

东江野生鱼中多溴联苯醚的污染特征

詹蔚^{1,2}, 陈来国², 范瑞芳³, 黄玉妹², 唐才明²

(1.华南师范大学化学与环境学院, 广州 510006; 2.环境保护部华南环境科学研究所城市生态环境研究中心, 广州 510655; 3.华南师范大学生命科学学院, 广州 510631)

摘要: 为了解东江多溴联苯醚(Polybrominated diphenyl ethers, PBDEs)污染的环境风险, 采集东江南支流东莞河段7种野生鱼(花鲈、罗非鱼、黄唇鱼、大眼华鳊、鲮、大鳞鲃和棘头梅童鱼)并研究了其PBDEs污染特征。采用气相色谱-质谱联用仪分析10种PBDEs的结果表明, Σ_{10} PBDEs(BDE28, 47, 66, 100, 99, 85, 154, 153, 138, 183)的含量范围为21~363 ng·g⁻¹.lip(脂肪归一化浓度)。浓度最高的为杂食性的大鳞鲃, 均值为96 ng·g⁻¹.lip, 范围为56~168 ng·g⁻¹.lip; 浓度最低的为肉食性的黄唇鱼, 均值为41 ng·g⁻¹.lip, 范围为25~58 ng·g⁻¹.lip。总体来说, 鱼肌肉中 Σ_{10} PBDEs含量在国内处于较高水平, 在国外处于中端水平。所有样品中, BDE47相对含量最高, 占 Σ_{10} PBDEs的比例为41%~77%。不同鱼类肌肉中 Σ_{10} PBDEs、BDE47和BDE100与鱼重、鱼长和脂肪含量之间相关性不同, 只有大鳞鲃与大眼华鳊肌肉中的PBDEs与鱼重、鱼长和脂肪含量之间有明显相关性。

关键词: 东江; 野生鱼; 多溴联苯醚

中图分类号: X835 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2013)07-1309-06 doi:10.11654/jaes.2013.07.004

Polluted Characteristic of Polybrominated Diphenyl Ethers in Wild Fish Muscle from Dongjiang River

ZHAN Wei^{1,2}, CHEN Lai-guo², FAN Rui-fang³, HUANG Yu-mei², TANG Cai-ming²

(1.College of Chemical and Environment Science, South China Normal University, Guangzhou 510006, China; 2.Research Center of Urban Environment, South China Institute of Environmental Science, Ministry of Environmental Protection, Guangzhou 510655, China; 3.College of Life Science, South China Normal University, Guangzhou 510631, China)

Abstract: To investigate the environmental risks and the present pollution information of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in wild fish from Dongjiang River, we collected seven kinds of fish, i.e., *Lateolabrax japonicus*, *Tilapia*, *Bahaba here*, *Sinnibrama macrops*, *Liza haematocheila*, *Liza macrolepis*, *Collichthys lucidus* in a south branch of this river for the analysis of PBDEs. The analysis of PBDE congeners were conducted with gas chromatography negative chemical ionization mass spectrometry (GC-NCI-MS). The results showed the concentrations of Σ_{10} PBDEs (BDE28, 47, 66, 100, 99, 85, 154, 153, 138, 183) were 21~363 ng·g⁻¹.lip (lipid-normalized concentration). The highest concentration was observed in *Liza macrolepis*, falling into a range of 56~168 ng·g⁻¹.lip and with an average value of 96 ng·g⁻¹.lip. The lowest concentration found in *Bahaba here* was ranged from 25 to 58 ng·g⁻¹.lip, with the average value of 41 ng·g⁻¹.lip. BDE47 was the dominant congener in all biota samples, with a contribution to Σ_{10} PBDEs ranging from 41% to 77%. The correlations between the concentration of Σ_{10} PBDEs, BDE47 and BDE100 in fish muscle and weight, length along with lipid content are various in different kinds of fish. And only in the muscular tissue of *Liza macrolepis* *Sinnibrama macrops*, can the significant correlations be observed.

Keywords: Dongjiang; wild fish; polybrominated diphenyl ethers

多溴联苯醚(Polybrominated diphenyl ethers, PBDEs)作为一种添加型阻燃剂, 被广泛应用于塑料制品、纺织品、电路板和建筑材料等领域。PBDEs在环

境中普遍存在, 可损害神经系统, 引起内分泌、甲状腺失常等疾病, 长期摄入会对人类, 尤其是对孕妇、胎儿和婴儿^[1]造成潜在危害, 目前国内外已有较多文献报道PBDEs在生物体内的浓度分布、同系物组成等^[2-4], 但主要是针对市售或野生海洋贝类、鱼类、哺乳动物和海鸟等水生生物, 对于PBDEs污染较重河流干流野生鱼类的报道较少。

珠三角地区是世界级的电子信息产品制造和装

收稿日期: 2012-12-25

基金项目: 国家环保公益项目(201009026)

作者简介: 詹蔚(1987—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为环境生物中的POPs污染。E-mail: 763352573@qq.com

*通信作者: 陈来国 E-mail: chenlaiguo@scies.org

配基地,东江流经惠州、东莞、广州等珠三角主要城市,是这些城市的主要饮用水源。PBDEs在生产、使用和回收过程中都会释放到环境中,已有的研究表明东江东莞河段沉积物中PBDEs含量较高且明显高于珠三角其他河流(珠江、西江)^[5-7]。除在珠江入海口处进行过相关野生鱼类PBDE研究外^[8],对东江干流野生鱼类研究还未见报道。研究东江干流野生鱼PBDEs的污染特征,可反映东江PBDEs的污染水平,为评估其环境风险提供基础数据。

1 材料与方法

1.1 样品采集与前处理

2011年10月至12月,在东莞市沙田镇东江南支流河段(图1),撒网采集鱼样,样品冲洗干净分类后,用铝箔包起装于密实袋中,加冰冷藏运回实验室,于-20℃冷冻保存至分析。共采集7种样品:罗非鱼(*Tilapia*)、花鲈(*Lateolabrax japonicus*)、大眼华鲮(*Sinibrama macrops*)、鲮(*Liza haematocheila*)、大鳞鲮(*Liza macrolepis*)、黄唇鱼(*Bahaba Herre*)、棘头梅童

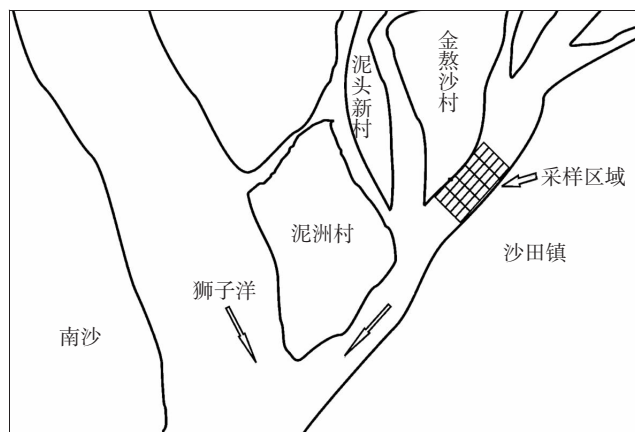


图1 采样区域

Figure 1 Location of the sampling sites

鱼(*Collichthys lucidus*),样品信息列于表1中。

正己烷和二氯甲烷(Honeywell, USA)、丙酮(J. T. Baker, USA)、异辛烷(Merck, Germany)均为色谱纯。硅胶(100~200目,青岛)、中性氧化铝(100~200目,上海)和无水硫酸钠(天津)均为分析纯,使用前用甲醇、二氯甲烷分别抽提48 h和24 h,通风橱中干燥后置于干燥器中保存。

鱼样加冰运回实验室后称量体重和体长,解剖取背部肌肉约20 g,冷冻干燥并研磨,加入回收率指示物,用200 mL二氯甲烷索氏抽提48 h,提取液浓缩后定容至10 mL,取其中1 mL用重量法测定脂肪含量,其余9 mL氮吹到1 mL,用凝胶渗透色谱柱(GPC,其装填方法见文献[9])去除样品中的脂肪,然后浓缩至2 mL。将此浓缩液用多段硅胶氧化铝柱净化,用30 mL正己烷和二氯甲烷混合溶剂(V:V为1:1)淋洗,收集之并再次浓缩到1 mL。最后,用柔和氮气将样品分别定容到50 μ L,加入内标待上机分析。多段硅胶氧化铝柱装填方法:采用正己烷湿法装柱,柱内径为1 cm,长度为20 cm,由下而上分别为2 cm无水硫酸钠,3 cm氧化铝,3 cm中性硅胶,3 cm酸性硅胶,2 cm无水硫酸钠。

1.2 样品分析与质量控制

PBDEs标样包括混合标样(BDE28、47、66、85、99、100、138、153、154)和单化合物标样BDE183(AccuStandards, USA),内标和回收率指示物分别为¹³C-PCB208和¹³C-PCB14I(Cambridge Isotope Laboratories, USA)。

使用6890GC/5975MS气相色谱-质谱联用仪(美国Agilent公司),负化学离子源(NCI)和选择离子监测(SIM)模式,色谱柱使用DB-5MS(30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 μ m, J&W Scientific)。升温程序为:110℃(1 min)8℃ $\cdot$ min⁻¹→180℃(1 min)2℃ $\cdot$ min⁻¹→240℃(5 min)2

表1 鱼样品信息

Table 1 Fish samples information

种类	数量	全长/cm	重量/g	脂肪含量范围(均值)/%	食性	习性
罗非鱼	30	16~27	81~460	0.1~1.2(0.5)	杂食性,以植物为主,摄食量大	栖息于海水或淡水下层
大眼华鲮	25	12~28	17~337	0.2~2.1(0.8)	杂食性,主食水生植物,兼食少量浮游动物	栖息于水流缓慢的深潭附近,在中下水层成群活动
大鳞鲮	16	17~37	50~525	0.7~2.2(1.4)	杂食性,以藻类及碎屑为主	栖息在沙泥底质河口,幼鱼喜浅滩区
鲮	25	14~19	33~82	0.3~3.3(1.3)	杂食性,以浮游生物为主,兼食植物碎片	栖息于沿海及江河口咸淡水中
花鲈	19	23~36	154~473	0.2~0.8(0.5)	肉食性,以小鱼、虾类为食	近岸浅海中下层鱼类
黄唇鱼	5	15~23	27~130	6.3~14.4(9.3)	肉食性,以小鱼、虾类为食	近海暖温性底层鱼类
棘头梅童鱼	23	12~15	19~29	0.8~2.3(1.5)	肉食性,以小鱼、虾类为食	暖温性中下层鱼类

$^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}\rightarrow 280^{\circ}\text{C} 10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}\rightarrow 300^{\circ}\text{C}(5\text{ min})$ 。载气为氦气,反应气为甲烷,柱流速为 $1.0\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,离子源温度为 200°C ,界面温度 280°C ,进样口温度 250°C 。 $1\text{ }\mu\text{L}$ 无分流进样。扫描离子为 $m/z=79,81$;回收率指示物 $^{13}\text{C}\text{-PCBI4I}$ 为 $m/z=372,374$ 。

每个分析样品中均添加回收率指示物标样控制整个流程的回收率。每一批(20个)样品进行如下质量控制分析:方法空白、加标空白、基质加标、基质加标平行和样品平行。回收率指示物 $^{13}\text{C}\text{-PCBI4I}$ 的回收率为 $60\%\sim 107\%$,方法空白中未检测到目标物,空白加标和基质加标中 10 种 PBDEs(BDE28、47、66、100、99、85、154、153、138、183) 的平均回收率为 $78\%\sim 149\%$,平行样其相对标准偏差小于 15% 。所有样品浓度均没有经过回收率校正。以 20 g 湿鱼样且定容为 $50\text{ }\mu\text{L}$ 计,PBDEs 的方法检测限为 $12.5\sim 125\text{ pg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

1.3 数据处理与分析

鱼肌肉 PBDEs 含量用脂肪转化含量表示,计算公式如下:

$$W = \frac{C \times 50 \mu\text{L}}{M}$$

式中: W 为脂肪转化含量,单位为 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{lip}$ (脂肪归一化浓度); C 为 $1\text{ }\mu\text{L}$ 中检测到的 PBDEs 浓度,单位为 $\text{ng}\cdot\mu\text{L}^{-1}$; $50\text{ }\mu\text{L}$ 为试样定容体积; M 为试样的脂肪含量,单位为 g 。

数据统计分析采用 SPSS13.0 软件。对数据进行相关性分析时,当 $P<0.05$ 时认为相关性具有统计意义。所测数据若符合正态分布时平均值取其算术平均值,若符合对数正态分布时则用几何平均值,如都不符合则取中位值。

2 结果与讨论

2.1 鱼肌肉中 PBDEs 含量

对 107 个样品中 10 种 PBDEs 进行了分析,其中 BDE28、47、66、100、85、154、153 在所有样品中均有检出,BDE99 只在一个鱼样中未检出。BDE138、183 在样品中的检出率分别为 24% 和 34% 。 $\Sigma_{10}\text{PBDEs}$ 的浓度范围为 $21\sim 363\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{lip}$,平均值为 $81\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{lip}$ 。各种鱼类的 $\Sigma_{10}\text{PBDEs}$ 含量见图 2,其中:以大鳞鲛和大眼华鲮含量最高,均值均为 $96\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{lip}$;鲮含量次之,均值为 $89\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{lip}$;罗非鱼和花鲈均值分别为 $78\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{lip}$ 和 $75\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{lip}$;棘头梅童鱼含量均值为 $46\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{lip}$;黄唇鱼含量最低为 $41\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{lip}$ 。由此可见,杂食性鱼体内 PBDEs 的含量相对高于肉食性

鱼。在珠江河口地区的研究也表明,底栖的杂食性虾蛄和对虾都有较高含量的 PBDEs^[8]。本研究中肉食性鱼类主要以小鱼小虾为食物,杂食性鱼类摄取沉积物中的底栖生物或有机质,沉积物是进入水中的 PBDEs 的最终归宿,因而底栖生物有可能富集高含量的 PBDEs。上述研究表明,鱼体内 PBDEs 的含量除了受鱼的食性影响外,还与其生活习性和生长环境密切相关,当然不同的吸收和代谢能力也可能是原因之一^[10]。

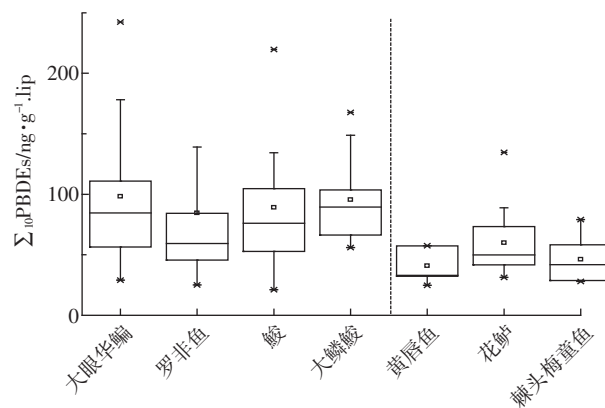


图 2 鱼样品的肌肉组织中 PBDEs 含量

Figure 2 Concentrations of PBDEs in fish muscular tissue

与国内其他地区的鱼类肌肉含量比较(表 2),本研究的野生鱼肌肉中 $\Sigma_{10}\text{PBDEs}$ 均值为 $519\text{ pg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{ww}$ (脂肪转化含量均值为 $81\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{lip}$),高于华南地区市售食用淡水鱼 $\Sigma_{10}\text{PBDEs}$ 含量(均值为 $226\text{ pg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{ww}$)^[9]、深圳湾海域鱼类 $\Sigma_{15}\text{PBDEs}$ 含量($25\sim 109\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{lip}$)^[11] 和大亚湾海域鱼类样品中 $\Sigma_{15}\text{PBDEs}$ 的含量(均值为 $160\text{ pg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{ww}$)^[12],略低于珠江河口几种野生鱼类体内 $\Sigma_{10}\text{PBDEs}$ 含量(为 $89\sim 293\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{lip}$)^[8]。与国外鱼类肌肉含量相比,本研究与比利时^[13]、瑞典^[14]的市场鱼类的含量相近,但要低于美国市场鱼类^[15]和野生鱼类^[16]的 PBDEs 含量(表 2)。BDE47 是水生生物中检出频率和含量最高的 PBDEs 同系物,也可用其作为代表来比较生物体中 PBDEs 污染情况。在本研究中其浓度范围为 $10\sim 278\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{lip}$ (湿重含量为 $90\sim 3455\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{ww}$),平均浓度为 $51\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{lip}$,与珠江河口地区鱼肌肉中的 BDE47 范围相似($17\sim 340\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{lip}$)^[8],要高于乐清湾海域鱼类肌肉中 BDE47 的含量($5\sim 23\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{lip}$)^[17],高于大亚湾海域鱼类肌肉中 BDE47 的含量($100\sim 210\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{ww}$)^[12]。该含量也高于比利时北海地区的鱼类肌肉中 BDE47 的浓度($3\sim 108\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{lip}$)^[13],但远低于美国五大湖的 Lake Superior 中的鱼肌肉中 BDE47 的平均浓度($150\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{lip}$)^[16]。

综上所述,东江野生鱼肌肉组织中 PBDEs 的污染程度高于国内其他河口地区,但要低于美国五大湖中野生鱼的。已有文献报道东江沉积物中 PBDEs 含量明显高于国内外地区,BDE209 最高含量达到 7341 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ [15]。东江主要流经的惠州和东莞地区是中国电子产品制造中心,PBDEs 是电子产品中常用的阻燃剂,这可能是导致东江沉积物中 PBDEs 含量高的原因,水体中的 PBDEs 最终在处于食物链高端的鱼体内富集。北美地区曾经大量使用五溴联苯醚工业品且环境中具有较高含量的低溴联苯醚[16],导致鱼体内高含量的 PBDEs。由此可见,鱼肌肉中 PBDEs 的含量水平很好地体现了 PBDEs 的历史用量和环境中的含量水平。

2.2 鱼肌肉中 PBDEs 的单体分布特征

所有单体中 BDE47 所占比例最高(图 3),其占 $\Sigma_{10}\text{PBDEs}$ 的均值为 62%,范围为 41%~77%。该结果与其他研究报道相近[8-9]。鱼体内 BDE47 单体所占比例明显高于同一地区的沉积物和水,如在珠江入海口的水样中 BDE47 占低溴化合物总量的 29%[18],珠江三角洲和南海北部的沉积物为 28%[19]。而 BDE99 在其他环境介质(沉积物和水)中所占 ΣPBDEs 的比例又明显高于本研究鱼类样品,本研究中 BDE99 仅占 5%,远低于其在沉积物中 38% 的含量[19]。上述现象有两个可能的原因:一是生物体内 BDE99 降解生成 BDE47[20];二是鱼体肠胃对 BDE47 有更高的吸收速率[21]。

PBDEs 单体的比值对于了解其在生物体内的积累机制有重要的意义,有研究表明大气和沉积物样品中,BDE99 与 BDE100 的比值约为 4.0,这与工业品 Bromkal70-5DE 中的比值 5.2 相近[22]。然而,其在东江鱼内比值的均值为 0.5,这与 Borghesi 等[23]的研究结果(0.4)相似,可能是因为 BDE99 在生物体内比

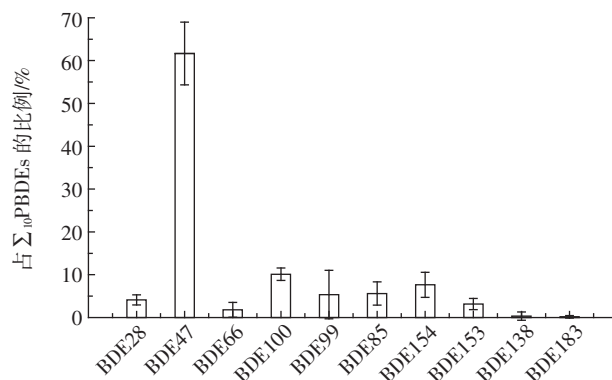


图 3 鱼肌肉组织中 PBDEs 同系物模式

Figure 3 PBDEs congener patterns in fish muscular tissue

BDE100 更容易降解或具有更低的生物有效性[22-23]。

2.3 不同鱼类之间 PBDEs 同族体的分布模式

不同鱼类之间 PBDEs 同族体的分布模式存在一定差异(图 4)。大鳞鲮、罗非鱼、鲮、花鲈体内同族体浓度大小依次为: BDE47>BDE100>BDE154>BDE85>

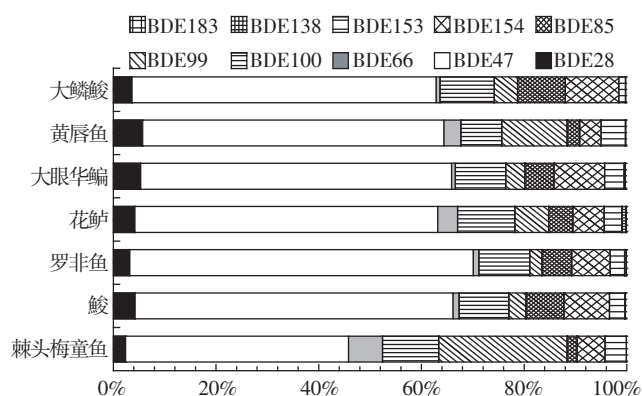


图 4 鱼样品 PBDEs 组成模式

Figure 4 Composition pattern of PBDEs in fish

表 2 各地鱼类样品肌肉中 PBDEs 浓度

Table 2 Concentrations of PBDEs in fish muscle from different locations

地区	样品	ΣPBDEs 种数	湿重含量范围(均值)/ $\text{pg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{ww}$	脂肪转化含量范围(均值)/ $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{lip}$	参考文献
东江南支流	野生鱼类	10	166~1976(519) ^a , (374) ^b	21~363(81) ^a , (69) ^b	本研究
珠江河口	野生鱼	10		38~407	[8]
华南地区	市售食用鱼	10	ND~3850(226) ^a , (153) ^b		[9]
大亚湾海域	野生鱼	15	40~700(160) ^a	1~17(5) ^a	[12]
比利时	市售食用鱼	7	29~2360(460) ^a		[13]
瑞典	市售食用鱼	9	509~775(634) ^a		[14]
美国	市售食用鱼	13	9~3078(1725) ^b		[15]
美国	五大湖野生鱼	15		500~800	[16]
乐清湾海域	野生鱼	10	147~1413		[17]

注:a 表示算术平均值;b 表示中值。

表 3 鱼体中 Σ_{10} PBDEs 含量同鱼体长、重量和脂肪含量的相关关系
Table 3 The relationship between the concentration of Σ_{10} PBDEs in fish and the length, weight and fat content of fish

种类	鱼长 -BDE47 (P 值)	鱼长 -BDE100 (P 值)	鱼长 - Σ_{10} PBDEs (P 值)	鱼重 -BDE47 (P 值)	鱼重 -BDE100 (P 值)	鱼重 - Σ_{10} PBDEs (P 值)	脂肪含量 -BDE47 (P 值)	脂肪含量 -BDE100 (P 值)	脂肪含量- Σ_{10} PBDEs (P 值)
罗非鱼	0.078(0.682)	0.133(0.484)	0.328(0.076)	0.019(0.922)	0.084(0.657)	0.125(0.510)	0.349(0.059)	0.337(0.068)	0.345(0.062)
大眼华鳊	0.098(0.664)	0.050(0.824)	0.468(0.028)	0.047(0.834)	0.004(0.985)	0.428(0.047)	0.550(0.008)	0.546(0.009)	0.541(0.009)
大鳞鲮	0.722(0.028)	0.818(0.007)	0.792(0.011)	0.801(0.009)	0.860(0.003)	0.857(0.003)	-0.275(0.475)	-0.289(0.451)	-0.204(0.598)
黄唇鱼	-0.300(0.700)	-0.350(0.650)	-0.337(0.663)	-0.120(0.880)	-0.112(0.885)	-0.115(0.885)	-0.026(0.974)	0.032(0.968)	0.016(0.984)
鲮	0.415(0.124)	0.455(0.089)	0.426(0.113)	0.400(0.139)	0.452(0.091)	0.418(0.121)	0.033(0.908)	-0.019(0.946)	0.037(0.896)
棘头梅童鱼	-0.326(0.528)	-0.184(0.728)	-0.297(0.567)	-0.638(0.173)	-0.512(0.299)	-0.611(0.198)	-0.728(0.101)	-0.728(0.101)	-0.752(0.085)
花鲈	0.165(0.558)	0.153(0.587)	0.594(0.019)	0.181(0.505)	0.142(0.615)	0.284(0.305)	0.196(0.476)	0.084(0.757)	0.176(0.515)

BDE28>BDE153>BDE66。黄唇鱼为:BDE47>BDE100>BDE28>BDE153>BDE154>BDE66>BDE85。大眼华鳊为:BDE47>BDE154>BDE100>BDE85>BDE28>BDE153>BDE66。棘头梅童鱼为:BDE47>BDE100>BDE66>BDE154>BDE153>BDE28>BDE85。但不同鱼类间 PBDEs 同族体分布模式的共同点在于:都以 4 溴和 5 溴为主。该结果表明低溴联苯醚(≤ 5 个溴)更容易在鱼肌肉内富集,这与其他研究者的研究结果相同^[24-25]。

2.4 PBDEs 与鱼重、鱼长、脂肪含量的关系

大鳞鲮肌肉中的 Σ_{10} PBDEs、BDE47、BDE100 与鱼重、鱼长和脂肪含量之间存在明显相关性($P<0.05$) (表 3), 表明 BDE47、BDE100 在大鳞鲮体内具有明显的生物累积效应,说明大鳞鲮肌肉中较高的 Σ_{10} PBDEs 含量与其较强的生物累积能力相关。另外,杂食性大眼华鳊肌肉组织中 Σ_{10} PBDEs、BDE47 和 BDE100 的富集含量均与其脂肪含量呈显著正相关,表明脂肪含量成为控制鱼肌肉中 PBDEs 的主要因素。Eljarrat 等^[26]和 Manchester-Neesvig 等^[27]的早期研究也发现 PBDEs 含量随鱼长度增加而增加,Erdogrul 等^[28]发现生物体内脂肪含量与 PBDEs 含量显著正相关。大部分鱼类 Σ_{10} PBDEs、BDE47、BDE100 与鱼重、鱼长和脂肪含量之间无相关性或相关性无统计意义($P<0.05$)。这可能是因为东江采集到的鱼样中只有大眼华鳊数量多、大小和脂肪含量数据分布较均匀,因此 PBDEs 与鱼重、鱼长和脂肪含量之间有明显相关性。由于环境污染和过度捕捞,珠江口水生生物多以个体较小的一年生生物为主^[29],黄唇鱼与棘头梅童鱼都是小个体,而且数量不多,脂肪含量数据差异性较大,这些原因可能导致了它们肌肉中 PBDEs 与鱼重、鱼长和脂肪含量之间无相关性或相关性无统计意义。

3 结论

(1)东江南支流野生鱼肌肉组织中普遍检测到 PBDEs。 Σ_{10} PBDEs (BDE28、47、66、100、99、85、154、153、138、183)的含量范围为 21~363 ng·g⁻¹.lip, 浓度最高的为杂食性的大鳞鲮。总的来说,东江野生鱼肌肉组织中 Σ_{10} PBDEs 含量高于国内市售鱼和野生鱼,处于国外的中端水平,杂食性鱼类肌肉中 PBDEs 的含量高于肉食性鱼类。

(2)BDE47 在 10 种 PBDEs 中所占的比例最大,其他基本依次为 BDE100、BDE154、BDE85、BDE28、BDE153、BDE66、BDE99、BDE138、BDE183。该结果表明低溴联苯醚(≤ 5 个溴)更容易在鱼肌肉内富集。

(3)相关性分析表明鱼类肌肉中 PBDEs 含量(脂肪转化含量)与鱼重、鱼长和脂肪含量之间相关性不同,所调查的大部分鱼类肌肉组织中 PBDEs 及其同系物含量与鱼重、鱼长和脂肪含量之间无相关性,可能的原因有不同鱼种类对环境中 PBDEs 的生物累积与代谢有差别,捕获的部分鱼鱼龄普遍太小可能也是影响因素之一。

参考文献:

[1] Hites R A. Polybrominated diphenyl ethers in the environment and in people: A Meta-Analysis of concentrations[J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(4): 945-956.
[2] Law R J, Allchin C R, de Boer J, et al. Levels and trends of brominated flame retardants in the European environment [J]. *Chemosphere*, 2006, 64(2): 187-208.
[3] De Wit C A, Muir D C G. Levels and trends of brominated flame retardants in the Arctic[J]. *Chemosphere*, 2006, 64: 209-233.
[4] Wang Y, Jiang G, Lam P K S, et al. Polybrominated diphenyl ether in the East Asian environment: A critical review[J]. *Environmental International*, 2007, 33: 963-973.

- [5] 陈社军, 麦碧娴, 曾永平, 等. 珠江三角洲及南海北部海域表层沉积物中多溴联苯醚的分布特征[J]. 环境科学学报, 2005, 25(9): 1265–1271.
CHEN She-jun, MAI Bi-xian, ZENG Yong-ping, et al. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in surficial sediments of the Pearl River Delta and adjacent South China Sea[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2005, 25(9): 1265–1271.
- [6] Zhang X L, Luo X J, Chen S J, et al. Spatial distribution and vertical profile of polybrominated diphenyl ethers, tetrabromobisphenol A, and decabromo diphenylethane in river sediment from an industrialized region of South China[J]. *Environmental Pollution*, 2009, 157(6): 1917–1923.
- [7] 曾艳红, 罗孝俊, 孙毓鑫, 等. 东江下游入河排污水卤系阻燃剂质量浓度及排放通量[J]. 环境科学, 2011, 32(10): 2891–2895.
ZENG Yan-hong, LUO Xiao-jun, SUN Yu-xin, et al. Concentration and emission fluxes of halogenated flame retardants in sewage from sewage outlet in Dongjiang River[J]. *Environmental Science*, 2011, 32(10): 2891–2895.
- [8] 向彩虹, 罗孝俊, 余梅, 等. 珠江河口水生生物中多溴联苯醚的分布[J]. 环境科学, 2006, 27(9): 1732–1737.
XIANG Cai-hong, LUO Xiao-jun, YU Mei, et al. Distribution of polybrominated diphenyl ethers in aquatic species from the Pearl River Estuary[J]. *Environmental Science*, 2006, 27(9): 1732–1737.
- [9] 孟祥周. 中国南方典型食用鱼类中持久性卤代烃的浓度分布及人体暴露的初步研究[D]. 广州: 中国科学院研究生院, 2007.
MENG Xiang-zhou. Persistent halogenated hydrocarbons in typical consumer fish of South China and human exposure via fish consumption[D]. Guangzhou: the Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, 2007.
- [10] 向彩虹. 珠江河口水生生物中多溴联苯醚的初步研究[D]. 广州: 中国科学院地球化学研究所, 2006.
XIANG Cai-hong. Preliminary study of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in aqueous biota from Pearl River Estuary[D]. Guangzhou: Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, 2006.
- [11] 丘耀文, 张干, 郭玲利, 等. 深圳湾海域多溴联苯醚(PBDEs)生物累积及其高分辨沉积记录[J]. 海洋与湖沼, 2009, 5(40): 261–268.
QIU Yao-wen, ZHANG Gan, GUO Ling-li, et al. Bioaccumulation characteristics and high resolution sedimentary record of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in Shenzhen Bay[J]. *Oceanologia Et Limnologia Sinica*, 2009, 5(40): 261–268.
- [12] 丘耀文, 张干, 郭玲利, 等. 大亚湾海域多溴联苯醚的生物累积特征[J]. 中国环境科学, 2006, 26(6): 685–688.
QIU Yao-wen, ZHANG Gan, GUO Ling-li, et al. Bioaccumulation characteristics of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in Daya Bay[J]. *China Environmental Science*, 2006, 26(6): 685–688.
- [13] Voorspoels S, Covaci A, Neels H, et al. Dietary PBDE intake: A market-basket study in Belgium[J]. *Environmental International*, 2007, 33(1): 93–97.
- [14] Darnerud P O, Atuma S, Aune M, et al. Dietary intake estimations of organohalogen contaminants (dioxins, PCB, PBDE and chlorinated-pesticides, e.g. DDT) based on Swedish market basket data[J]. *Food and Chemical Toxicology*, 2006, 44(9): 1597–1606.
- [15] Schecter A, P  pke O, Tung K C. Polybrominated diphenyl ethers contamination of United States food[J]. *Environmental Science and Technology*, 2004, 38(20): 5306–5311.
- [16] Zhu L Y, Hites R A. Temporal trends and spatial distributions of brominated flame retardants in archived fishes from the Great Lakes[J]. *Environmental Science and Technology*, 2004, 38(10): 2779–2784.
- [17] 陈树科, 沈晓飞, 江锦花. 乐清湾海域鱼类中多溴联苯醚的分布特征[J]. 安徽农业科学, 2009, 37(23): 11040–11043.
CHEN Shu-ke, SHEN Xiao-fei, JIANG Jin-hua, et al. Distribution of polybrominated diphenyl ethers in marine fishes from Yueqing Bay Sea Area[J]. *Journal of Anhui Agri Sci*, 2009, 37(23): 11040–11043.
- [18] 管玉峰, 涂秀云, 吴宏海. 珠江入海口水体中多溴联苯醚及其来源分析[J]. 生态环境学报, 2011, 20(3): 474–479.
GUAN Yu-feng, TU Xiu-yun, WU Hong-hai. The source analysis of polybrominated diphenyl ethers in the water of the Pearl River Estuary[J]. *Ecology and Environmental Science*, 2011, 20(3): 474–479.
- [19] Mai B X, Chen S J, Luo X J, et al. Distribution of polybrominated diphenyl ethers in sediments of the Pearl River Delta and adjacent South China Sea[J]. *Environmental Science and Technology*, 2005, 39(10): 3521–3527.
- [20] Stapleton H M, Alaee M, Letcher R J, et al. Dechlorination of the flame retardant decabromodiphenyl ether by juvenile carp (cyprinus carpio) following dietary exposure[J]. *Environmental Science and Technology*, 2004, 38(1): 112–119.
- [21] Luross J M, Alaee M, Sergeant D B, et al. Spatial distribution of polybrominated diphenyl ethers and polybrominated biphenyls in lake trout from the Laurentian Great Lakes[J]. *Chemosphere*, 2002, 46: 665–672.
- [22] Christensen J H, Glasius M, P  cseli M, et al. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in marine fish and blue mussels from southern Greenland[J]. *Chemosphere*, 2002, 47: 631–638.
- [23] Borghesi N, Corsolini S, Leonards P, et al. Polychlorinated biphenyls ether contamination levels in fish from the Antarctic and the Mediterranean sea[J]. *Chemosphere*, 2009, 77: 693–698.
- [24] Shaw S D, Berger M L, Brenner D, et al. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in farmed and wild salmon marketed in the Northeastern United States[J]. *Chemosphere*, 2008, 71(8): 1422–1431.
- [25] Hites R A, Foran J A, Schwager S J, et al. Global assessment of polybrominated diphenyl ethers in farmed and wild salmon[J]. *Environmental Science and Technology*, 2004, 38(19): 4945–4949.
- [26] Eljarrat E, dela Cal A, Raldua D, et al. 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]. *Environmental Science and Technology*, 2004, 38: 2603–2608.
- [27] Manchester-Neesvig J B, Valters K, Sonzogni W C. Comparison of polybrominated diphenyl ethers and polychlorinated biphenyls in Lake Michigan salmonids[J]. *Environmental Science and Technology*, 2001, 35: 1072–1077.
- [28] Erdogru     , Covaci A, Schepens P. Levels of organochlorine pesticides, polychlorinated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers in fish species from Kahramanmara  , Turkey[J]. *Environment International*, 2005, 31: 703–711.
- [29] 李永振, 陈国宝, 孙典荣. 珠江口鱼类组成分析[J]. 水产学报, 2000, 24(4): 312–317.
LI Yong-zhen, CHEN Guo-bao, SUN Dian-rong. Analysis of the composition of fishes in the Pearl River estuarine waters[J]. *Journal of Fisheries of China*, 2000, 24(4): 312–317.