 1.2 mL/min; 进样口温度: 260 $^{\circ}\text{C}$; 进样方式和进样量: 无分流, 1 μL ; 离子监测模式: 单离子监测模式 (SIM)^[21]; 反应气: 甲烷; 离子源温度: 250 $^{\circ}\text{C}$; 连接线温度: 280 $^{\circ}\text{C}$; 四极杆温度: 150 $^{\circ}\text{C}$; 扫描离子: 79.0, 81.0, 486.7, 488.7 (目标物 m/z), 79.0, 81.0 (回收率标志物 m/z), 492.7, 494.7 (内标物 m/z)。

1.3.2 HBCDs 分析方法

分析仪器: 1260 HPLC/AB SCIEX 4000 Qtrap MSMS 超高效液相色谱/三重四极杆串联质谱仪 (美国安捷伦公司); CORTECS C18 色谱柱 (4.6 mm \times 100 mm \times 2.7 μm , 美国 Waters 公司)。

梯度流动相组成为甲醇 (A) 和超纯水 (B), 梯度起始为 85% A, 保持 10 min, 然后升至 90% A, 保持 2.5 min, 最后调至 85% A, 平衡 3 min; 流速: 0.5 mL/min; 进样体积: 20 μL ; 柱温: 40 $^{\circ}\text{C}$; 碰撞气: 氮气; 离子源: 负离子电喷雾源 (ESI); 扫描离子: m/z 范围为 630 ~ 660; 扫描时间: 0.5 s; 监测模式: 多重离子裂解; 电压: 喷雾电压 = -3 500 V, 射入电压 = -10 V, 碰撞室射出电压 = -15 V^[22-23]。

1.4 质量保证与质量控制

前处理的质量控制参考美国环保局 (US EPA) 的 US EPA1614^[24]。样品前处理同时进行方法空白、空白加标、基质空白、基质加标和样品平行样实验, 保证前处理过程的回收率和空白值满足该方法要求。待测样品 10 个为 1 组, 设置 1 个空白和 1 个平行, 考察整个实验过程误差是否在允许范围内。实验过程中, 样品中 PBDEs 的回收率为

69.03% ~ 80.73%, HBCDs 的回收率为 86.10% ~ 103.27%。

1.5 健康风险评价方法

根据 US EPA 发布的化学污染物健康风险评估模型^[24], 采用膳食暴露量和非致癌风险值来评估辽河流域典型城市水产品中 PBDEs 和 HBCDs 的健康风险。

根据鱼体中污染物的质量分数和膳食摄入量的关系, 污染物的膳食暴露量 (EDI) 计算公式见式 (1):

$$\text{EDI} = (C \times M) / \text{BW} \quad (1)$$

式中: EDI——污染物的膳食暴露量, mg/(kg \cdot d); C ——膳食中污染物质量分数, mg/kg; M ——鱼类每日摄入量, g/d, 辽宁省城市水产品日均消耗量为 54.98 g/d; BW——体重^[25], 辽宁省成年居民平均体重为 66.05 kg^[26]。

危害特征描述是指由此危害引起的不良健康作用的评估, 其核心是剂量-反应关系评估, 摄食人群非致癌风险用危害指数 HI 表示^[27], HI < 1 表明没有非癌症影响的显著风险, 而 HI > 1 表明有造成不良非癌症影响的可能性^[28]。计算公式见式 (2):

$$\text{HI} = \text{EDI} / \text{RfD} \quad (2)$$

式中: HI——非致癌风险指数; RfD——口服参考剂量, mg/(kg \cdot d)^[29-31], 根据 US EPA 确立的 PBDEs 各单体以及 HBCDs 经口摄入参考剂量, BDE-28、BDE-47、BDE-99 和 BDE-100 的 RfD 取值均为 100 mg/(kg \cdot d), BDE-153 和 BDE-154 的取值均为 200 mg/(kg \cdot d), BDE-183 的取值为 300 mg/(kg \cdot d), BDE-209 的取值为 700 mg/(kg \cdot d), HBCDs 的取值为 200 mg/(kg \cdot d)。

1.6 数据分析

采用 Origin 2018 C 软件做柱状图, Arc GIS 10.2 软件做采样位点图, Excel 软件绘制表格。采用 IBM SPSS Statistics 26 软件, 单因素方差分析的方法分别对不同地区和不同鱼类体内的 PBDEs 和 HBCDs 单体质量分数差异进行比较, 显著性水平为 0.05。

2 结果与讨论

辽宁省典型城市不同种类淡水鱼中 PBDEs 和 HBCDs 各单体的平均质量分数 (脂重) 见表 1。

表 1 辽宁省典型城市不同种类淡水鱼中 PBDEs 和 HBCDs 各单体的平均质量分数 ng/g

| 溴代阻燃剂 | 单体 | 抚顺 | | | 沈阳 | | | 鞍山 | | | 盘锦 | | |
|-------|---------|------|-------|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| | | 草鱼 | 鲫鱼 | 鲤鱼 | 草鱼 | 鲫鱼 | 鲤鱼 | 草鱼 | 鲫鱼 | 鲤鱼 | 草鱼 | 鲫鱼 | 鲤鱼 |
| PBDEs | BDE-28 | 0.74 | 0.33 | 0.31 | 0.24 | 0.25 | 0.43 | 0.25 | 0.29 | 0.49 | 0.49 | 0.39 | 0.22 |
| | BDE-47 | 1.03 | 0.58 | 0.66 | 0.45 | 0.64 | 1.48 | 0.60 | 0.64 | 0.98 | 0.83 | 0.77 | 0.43 |
| | BDE-99 | 0.32 | 0.21 | 0.24 | 0.12 | 0.17 | 2.19 | 0.36 | 0.22 | 0.63 | 0.47 | 0.20 | 0.19 |
| | BDE-100 | 0.75 | 0.27 | 0.33 | 0.18 | 0.12 | 0.71 | 0.24 | 0.12 | 0.12 | 0.51 | 0.45 | 0.10 |
| | BDE-153 | 3.63 | 1.63 | 1.83 | 1.16 | 1.21 | 1.26 | 1.52 | 1.26 | 2.29 | 2.11 | 2.18 | 1.23 |
| | BDE-154 | 0.07 | 0.21 | 0.06 | 0.07 | 0.26 | 0.06 | 0.11 | 0.35 | 0.31 | 0.48 | 0.16 | 0.09 |
| | BDE-183 | 7.18 | 2.45 | 3.58 | 2.09 | 2.26 | 2.16 | 3.04 | 2.47 | 4.44 | 3.68 | 3.89 | 2.04 |
| | BDE-209 | 2.53 | 3.71 | 2.75 | 1.36 | 1.96 | 1.57 | 4.62 | 2.11 | 3.97 | 1.96 | 3.10 | 1.56 |
| HBCDs | α-HBCD | 4.33 | 12.15 | 7.16 | 6.97 | 16.97 | 9.68 | 10.37 | 11.38 | 70.14 | 21.13 | 10.74 | 9.89 |
| | β-HBCD | 0.32 | 1.01 | 0.63 | 1.05 | 1.16 | 2.83 | 2.26 | 0.81 | 13.49 | 3.27 | 0.54 | 1.18 |
| | γ-HBCD | 1.38 | 2.74 | 3.06 | 1.55 | 1.97 | 16.17 | 2.14 | 1.21 | 4.25 | 4.51 | 1.40 | 1.86 |

2.1 不同淡水鱼类中 PBDEs 分布特征

鱼类样本中 PBDEs 各单体的质量分数(脂重)见表 2。由表 2 可见,所有单体在 36 个样本中均有检出,表明 PBDEs 在 4 个城市的淡水鱼类中普遍存在。PBDEs 各单体的质量分数排序为: BDE-183 > BDE-209 > BDE-153 > BDE-47 > BDE-99 > BDE-28 > BDE-100 > BDE-154。PBDEs 的平均质量分数为 9.73 ng/g(脂重),这一结果低于台州电子垃圾回收地区下游鱼体内的 PBDEs 质量分数(14 ng/g,脂重)^[32]以及中国南部高度工业化地区鱼体内的 PBDEs 质量分数(92 ~ 100 ng/g,脂重)^[33],但高于上海市菜市场太湖鱼体内的 PBDEs 质量分数(3.4 ng/g,脂重)^[34],表明辽河流域附近的工厂对当地水产品造成了一定的污染,鱼体内 PBDEs 一方面可能通过鳃呼吸进入体内,另一方面则可能通过食用被 PBDEs 污染的食物富集于体内^[35]。

BDE-28 质量分数在抚顺和沈阳、抚顺和鞍山间存在显著差异($P < 0.05$); BDE-154 质量分数在盘锦和其他 3 个城市间均存在显著差异($P < 0.05$); BDE-209 质量分数在鞍山和沈阳、鞍山和盘锦间存在显著差异($P < 0.05$)。鲫鱼体内的 BDE-100 和 BDE-153 质量分数均在盘锦和沈阳、盘锦和鞍山间存在显著差异($P < 0.05$); BDE-154 质量分数在盘锦和鞍山间存在显著差异($P < 0.05$)。鲤鱼体内的 BDE-154 质量分数在鞍山和其他 3 个城市间均存在显著差异($P < 0.05$); BDE-209 质量分数在鞍山和沈阳、鞍山和盘锦间存在显著差异($P < 0.05$) (表 1)。PBDEs 在不同城市淡水鱼中的分布特征见图 1。由图 1 可见,3 种鱼体内的 PBDEs 在 4 个城市中的质量分数分布无显著差异($P > 0.05$)。PBDEs 各单体在城市间的显著差异表明,各个城市的工厂排放的污染物种类不同,但污染物的总排放量水平相当。

表 2 辽宁省典型城市不同种类淡水鱼中 PBDEs 各单体的质量分数 ng/g

| 单体 | 平均值 | 标准偏差 | 最小值 | 最大值 |
|---------|------|------|------|-------|
| BDE-28 | 0.37 | 0.20 | 0.13 | 1.05 |
| BDE-47 | 0.76 | 0.58 | 0.39 | 3.46 |
| BDE-99 | 0.44 | 0.94 | 0.08 | 5.76 |
| BDE-100 | 0.32 | 0.40 | 0.06 | 1.77 |
| BDE-153 | 1.78 | 1.26 | 0.84 | 8.33 |
| BDE-154 | 0.18 | 0.15 | 0.01 | 0.57 |
| BDE-183 | 3.27 | 2.67 | 1.59 | 17.07 |
| BDE-209 | 2.60 | 1.53 | 1.01 | 5.77 |

从城市分布上来看,不同城市鱼类样本中 PBDEs 各单体质量分数存在差异。草鱼体内的

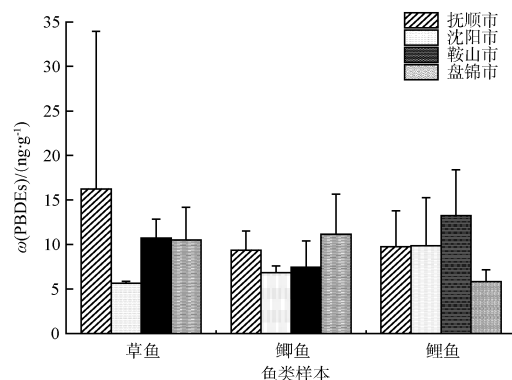


图 1 PBDEs 在不同城市淡水鱼中的分布特征

从鱼类分布上来看,同一城市的不同鱼类中

PBDEs 各单体质量分数存在差异。抚顺市的 3 种鱼类中, BDE-28 质量分数在 3 种鱼类之间存在显著差异 ($P < 0.05$); BDE-154 质量分数在草鱼和鲫鱼、鲫鱼和鲤鱼之间存在显著差异 ($P < 0.05$)。沈阳市的 3 种鱼类中, BDE-154 质量分数在草鱼和鲫鱼、鲫鱼和鲤鱼之间存在显著差异 ($P < 0.05$)。鞍山市的 3 种鱼类中, BDE-154 质量分数在草鱼和鲫鱼之间存在显著差异 ($P < 0.05$)。盘锦市的 3 种鱼类中, BDE-28 质量分数在草鱼和鲤鱼之间存在显著差异 ($P < 0.05$); BDE-47 质量分数在鲤鱼和草鱼、鲤鱼和鲫鱼之间存在显著差异 ($P < 0.05$); BDE-99 和 BDE-154 质量分数均在草鱼和鲫鱼、草鱼和鲤鱼之间存在显著差异 ($P < 0.05$) (表 1)。PBDEs 在不同种类淡水鱼中的分布特征见图 2。由图 2 可见, 不同鱼类对于 PBDEs 各单体的富集能力是不同的。

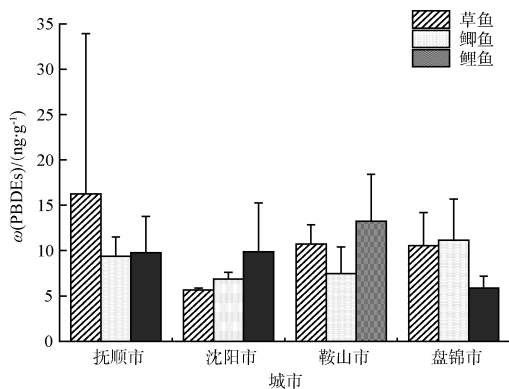


图 2 PBDEs 在不同种类淡水鱼中的分布特征

辽宁省典型城市不同种类淡水鱼中 PBDEs 占比特征见图 3。由图 3 可见, 8 种 PBDEs 单体在所有鱼类样本中均有检出, 8 种单体的总占比排序为: BDE-183 > BDE-209 > BDE-153 > BDE-47 > BDE-99 > BDE-28 > BDE-100 > BDE-154。其中占比最高的 3 个单体为 BDE-183、BDE-209 和 BDE-153, 分别占 PBDEs 的 26.8% ~ 40%, 17% ~ 44% 和 14% ~ 22%; 占比最低的单体为 BDE-154 和 BDE-100, 分别占 PBDEs 的 0.7% ~ 5% 和 0.9% ~ 5.46%。4 个城市 3 种鱼类中的 PBDEs 都以 BDE-183、BDE-209 和 BDE-153 为主要成分。

2.2 不同淡水鱼类中 HBCDs 的分布特征

鱼类中 HBCDs 各单体的质量分数见表 3 (脂重)。由表 3 可见, 所有单体在 36 个鱼类样本中均

有检出, 表明 HBCDs 在 4 个城市的 3 种市售鱼类中普遍存在。HBCDs 各单体的质量分数排序为: α -HBCD > γ -HBCD > β -HBCD。HBCDs 的平均质量分数为 21.81 ng/g (脂重)。

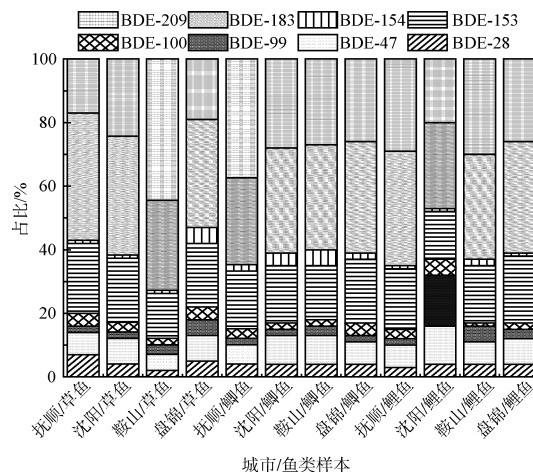


图 3 辽宁省典型城市不同种类淡水鱼中 PBDEs 占比特征

表 3 辽宁省典型城市不同种类淡水鱼中 HBCDs 各单体的质量分数 ng/g

| 单体 | 平均值 | 标准偏差 | 最小值 | 最大值 |
|----------------|-------|-------|------|--------|
| α -HBCD | 15.91 | 27.43 | 3.08 | 172.22 |
| β -HBCD | 2.38 | 5.74 | 0.25 | 35.10 |
| γ -HBCD | 3.52 | 6.26 | 0.61 | 38.50 |

从城市分布上来看, 不同城市鱼类样本中 HBCDs 各单体质量分数存在差异。草鱼体内的 α -HBCD 质量分数在抚顺和鞍山、盘锦和其他 3 个城市间均存在显著差异 ($P < 0.05$); β -HBCD 质量分数在抚顺和鞍山、抚顺和盘锦、沈阳和盘锦间存在显著差异 ($P < 0.05$); γ -HBCD 质量分数在盘锦和其他 3 个城市间均存在显著差异 ($P < 0.05$)。鲫鱼和鲤鱼体内的 α -HBCD、 γ -HBCD、 β -HBCD 质量分数在 4 个城市间均无显著差异 ($P > 0.05$) (表 1)。HBCDs 在不同城市淡水鱼中的分布特征见图 4。由图 4 可见, 草鱼体内的 HBCDs 质量分数在抚顺和鞍山、盘锦和其他 3 个城市间均存在显著差异 ($P < 0.05$); 鲫鱼和鲤鱼体内的 HBCDs 在 4 个城市中的质量分数分布均无显著差异 ($P > 0.05$)。HBCDs 各单体在城市间的显著差异表明, 各个城市的工厂排放的污染物不同, 鞍山市的总排放量最高。

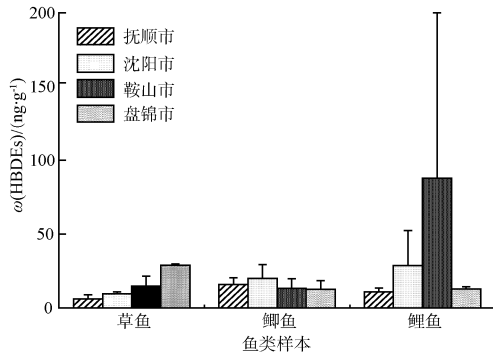


图 4 HBCDs 在不同城市淡水鱼中的分布特征

从鱼类分布来看,同一城市的不同鱼类中 HBCDs 各单体质量分数存在差异。抚顺市的 3 种鱼类中,α-HBCD 和 β-HBCD 质量分数在草鱼和鲫鱼间存在显著差异 ($P < 0.05$); γ-HBCD 质量分数在 3 种鱼类间均无显著差异 ($P > 0.05$)。沈阳市的 3 种鱼类中,α-HBCD 质量分数在草鱼和鲫鱼间存在显著差异 ($P < 0.05$); β-HBCD 和 γ-HBCD 质量分数在 3 种鱼类间均无显著差异 ($P > 0.05$)。鞍山市 HBCDs 各单体质量分数在 3 种鱼类间均无显著差异 ($P > 0.05$)。盘锦市的 3 种鱼类中,α-HBCD 和 γ-HBCD 质量分数在草鱼和鲫鱼、草鱼和鲤鱼间存在显著差异 ($P < 0.05$); β-HBCD 质量分数在草鱼和鲫鱼、草鱼和鲤鱼、鲫鱼和鲤鱼间均存在显著差异 ($P < 0.05$) (表 1)。HBCDs 在不同种类淡水鱼中的分布特征见图 5。由图 5 可见,不同鱼类对于 HBCDs 各单体的富集能力是不同的,总体来说,鲤鱼的富集能力高于草鱼和鲫鱼。

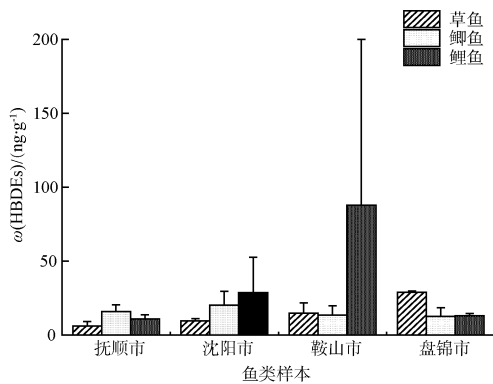


图 5 HBCDs 在不同种类淡水鱼中的分布特征

辽宁省典型城市不同种类淡水鱼中 HBCDs 占比特征见图 6。由图 6 可见,3 种 HBCDs 单体在所有鱼类样本中均有检出,3 种单体的总占比排序

为:α-HBCD > γ-HBCD > β-HBCD。其中占比最高的单体为 α-HBCD,占 HBCDs 的 45.15% ~ 84.71%,其次为 γ-HBCD,占 HBCDs 的 5.92% ~ 45.2%,占比最低的单体为 β-HBCD,占 HBCDs 的 4.42% ~ 14.5%。4 个城市 3 种鱼类中的 HBCDs 都以 α-HBCD 为主要成分。其他研究者也得到了类似的结论^[1, 36],原因是 α-HBCD 在生物体内的代谢速度最慢,而且 γ-HBCD 可能会转化为 α-HBCD,因此 α-HBCD 在鱼体内的富集能力大于其他 2 种单体^[37]。

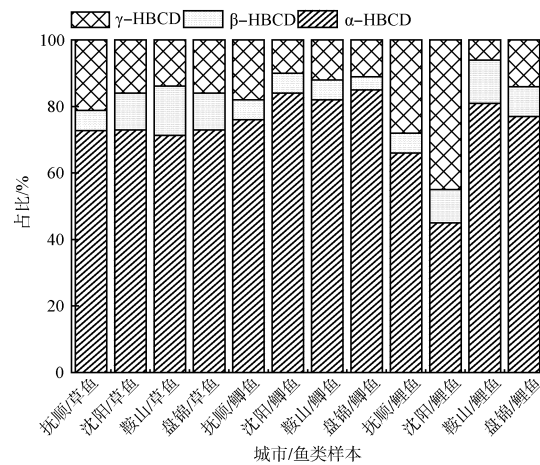


图 6 辽宁省典型城市不同种类淡水鱼中 HBCDs 占比特征

2.3 PBDEs 和 HBCDs 健康风险评估

辽宁省典型城市不同种类淡水鱼中 PBDEs 和 HBCDs 的膳食暴露量 (EDI) 见表 4。

表 4 辽宁省典型城市不同种类淡水鱼中 PBDEs 和 HBCDs 的膳食暴露量 (EDI) mg/(kg·d)

| 城市 | EDI | PBDEs | HBCDs |
|----|-----|-------|--------|
| 抚顺 | 平均值 | 9.82 | 9.09 |
| | 最大值 | 30.54 | 16.80 |
| | 最小值 | 4.90 | 3.49 |
| 沈阳 | 平均值 | 6.21 | 16.19 |
| | 最大值 | 13.39 | 46.83 |
| | 最小值 | 4.58 | 6.61 |
| 鞍山 | 平均值 | 8.72 | 32.20 |
| | 最大值 | 14.86 | 180.71 |
| | 最小值 | 4.39 | 5.31 |
| 盘锦 | 平均值 | 7.64 | 15.13 |
| | 最大值 | 13.47 | 24.71 |
| | 最小值 | 4.09 | 5.01 |

由表 4 可见, PBDEs 各单体的 EDI 排序为:

BDE-183 > BDE-209 > BDE-153 > BDE-47 > BDE-99 > BDE-28 > BDE-100 > BDE-154, 其中 BDE-183 的 EDI 为 2.72 mg/(kg · d), BDE-154 的 EDI 为 0.15 mg/(kg · d)。各城市 PBDEs 的 EDI 排序为: 抚顺市 > 鞍山市 > 盘锦市 > 沈阳市。

HBCDs 各单体的 EDI 排序为: α -HBCD > γ -HBCD > β -HBCD, 其 EDI 分别为 13.24, 2.93 和 1.98 mg/(kg · d)。各城市 HBCDs 的 EDI 排序为: 鞍山市 > 沈阳市 > 盘锦市 > 抚顺市。

辽宁省典型城市不同种类淡水鱼中 PBDEs 和 HBCDs 的 HI 值见图 7。由图 7 可见, 抚顺市、沈阳市、鞍山市、盘锦市的草鱼、鲫鱼、鲤鱼中 PBDEs 的 HI 值分别为 0.062, 0.03, 0.034, 0.021, 0.025, 0.053, 0.033, 0.027, 0.046, 0.042, 0.039, 0.021, 其中抚顺市草鱼体内 PBDEs 的 HI 值最高。抚顺市、沈阳市、鞍山市、盘锦市的草鱼、鲫鱼、鲤鱼中 HBCDs 的 HI 值分别为 0.025, 0.066, 0.045, 0.04, 0.084, 0.119, 0.061, 0.056, 0.366, 0.120, 0.053, 0.054, 其中鞍山市鲤鱼体内 HBCDs 的 HI 值最高。抚顺市、沈阳市、鞍山市、盘锦市 4 个城市 PBDEs 的 HI 值分别为 0.126, 0.099, 0.106, 0.103; HBCDs 的 HI 值分别为 0.136, 0.243, 0.483, 0.227, 各单体的 HI 值均 < 1, 表明这 4 个城市居民食用的淡水鱼中 PBDEs 和 HBCDs 的非致癌风险均较小或可以忽略。

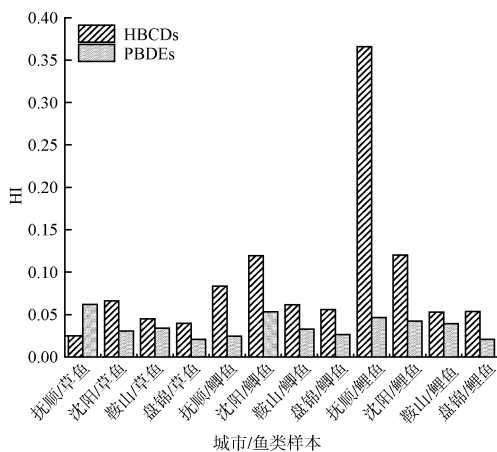


图 7 辽宁省典型城市淡水鱼中 PBDEs 和 HBCDs 的 HI 值

3 结论

(1) 辽宁省典型城市淡水鱼中的 PBDEs 质量分数为 4.91 ~ 36.69 ng/g(脂重), 均值为 9.73 ng/g

(脂重), 质量分数最高的城市为抚顺市, 质量分数最高的鱼类是草鱼。HBCDs 质量分数为 4.19 ~ 217.1 ng/g(脂重), 均值为 21.81 ng/g(脂重), 质量分数最高的城市为鞍山市, 质量分数最高的鱼类是鲤鱼。

(2) 辽宁省典型城市淡水鱼体内 PBDEs 中的 BDE-183 和 BDE-209 单体的蓄积量最高, HBCDs 中 α -HBCD 单体的蓄积量最高。

(3) 抚顺市草鱼体内 PBDEs 的 HI 值最高, 为 0.062; 鞍山市鲤鱼体内 HBCDs 的 HI 值最高, 为 0.366。辽河流域水产品中 PBDEs 和 HBCDs 的非致癌风险均较小或可以忽略, 但是由于 PBDEs 和 HBCDs 能够通过食物链传递, 具有生物放大的效应, 因此, 辽宁省淡水鱼类体内 PBDEs 和 HBCDs 的积累应引起有关部门重视。

[参考文献]

- [1] 王翼飞, 黄默容, 张淑华, 等. 北京市市售动物源性食品中十溴联苯醚和六溴环十二烷污染水平分析[J]. 食品安全质量检测学报, 2014, 5(2): 485 - 491.
- [2] LIU X, LI G, LIU Z, et al. Water pollution characteristics and assessment of lower reaches in Haihe River Basin [J]. Procedia Environmental Sciences, 2010, 2(6): 199 - 206.
- [3] 田奇昌, 唐洪波, 夏丹, 等. 长江中游沉积物中多溴联苯醚的污染特征及风险评价[J]. 环境科学, 2015, 36(12): 4479 - 4485.
- [4] YU Z, CHEN L, MAI B, et al. Diastereoisomer- and enantiomer-specific profiles of hexabromocyclododecane in the atmosphere of an urban city in South China [J]. Environmental Science & Technology, 2008, 42(11): 3996 - 4001.
- [5] ZHANG Y, LU Y, PEI W, et al. Transport of Hexabromocyclododecane (HBCD) into the soil, water and sediment from a large producer in China [J]. Science of The Total Environment, 2017, 94: 610 - 611.
- [6] 钱卓真, 汤水粉, 位绍红. 水产品中六溴环十二烷检测技术及污染水平研究进展[J]. 渔业研究, 2020, 42(6): 642 - 650.
- [7] GYOJIN C, IN-SEOK L, JEONG-EUN O, et al. Species and habitat-dependent accumulation and biomagnification of brominated flame retardants and PBDE metabolites [J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 371: 175 - 182.
- [8] 吴玉丽, 肖羽堂, 王冠平, 等. 多溴联苯醚、六溴环十二烷和四溴双酚 A 在环境中污染现状的研究进展 [J]. 环境化学, 2021, 40(2): 384 - 403.
- [9] SELLSTR M U, BIGNERT A, KIERKEGAARD A, et al. Temporal trend studies on tetra- and pentabrominated diphenyl ethers and hexabromocyclododecane in guillemot egg from the Baltic Sea [J]. Environmental Science & Technology, 2003, 37(24): 5496 - 5501.
- [10] GERECKE A C, LAW R J, VOORSPOELS S, et al. Hexabromo-

- cyclododecanes (HBCDs) in the environment and humans: a review[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(12): 3679–3688.
- [11] DAVIS J W, GONSIOR S J, DAN A M, et al. Biodegradation and product identification of [14 C] hexabromocyclododecane in wastewater sludge and freshwater aquatic sediment[J]. *Environmental Science and Technology*, 2006, 40(17): 5395–5401.
- [12] TORNKVIST A, GLYNN A, AUNE M, et al. PCDD/F, PCB, PBDE, HBCD and chlorinated pesticides in a Swedish market basket from 2005-levels and dietary intake estimations [J]. *Chemosphere*, 2011, 83(2): 193–199.
- [13] SINDIKU O, BABAYEMI J O, OSIBANJO O, et al. Polybrominated diphenyl ethers listed as Stockholm Convention POPs, other brominated flame retardants and heavy metals in e-waste polymers in Nigeria [J]. *Environmental Science & Pollution Research*, 2015, 22(19): 14489–14501.
- [14] CHOU T H, OU M H, WU T Y, et al. Temporal and spatial surveys of polybromodiphenyl ethers (PBDEs) contamination of soil near a factory using PBDEs in Northern Taiwan [J]. *Chemosphere*, 2019, 236: 124117.
- [15] COSTA L G, LAAT R D, TAGLIAFERRI S, et al. A mechanistic view of polybrominated diphenyl ether (PBDE) developmental neurotoxicity[J]. *Toxicology Letters*, 2014, 230(2): 282–294.
- [16] 向鑫鑫, 鲁垠涛, 阮起扬, 等. 中国东北沈抚地区土壤中 PBDEs 的残留、来源及风险评价[J]. *环境科学*, 2019, 41(1): 9.
- [17] 邵姗姗, 李艳红, 刘畅, 等. “十二五”期间辽河流域土地利用及生境维持功能分析[J]. *环境保护与循环经济*, 2016, 36(9): 62–64.
- [18] 王泰, 黄俊, 胡洪营, 等. 海河与渤海湾沉积物中 PCBs 和 OCPs 污染特征分析[C]//持久性有机污染物论坛暨持久性有机污染物全国学术研讨会论文集, 2007.
- [19] YU Y J, LIN B G, CHEN X C, et al. Polybrominated diphenyl ethers in human serum, semen and indoor dust: Effects on hormones balance and semen quality[J]. *Science of The Total Environment*, 2019, 671: 1017–1025.
- [20] YU Y J, LIU L, CHEN X C, et al. Brominated flame retardants and heavy metals in common aquatic products from the Pearl River Delta, South China: Bioaccessibility assessment and human health implications [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 403: 124036.
- [21] PIERSANTI A T T, BASTARI E, LESTINGI C, et al. Polybrominated diphenyl ethers in mussels (*Mytilus galloprovincialis*) collected from Central Adriatic Sea-Science Direct[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2015, 101(1): 417–421.
- [22] TAVOLONI T, STRAMENGA A, STECCONI T, et al. Single sample preparation for brominated flame retardants in fish and shellfish with dual detection; GC-MS/MS (PBDEs) and LC-MS/MS (HBCDs) [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2020, 412(2): 397–411.
- [23] 于紫玲, 左优, 马瑞雪, 等. QuEChERS/超高效液相色谱-串联质谱法同时测定水产品中四溴双酚 A 与六溴环十二烷[J]. *分析测试学报*, 2019, 38(3): 301–306.
- [24] US EPA ORD NCEA Integrated Risk Information System (IRIS). 2, 2', 3, 3', 4, 4', 5, 5', 6, 6'-Decabromodiphenyl ether (BDE-209): CASRN 1163–19–5[S]. 2008.
- [25] 李绥晶, 李欣, 李辉, 等. 辽宁省城乡居民膳食营养与健康状况调查[J]. *中国公共卫生*, 2005, 21(11): 1308–1309.
- [26] 李欣, 李绥晶, 栾德春, 等. 1989—2006年辽宁省成年居民体质指数分布及变化趋势[J]. *中国慢性病预防与控制*, 2009, 17(5): 459–463.
- [27] 张倩. 广州市居民食用水产品中 PBDEs 和 HBCDs 的富集特征和暴露风险评估[D]. 兰州: 西北师范大学, 2020.
- [28] CHOURASIYA S, KHILLARE P S, JYETHI D S. Health risk assessment of organochlorine pesticide exposure through dietary intake of vegetables grown in the periurban sites of Delhi, India [J]. *Environmental Science & Pollution Research*, 2015, 22(8): 5793–5806.
- [29] 刘芸, 于维森, 吕晓静, 等. 青岛市市售贝类中多环芳烃与多氯联苯的含量水平、组成特征及居民健康影响风险评估[J]. *现代预防医学*, 2018, 45(23): 51–54.
- [30] SAMEEH A M, MOHAMED H B, ASEM A K, et al. Evaluation of some pollutant levels in conventionally and organically farmed potato tubers and their risks to human health [J]. *Food and Chemical Toxicology*, 2009, 47(3): 615–624.
- [31] CHOURASIYA S, KHILLARE P S, JYETHI D S. Health risk assessment of organochlorine pesticide exposure through dietary intake of vegetables grown in the periurban sites of Delhi, India [J]. *Environmental Science & Pollution Research*, 2015, 22(8): 5793–5806.
- [32] XU J, GAO Z, XIAN Q, et al. Levels and distribution of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in the freshwater environment surrounding a PBDE manufacturing plant in China [J]. *Environmental Pollution*, 2009, 157(6): 1911–1916.
- [33] HE M J, LUO X J, CHEN M Y, et al. Bioaccumulation of polybrominated diphenyl ethers and decabromodiphenyl ethane in fish from a river system in a highly industrialized area, South China [J]. *Science of The Total Environment*, 2012, 419: 109–115.
- [34] QIU Y, STRID A, BIGNERT A, et al. Chlorinated and brominated organic contaminants in fish from Shanghai markets: a case study of human exposure [J]. *Chemosphere*, 2012, 89(4): 458–466.
- [35] 王俊霞, 王春艳, 刘莉莉, 等. 多溴联苯醚在市场鲫鱼体内分布和食鱼暴露量[J]. *环境科学*, 2014(8): 3175–3182.
- [36] STEFAN P J, JACOB D B. Brominated flame retardants in fish and shellfish – levels and contribution of fish consumption to dietary exposure of Dutch citizens to HBCD [J]. *Molecular Nutrition & Food Research*, 2008, 52(2): 194–203.
- [37] ZEGERS B N, METS A, BOMMEL R V, et al. Levels of hexabromocyclododecane in harbor porpoises and common dolphins from western European seas, with evidence for stereoisomer-specific biotransformation by cytochrome p450 [J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(7): 2095–2100.