

深圳湾海域多溴联苯醚(PBDEs)生物累积 及其高分辨沉积记录*

丘耀文^{1,2} 张干² 郭玲利² Gene J Zheng³ 李军² 刘向²

(1. 中国科学院南海海洋研究所热带海洋环境动力学重点实验室 广州 510301; 2. 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; 3. 香港城市大学生物化学系)

提要 深圳湾, 毗邻香港, 是深圳经济特区的重要经济发展和生态调节区域。为了更好地了解该湾多溴联苯醚(PBDEs)的生物累积规律及其污染历史, 作者采集该海域 19 个鱼、2 个虾、2 个蟹和柱状沉积物样品, 分析其中 PBDE 的组分与含量, 以及生物体的 $\delta^{15}\text{N}$ 同位素、总脂含量和柱状沉积物的沉积年龄(^{210}Pb)、总有机碳(TOC)。结果表明, 深圳湾海域鱼类 Σ_{15} PBDEs 组分的残余量为 21—167 ng/g lw(或 0.17—4.16 ng/g fw), 平均为(67±42) ng/g lw 或(2.00±1.14) ng/g fw, 其含量与生物体的 $\delta^{15}\text{N}$ 同位素和脂含量正相关, BDE-47、BDE-100 为生物体中 PBDE 最优势组分且在所有生物样品中均检出, 分别占 46.5%、13.5%, 肉食性的鱼类较植食性的鱼类 PBDEs 的生物累积总体上较高。柱状沉积物中 Σ_{22} PBDEs 含量(0.07—4.85 ng/g dw)近二十几年来有明显的上升趋势, 平均沉积通量为 0.25 ng/(cm²·a), 丰度最高的 PBDE 组分为 BDE-47、BDE-49、BDE-99、BDE-183(不包括 BDE-209); PBDEs 在生物体和柱状沉积物中的含量位于全球 PBDEs 含量的中低端范围; 鱼类等生物体中 PBDE 的生物-沉积物累积比值(BSAF)比值(<0.8)较小, 与相应的 PBDE 的 $\log K_{ow}$ (辛醇/水分配比)存在一定的正相关性。

关键词 多溴联苯醚, $\delta^{15}\text{N}$ 同位素, 生物累积, 柱状沉积物, 深圳湾
中图分类号 P931

多溴联苯醚(PBDEs)是两个多溴取代的苯环由氧键连接的一类具有生态风险的新型的持久性有机污染物(POPs)。作为阻燃剂, PBDEs 愈来愈广泛地应用于塑料、纺织品、电子设备和其它的工业产品中。由于 PBDEs 具有难降解性、高脂溶性和生物放大作用等特征, 通过食物网的转移, 使处于高营养级的生物受到严重的毒害, 最终导致对人体健康的危害(Fowles *et al*, 1994); 而 PBDEs 的使用量逐年增加, 1999 年的全球年消耗量为 70000 t, 其中 37% 在亚洲被消耗, 预测其在生物圈的含量每 5 年将翻一翻(de Wit, 2002)。近年来, 国外有关 PBDEs 的相关研究很活跃(Dodder *et al*, 2002; Hites *et al*, 2004; Ueno *et al*, 2004)。据报道, PBDEs 在瑞典人体母乳中的含量从

1972 年的 0.07 ng/g 增至 1997 年 4.02 ng/g, 增大了近 60 倍(Meironyt *et al*, 1999); 国内 PBDEs 相关研究最近几年蓬勃兴起(Zheng *et al*, 2004; Liu *et al*, 2005; Mai *et al*, 2005; Ramu *et al*, 2005; Chen *et al*, 2006; Meng *et al*, 2007)。

深圳湾(22°24'18"—22°32'12"N, 113°53'06"—114°02'30"E), 毗邻香港, 是深圳经济特区的重要水域资源, 也是许多重要的经济鱼、虾、贝类的养殖基地。鉴于 PBDEs 在天然环境中广泛存在、对生物体和人体存在负面影响, 以及国内相关研究的缺乏, 本文作者分析了深圳湾海域生态系统中鱼类等生物体和柱状沉积物中 PBDE 的含量与组成, 结合生物体 $\delta^{15}\text{N}$ 同位素与脂含量的分析, 以及柱状沉积物的定

* 国家自然科学基金项目: 40573061、40473041 号; 国家海洋局海洋公益性行业科研专项: 200705026 号; 中国博士后科学基金资助项目: 2005038505 号。丘耀文, 博士, 副研究员, Email: yqiu@scsio.ac.cn

收稿日期: 2007-07-04, 收修改稿日期: 2008-05-29

年技术(^{210}Pb), 研究 PBDE 的生物累积特征、重建 PBDE 的污染历史。

1 样品与分析

1.1 样品采集

样品于 2004 年 2 月在深圳湾海域 3 个站位(A、B、E)采集。生物样品的采集参照《海洋监测规范》“近海污染生态调查和生物监测”(GB17378.7-1998), 使用底栖生物拖网(5min)采集生物样品(鱼、虾、蟹), 现场海水冲洗。柱状沉积物样品用不锈钢重力柱状采样器(8 cm i.d.)采集, 采样时注意防止沉积物的扰动, 柱状沉积物现场每隔 1cm 切片分装。生物和沉积物样品采样后立即装入密封的 PTFE 塑料袋并放入冰壶, 带回实验室 -20°C 下保存至分析。采样位置见图 1。

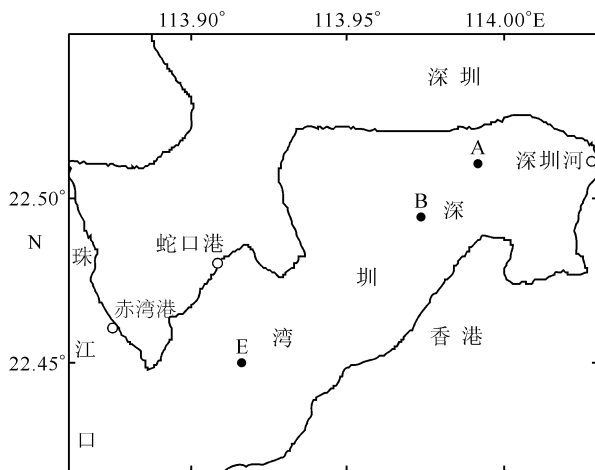


图 1 采样位置

Fig.1 The sampling locations in the Shenzhen Bay

生物样品按食性分有 5 类, 浮游生物食性的花鲮 (*Clupanodon thrissa*)、斑鲮 (*Clupanodon punctatus*)、鲮 (*Mugil cephalus*), 小型肉食性的少鳞鳢 (*Sillago japonica*)、杜氏棱鲉 (*Thryssa dussumieri*)、黄斑鲮 (*Leiognathus bindus*)、鹿斑鲮 (*Leiognathus ruconius*)、鳓鱼 (*Ilisha elongate*)、舌鰕虎鱼 (*Glossogobius giuris*)、孔鰕虎鱼 (*Trypauchen vagina*), 肉食性的居氏鬼鲉 (*Inimicus cuvieri*)、尖嘴鲉 (*Dasyatis zugei*)、鲮 (*Platycephalus indicus*), 底栖性食性的棘头梅童鱼 (*Collichthys lucidus*)、尖尾黄姑鱼 (*Nibea acuta*, 2 条)、宽体舌鲮 (*Cynoglossus robustus*)和杂食性的六指马鲛 (*Polynemus sextarius*)、孔鰕虎鱼 (*Trypauchen vagina*)、舌鰕虎鱼 (*Glossogobius giuris*)、虾蛄 (*Oratosquilla oratoria*)、中国对虾 (*Penaeus orientalis*)、柔毛梭子蟹

(*Portunus pubescens*, 2 个), 上述未说明数量者均指 1 条。

1.2 沉积速率

沉积物的 ^{210}Pb 放射性是通过分析其 α 放射能及其衰减产物 ^{210}Po 来确定。沉积速率的分析方法参见林瑞芬等(1998), 简述如下: 在 $75-80^{\circ}\text{C}$ 、 0.5 mol/L HCl 中 Po 被提取、纯化, 并自镀于银盘上, 采用 ^{209}Po (NIST, USA)作为定量监测, 带金-硅表面栅监测器的多通道 α 分光光度计计数, 间接测定共沉积 BaSO_4 中母体 ^{226}Ra , 获得载体 ^{210}Po 的放射能。鉴于沉积柱未达到临界过剩深度($^{210}\text{Pb} \rightarrow 0$), 本文中平均沉积速率计算仅采用恒定初始 ^{210}Pb 浓度模型(CIC), 假设进入沉积物的干物质具有相同的放射性浓度, 沉积年龄的计算采用恒定通量模型(CF), $t = -\lambda^{-1} \ln(1 - \xi)$ 。式中, $\lambda = 0.03114\text{ a}^{-1}$, $\xi = \int_0^m A(g)dg / \int_0^{\infty} A(g)dg$, dg 为每层沉积物的厚度 $\text{g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{a})$ 。

A 柱和 E 柱的混合深度分别约为 7.0cm、11.5cm, B 柱未发现明显的混合, 取 B 柱分析其沉积速率与 PBDE 的含量。B 柱不同深度的沉积年龄, 以及 $\ln(^{210}\text{Pbex})$ 与累积质量深度之间的关系见图 2, 计算得到平均沉积通量为 $0.28\text{g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{a})$, 表观沉积速率则为 0.69cm/a 。

1.3 有机物分析

1.3.1 样品制备 生物样品冷冻干燥, 部分样品称重分析其含水率; 部分样品研磨, 称取约 5g, 四氯二甲苯(TCmX)和 PCB209 作回收率指示, 加入 150ml 二氯甲烷/丙酮(2/1, v/v), 索氏抽提 48h。取 10%抽提液用重量法分析总的脂含量, 其余加浓硫酸去脂, 过 5g 硫酸(1/1, w/w)浸泡的硅胶柱纯化, 然后用 30ml 二氯甲烷/正己烷(1/1, v/v)洗脱, 洗脱液用旋转蒸发仪浓缩至 200 μl , 加入一定量的内标化合物, GC/MS/MS 分析 PBDE 各组分的含量(15 个组分: BDE-3, 15, 28, 47, 60, 85, 99, 100, 138, 153, 154, 183, 197, 207, 209)。

沉积物样品冷冻干燥, 部分样品使用 CHN 元素分析仪(Carlo-Erba model 1108)分析总有机碳(TOC), 沉积物预先用 10% HCl 处理并在 60°C 干燥 1d, 去除无机碳; 部分样品研磨, 称取约 5g, 加入回收率指示物混合标样, 活性铜片脱硫, 二氯甲烷索氏抽提 48h, 抽提液浓缩并转移至正己烷, 在氮气下浓缩至 1 ml, 1:2 的铝硅胶柱纯化, 60ml 正己烷/DCM (6/4, v/v)洗脱, 洗脱液用旋转蒸发仪浓缩至 200 μl , 加入一定量

的内标化合物, GC/MS/MS 分析 PBDE 各组分(22 个组分: BDE-17, 28, 32, 35, 37, 47, 49, 66, 71, 75, 77, 85, 99, 100, 119, 138, 153, 154, 166, 183, 181, 190), 沉积物中 PBDE 含量以干重(ng/g dw)表示。

1.3.2 PBDEs 分析 GC/MS/MS (Varian Saturn 2200, EI/SIM) 分析样品中 PBDEs 的含量, 采用 DB-1 毛细管柱(30m×0.25mm×0.25μm), 氦气为载气(1 ml/min), 2 μl 无分流进样, 进样室的温度为 280℃, 其中, 生物样品中 BDE197, 207, 209 分析与其它 BDE 相似, 但使用的是较短的毛细管柱(10 m DB-1)。程序升温: 初始温度 90℃保持 2min、20℃/min (90—230℃)、2℃/min (230—247℃)、20℃/min(247—280℃)。样品加标回收率分别为(70±5)%—(92±10)%和(62±6)%—(89±13)%, 结果用回收率校正, 详细的分析方法参见 Zheng 等(2004)。

1.3.3 δ¹³C 和 δ¹⁵N 分析 元素分析仪(Flash EA 1112, CE)与同位素质谱仪 IRMS(Delta plus XL, Finnigan)联机测定生物样品的 δ¹³C 和 δ¹⁵N 的含量。加入 HCl(1/1, v/v)于干燥的粉末样品中除去无机碳, 称取 0.8mg 上述样品并包于锡舟中, 上机分析(分析标准误差为 0.2‰)。

2 结果与讨论

2.1 生物体中 PBDEs 含量

深圳湾海域鱼(19 个)、虾(2 个)和蟹(2 个)样品中总的 PBDEs 平均含量(鲜重)及其脂含量与稳定同位素 δ¹⁵N 汇总于表 1。

总体上, 鱼类 PBDEs 平均含量大于虾、蟹。深圳湾海域野生鱼类 PBDEs 的平均含量(2.00, 0.17—4.16 ng/g fw)高于大亚湾海域野生鱼类(0.16, 0.04—0.70 ng/g fw)与广东省典型养殖鱼类(0.15, <0.0012—

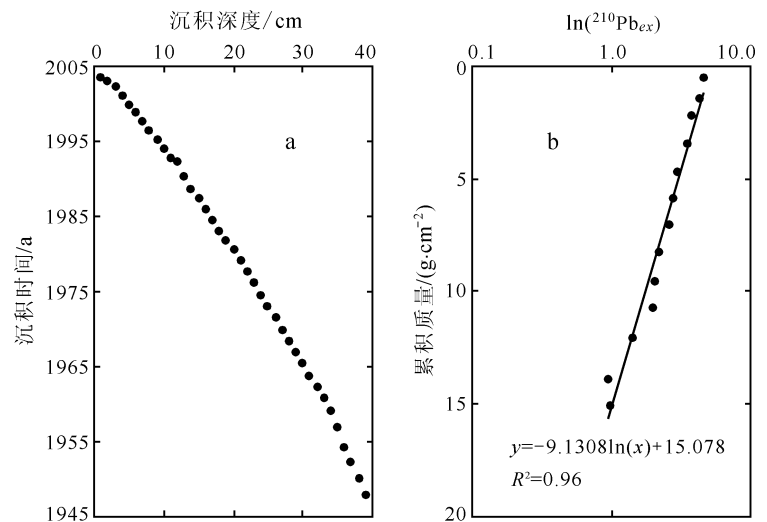


图2 深圳湾柱状沉积物中沉积深度与时间和过剩²¹⁰Pbex 与累积质量的相互关系

Fig.2 The relationship between sedimentation depth and sedimentation time, and between excessive ²¹⁰Pb activity and accumulative dry mass in the core sediment in the Shenzhen Bay

3.85 ng/g fw)(Meng *et al.*, 2007)。Ueno 等(2004)报道了北亚洲太平洋与印度洋海域中的吞拿鱼(*Katsuwonus pelamis*)中 PBDEs 的含量(<0.1—53 ng/g lw); Sellström 等(1993)报道瑞典沿海鲑鱼肌肉总 PBDEs(BDE47, 99, 100)含量为 17—62 ng/g lw; Hites 等(2004)采用产自欧美沿海八大鲑鱼养殖基地养殖的太平洋鲑鱼(*Salmo salar*), 分析其 PBDEs 的含量, 其平均值为 4.72 ng/g fw, 介于 0.49—10.92 ng/g ww 之间; 美国东北部八个湖泊中鱼类的浓度为 6.9—18 ng/g fw 或 150—300 ng/g lw, 怀疑的污染源附近 PBDE 的含量为(65±8) ng/g ww 或(2400±600)ng/g lw(Dodder *et al.*, 2002)。本研究(深圳湾)海域鱼类中 PBDEs 的残余量(21—167 ng/g lw, 0.17—4.16 ng/g fw)位于全球鱼类等生物体 PBDEs 的含量中低端范围之内。

深圳湾海域各生物体的 PBDEs 含量分布(图 3)总体上与生物的食性有一定的正相关性, 如浮游食

表 1 深圳湾海域生物体(鲜重)与沉积物(干重)中 PBDEs 的含量及其相关参数

Tab.1 The PBDEs concentrations and their correlative parameters in organisms (fresh weight) and sediments (dry weight) in the Shenzhen Bay

样品	数量	δ ¹⁵ N	脂类(%)	PBDEs (ng/g)
鱼	19	11.17±1.65	4.05±3.68	2.00±1.14
虾	2	9.80	1.48	0.88
蟹	2	7.49	4.01	1.44
表层沉积物	1	—	1.41 ^a	4.84
柱状沉积物	38	—	1.02±0.21 ^a	0.90±0.88

注: a 为沉积物的 TOC (%)

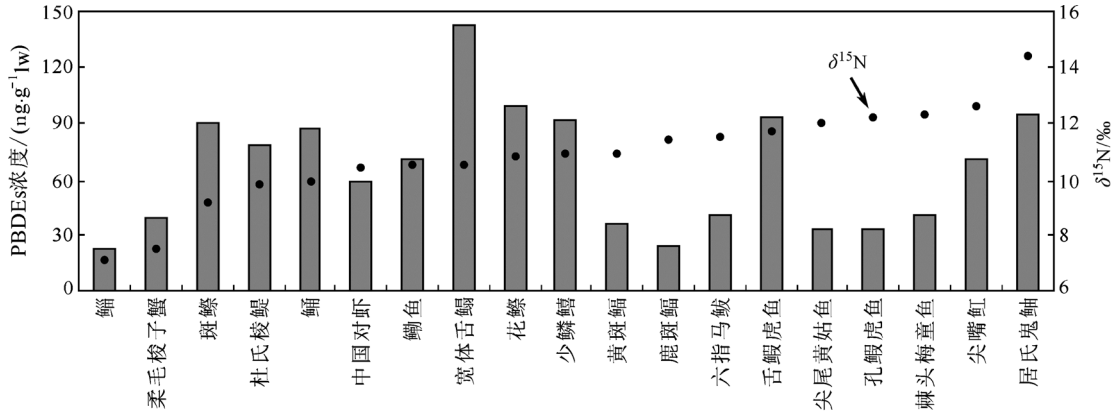


图 3 生物体中 PBDEs 含量与 $\delta^{15}\text{N}$ 值分布

Fig.3 The distribution of PBDEs concentrations and $\delta^{15}\text{N}$ values in organisms

性的鳊鱼(*Mugil cephalus*)PBDEs 含量最低, 底栖食性的宽体舌鲷(*Cynoglossus robustus*)PBDEs 含量最高; 但也存在较大的不确定性。大样本的分析是解决此问题的有效办法。

通常, 生物所处营养级越高, 其累积 POPs 通常也越高; 肉食性的生物高于植食性的生物, 底栖生物高于水层生物。生物营养级别的高低可用 $\delta^{15}\text{N}$ 的值的 变化来表征, POPs 浓度从被捕食者到捕食者的升高可用其天然发生 $\delta^{15}\text{N}$ 值的变化来表征(Hobson *et al.*, 1992), $\delta^{15}\text{N}$ 值愈高、食物链长, 生物的营养级值越高。据报道, 每增加一个营养级, $\delta^{15}\text{N}$ 值增加 3‰—5‰ (Minigawa *et al.*, 1984)。然而, 捕食者的食料往往包含不同营养级次的生物, 使问题复杂化。深圳湾海域生物 $\delta^{15}\text{N}$ 值介于 6.39‰—14.41‰, 平均为 11.17‰。由图 2 可见, 浮游食性的鳊鱼(*Mugil cephalus*) $\delta^{15}\text{N}$ 值低, 肉食性的居氏鬼鲈(*Inimicus cuvieri*) $\delta^{15}\text{N}$ 值高; $\delta^{15}\text{N}$ 的平均值鱼类比蟹、虾高(表 1), 其生物体 PBDEs 的平均含量也相应地高。深圳湾生物体中 PBDEs 的含量

与其 $\delta^{15}\text{N}$ 值呈弱的正相关(图 4a, $R^2=0.050$, $P<0.01$, $n=23$), 与大亚湾海域的结果类似(丘耀文等, 2006)。

PBDE 是两个不同数目溴取代的苯环用氧键联结而成的有机物, 根据化合物相似相容的原理, PBDE 易与脂类结合。因此, 生物体脂含量越高, 其体内累积的 PBDE 也越多。深圳湾海域生物体脂含量平均值大小次序为: 鱼(4.05%)>蟹(4.01%)>虾(1.48%)(表 1), 与其 PBDEs 的平均含量变化相符。深圳湾海域生物体 PBDEs 含量(ng/g fw)与脂含量(Lipid%)存在明显的相关性(图 4b, $R^2=0.54$; $P<0.01$, $n=23$), 结果与邻近的大亚湾海域 PBDEs 含量与脂含量呈正相关的结论一致(丘耀文等, 2006), 也与生物体中有机氯农药和多氯联苯(PCBs)的研究结果类似(Kiriluk *et al.*, 1995; Kidd *et al.*, 1995)。此外, 生物体中 POPs 的含量变化还与脂的组分有关, 非极性脂含量越高越易富集 POPs; 不同的生物脂的组分不同, 导致不同生物体内 POPs 含量的差异(Berglund *et al.*, 2000)。生物的年龄越大, 其累积 POPs 越多, 例如, 苏必利(Superior)湖食物链中生物体内 POPs 浓度与生物体年龄有关(Kucklick *et al.*, 1998); 生物体的新陈代谢是影响 POPs 食物链富集的另一重要因素。

2.2 柱状沉积物中 PBDEs 含量的时间变化趋势

深圳湾海域柱状沉积物中 22 个总 PBDEs 含量介于 0.07—4.85 ng/g , 中值为 0.68 ng/g , 稍低于整个珠江口表层沉积物中 PBDEs(BDE209 除外)的含量

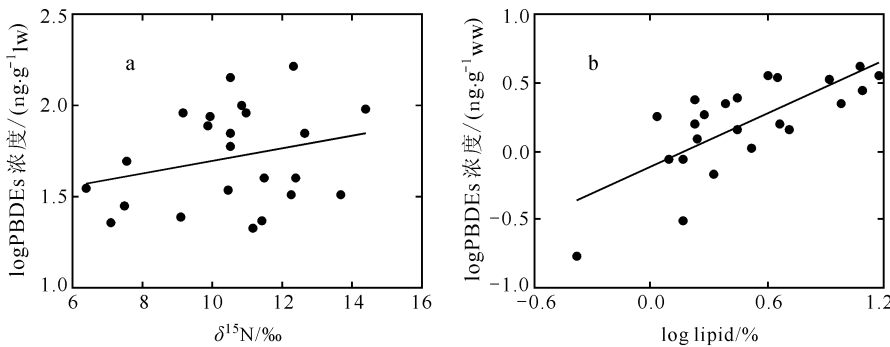


图 4 生物体中 PBDEs 与 $\delta^{15}\text{N}$ 和脂含量的关系

Fig.4 The relationships between PBDEs concentrations and $\delta^{15}\text{N}$ values and lipid percents in organisms

(0.3—21.8 ng/g, 平均为 3.13 ng/g, Mai *et al*, 2005), 与世界沿海与湖泊沉积物中 PBDEs 的含量一致。

柱状沉积物中 PBDE 单体有大致相似的时间变化趋势, 可分为两个阶段, 即 1960—1981 年间的低含量、1982—2003 年间的较高含量(图 5), 平均沉积通量为 $0.25 \text{ ng cm}^{-2}\text{a}^{-1}$, 最高值出现在最表层(BDE183 除外)。中国 80 年代初期开始大规模的经济改革, 经济快速发展, 含 PBDE 的产品使用量大幅增加, 导致 PBDE 在沉积物中的累积亦增加, 特别是表层沉积物的高含量显示最近 PBDE 的输入明显增加。这种变化趋势与美国五大湖中 Michigan 与 Huron 湖的柱状沉积物中 PBDE 的时间变化规律相近(Song *et al*, 2005)。

2.3 生物体与沉积物中 PBDEs 的组成

深圳湾海域生物体中共分析了 15 PBDE 单体(图 6a), 其中, BDE-47(46.5%)为最优势组分, 其次为 BDE-100(13.5%)和 BDE-85(9.4%), 而 BDE-3、BDE-99、BDE-138 含量很低($<0.1\%$); 沉积物中共分析了 22 PBDE 单体(图 6b), 表层沉积物与柱状沉积物 PBDE 的优势组分相近, 均为 BDE-47、BDE-49、BDE-99、BDE-183, 表层沉积物分别占 PBDEs 的 31%、15%、14%和 6%, 柱状沉积物分别占 PBDEs 的 24%、12%、14%和 15%; 表层沉积物中低溴的

BDE-47 百分含量稍高, 而柱状沉积物中高溴的 BDE-183 百分含量高, 但沉积物中未分析 8-Br 以上的 PBDE 单体。可见, BDE-47 是深圳湾海域生物体与沉积物(BDE-209 除外)中的优势组分, 与大量研究报道的 BDE-47 是最易生物累积的 PBDE 组分(Oros *et al*, 2005)的结果相符。

BDE-209 曾在包括中国在内的亚洲地区大量使用(Ueno *et al*, 2004), 临近深圳湾海域的珠江口水域表层沉积物中也检测到丰度很高的 BDE-209(Mai *et al*, 2005), 但深圳湾海洋生物体中 BDE-209 的含量(1.3%)并不高, 与通常认为 BDE-209 生物富集程度低或基本不富集(Sellström *et al*, 1998; Boon *et al*, 2002; de Wit, 2002)的结论一致。最近研究表明, BDE-209 在环境中的光分解会产生 BDE-47 (Söderström *et al*, 2004; Bezares-Cruz *et al*, 2004), 导致沉积物和生物体中 BDE-47 含量升高。深圳湾沉积物中 BDE-99 和 BDE-183 含量较高, 但在生物体中的含量却很低, 原因未明; BDE-99 在生物体内的降解可能是其含量过低的主要原因, BDE-183 在生物体中的低含量则可能与分子量和分子构形有关, 有待深入研究。

2.4 PBDEs 的 BASF 比值

生物体如鱼类一般通过两种途径累积 POPs :

(1)从水体中通过鱼鳃或皮肤直接吸收的生物富集作

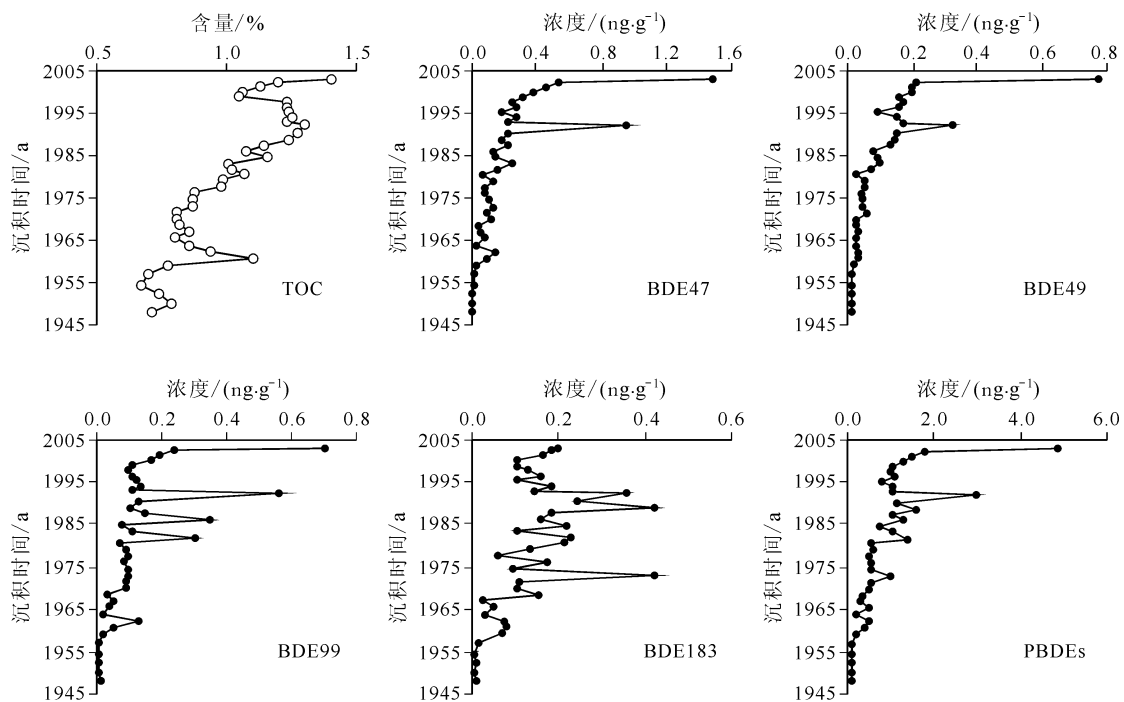


图 5 深圳湾柱状沉积物中典型 PBDE 与 TOC 含量的时间变化趋势

Fig.5 The variation trends of typical PBDE concentrations and TOC percentage in core sediment in the Shenzhen Bay

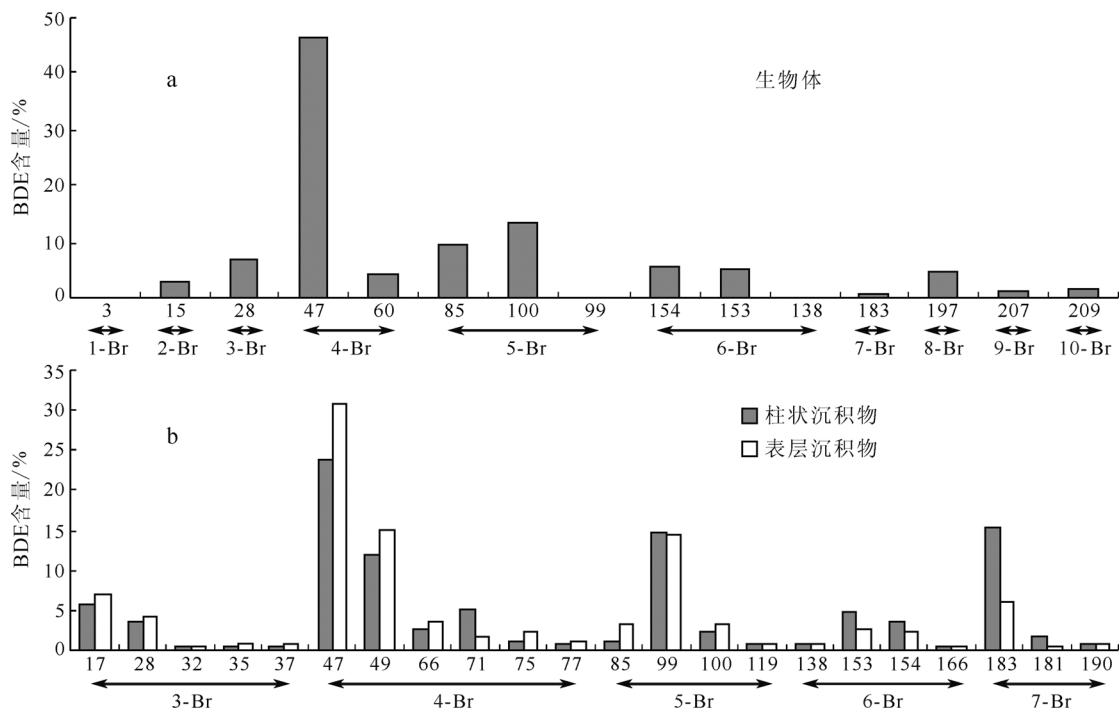


图6 生物体和沉积物中PBDE各组分的百分含量

Fig.6 The percentage of PBDE congeners in organisms and sediments

用(Bioconcentration); (2)通过吃食悬浮颗粒物或其它食物的生物放大作用(Biomagnification) (Oost *et al.*, 2003)。水生生物特别是底栖生物从底泥中吸收 POPs 的能力, 可用污染物的生物-沉积物累积比值(BSAF = C_i / C_{SOC})来表征, 其中, C_i 为污染物在生物体中脂归一化浓度, C_{SOC} 为沉积物中污染物有机碳归一化含量。

迄今, BSAF 的相关研究主要集中于有机氯农药与多氯联苯(Oost *et al.*, 2003), 相关 PBDE 的 BSAF 研究很少见诸报道(Dodder *et al.*, 2002)。本文中作者选择在生物体与沉积物中均测定的 PBDE 单体, 其中沉积物取柱状沉积物的最表层(1cm), 计算了深圳湾海域鱼类等生物体中 PBDE 的 BSAF 比值(图 7)。各单体的 BSAF 比值(<0.8)均低于美国湖泊的 BSAF 比值(16—38)(Dodder *et al.*, 2002), 即深圳湾海域生物体累积 PBDE 的能力较弱, 后者的研究样品为太阳鱼(*Pomoxis annularis*, *Lepomis macrochirus*), 鱼龄(3—4 a)较大, 累积 PBDE 的时间长, 是美国湖泊的 BSAF 值高的原因之一。由图 7 可见, 部分 BDE 单体的 BSAF 比值与其 $\log K_{OW}$ (辛醇/水分配比值)存在一定的正相关性。一方面, PBDE 两个苯环上溴取代数目增加, K_{OW} 值增大, 化合物的亲脂性增强, 生物累积性强; 另一方面, 溴取代数目增加, 分子体积增大, 空间位阻增加, 使生物吸收能力下降。本研究中 3—6 溴取

代的 PBDE 生物累积能力强(BDE-99、BDE-138 例外), 而 Dodder 等(2002)认为 4—6 溴取代的 PBDE 生物累积能力强。

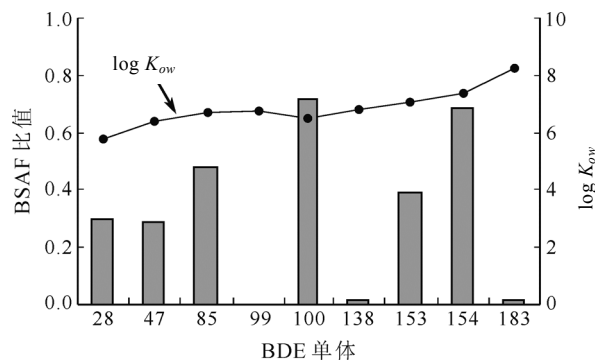


图7 深圳湾海域 BSAF 比值及其与 $\log K_{OW}$ 的相互关系
Fig.7 The ratios of BSAF in the Shenzhen Bay and their relation with the logarithm of K_{OW}

3 结论

(1) 深圳湾海域鱼类中 PBDEs 的残余量(21—167 ng/g lw, 0.17—4.16 ng/g fw)位于全球鱼类等生物体 PBDEs 的含量范围之内, 其含量与生物的 $\delta^{15}N$ 同位素和脂含量呈正相关; 生物体中 BDE-47(46.5%)、BDE-100(13.5%)和 BDE-85(9.4%)为最优势组分, BDE-3, 99, 138 含量很低($<0.1\%$)。

(2) 柱状沉积物中 PBDEs 含量(0.07—4.85 ng/g) 近年来有明显的上升趋势, 平均的沉积通量为 0.25 ng/(cm²·a); 柱状沉积物中(不包括 BDE-209), BDE-47, 49, 99, 183 为优势组分, 分别占总 PBDEs 的 24%, 12%, 14%, 15%。

(3) 鱼类等生物体中 PBDE 的 BSAF 比值较小 (<0.8), 与 PBDE 的 log K_{ow} 存在一定的正相关性, 更系统的研究有望建立通过沉积物中 PBDE 的含量及其 K_{ow} 值预测生物体中 PBDE 残余量的数学模型。

(4) 建议采集更多的不同种类的生物样品, 分析其 PBDE 沿食物链的累积规律。

致谢 承蒙中国科学院南海海洋研究所陈清潮教授审阅生物种类与食性, 谨致谢忱。

参 考 文 献

- 丘耀文, 张 干, 郭玲利等, 2006. 大亚湾海域多溴联苯醚的生物累积特征. 中国环境科学, 26(6): 685—688
- 林瑞芬, 闵育顺, 卫克勤等, 1998. 珠江口沉积柱样 ²¹⁰Pb 法年龄测定结果及其环境地球化学意义. 地球化学, 27(5): 401—411
- Berglund O, Larsson P, Ewald G *et al*, 2000. Bioaccumulation and differential partitioning of polychlorinated biphenyls in freshwater, planktonic food webs. *Can J Fish Aquat Sci*, 57: 1160—1168
- Bezares-Cruz J, Jafvert C T, Hua I, 2004. Solar Photodecomposition of Decabromodiphenyl Ether: Products and Quantum Yield. *Environ Sci Technol*, 38 (15): 4149—4156
- Boon J P, Lewis W E, Tjoen-A-Choy M R *et al*, 2002. Levels of polybrominated diphenyl ether (PBDE) flame retardants in animals representing different trophic levels of the North Sea food Web. *Environ Sci Technol*, 36: 4025—4032
- Chen S J, Gao X J, Mai B X *et al*, 2006. Polybrominated diphenyl ethers in surface sediments of the Yangtze River Delta: Levels, distribution and potential hydrodynamic influence. *Environ Pollu*, 144: 951—957
- de Wit CY, 2002. An overview of brominated flame retardants in the environment. *Chemosphere*, 46: 583—624
- Dodder N G, Strandberg B, Hites R A, 2002. Concentrations and spatial variations of polybrominated diphenyl ethers and Several Organochlorine Compounds in fishes from the northeastern United States. *Environ Sci Technol*, 36: 146—151
- Fowles J R, Fairbrother A, Baecher-Steppan L *et al*, 1994. Immunologic and endocrine effects of the flame retardant pentabromodiphenyl ether (DE-71) in C57BL/6J mice. *Toxicology*, 86: 49—61
- Hites R A, Foran J A, Schwager S J *et al*, 2004. Global Assessment of Polybrominated Diphenyl Ethers in Farmed and Wild Salmon. *Environ Sci Technol*, 38: 4945—4949
- Hobson K A, Welch H E, 1992. Determination of trophic relationships within a high Arctic marine food web using $\delta^{13}C$ and $\delta^{15}N$ analysis. *Mar Ecol Prog Ser*, 84: 9—18
- Kidd K A, Schindler D W, Muir D C G *et al*, 1995. Correlation between stable nitrogen isotope ratios and concentrations of organochlorines in biota from a freshwater foodweb. *Sci Total Environ*, 160/161:381—390
- Kiriluk R M, Servos M R, Whittle D M *et al*, 1995. Using stable nitrogen and carbon isotopes to characterize the biomagnification of DDE, mirex, and PCB in Lake Ontario pelagic food web. *Can J Fish Aquat Sci*, 52: 2660—2674
- Kucklick J R, Baker J E, 1998. Organochlorines in lake Superior's food web. *Environ Sci Technol*, 32(9): 1192—1198
- Liu Y, Zheng G J, Yu H X *et al*, 2005. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in sediments and mussel tissues from Hong Kong marine waters. *Mar Pollut Bull*, 50: 1173—1184
- Mai B X, Chen S J, Luo X J *et al*, 2005. Distribution of Polybrominated Diphenyl Ethers in Sediments of the Pearl River Delta and Adjacent South China Sea. *Environ Sci Technol*, 39: 3521—3527
- Meironyt D, Bergman A, 1999. Analysis of Polybrominated Diphenyl Ethers in Swedish Human Milk, 1972—1997. *J Toxicol Environ Health, Part A*, 58: 329—341
- Meng X Z, Zeng E Y, Yu L P *et al*, 2007. Persistent halogenated hydrocarbons in consumer fish of China: Regional and global implications for human exposure. *Environ Sci Technol*, 41: 1821—1827
- Minigawa M, Wada E, 1984. Stepwise enrichment of ¹⁵N along food chains: Further evidence and the relation between $\delta^{15}N$ and animal age. *Geochim Cosmochim Acta*, 48: 1135—1140
- Oost Ron van der, Beyer J, Vermeulen N P E, 2003. Fish bioaccumulation and biomarkers in environmental risk assessment: a review. *Environ Toxicol Pharmacol*, 13: 57—149
- Oros D R, Hoover D, Rodigari F *et al*, 2005. Levels and distribution of polybrominated diphenyl ethers in water, surface sediments, and bivalves from the San Francisco Estuary. *Environ Sci Technol*, 39: 33—41
- Ramu K, Kajiwara N, Tanabe S *et al*, 2005. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and organochlorines in small cetaceans from Hong Kong waters: Levels, profiles and distribution. *Mar Poll Bull*, 51: 669—676
- Söderström G, Sellström U, de Wit C A *et al*, 2004. Photolytic Debromination of Decabromodiphenyl Ether (BDE209). *Environ Sci Technol*, 38 (1), 127—132
- Sellström U, Jansson B, Kierkegaard A *et al*, 1993. Polybrominated diphenyl ethers (PBDE) in biological samples from the Swedish environment. *Chemosphere*, 26: 1703—1718

- Song W L, Li A, Ford J C *et al*, 2005. Polybrominated Diphenyl Ethers in the Sediments of the Great Lakes. 2. Lakes Michigan and Huron. *Environ Sci Technol*, 39(10): 3474—3479
- Ueno D, Kajiwara, N, Tanaka H *et al*, 2004. Global pollution monitoring of polybrominated diphenyl ethers using skip-jack tuna as a bioindicator. *Environ Sci Technol*, 38: 2312—2316
- Zheng G J, Martin M, Richardson BJ *et al*, 2004. Concentrations of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in Pearl River Delta sediments. *Mar Pollut Bull*, 49: 514—524

BIOACCUMULATION AND HISTORICAL DEPOSITION OF POLYBROMINATED DIPHENYL ETHERS (PBDEs) IN SHENZHEN BAY

QIU Yao-Wen^{1,2}, ZHANG Gan², GUO Ling-Li², Gene J Zheng³, LI Jun², LIU Xiang²

(1. Key Laboratory of Tropic Marine Environmental Dynamics, South China Sea Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou, 510301; 2. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou, 510640; 3. Department of Biology and Chemistry, City University of Hong Kong, Hong Kong, China)

Abstract To study the bioaccumulation and their pollution history of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs), 23 organisms (19 fishes, 2 shrimps and 2 crabs) and core sediments were collected to determine the concentrations of PBDE congeners in the Shenzhen Bay, Guangdong, South China. Stable isotope $\delta^{15}\text{N}$ and lipid percentage in organism samples, the sedimentation age (using ^{210}Pb) and total organic carbon (TOC) in the core sediments, were measured. The results showed that residue level of total 15 PBDE congeners in organisms in the bay ranged 21—167 ng/g lw or 0.17—4.16 ng/g fresh wt, in average of (67±42) ng/g lw or (2.00±1.14) ng/g fresh wt. Of PBDE, BDE-47 and BDE-100 were the predominant congener, and were found in all collected organisms, taking 46.5% and 13.5% respectively of total PBDE. The relationship between PBDE concentration and lipid percentage and $\delta^{15}\text{N}$ value in the organisms was positive. The PBDE bioaccumulation was generally higher in carnivorous fish than planktivorous ones. Increasing trends in 22 PBDE congeners contents were observed from 0.07 to 4.85 ng/g dw in core sediment of the past two decades with average sedimentation flux of 0.25 ng/(cm²·a). The PBDE concentration in both the organisms and the sediments in the bay were within low-median range compared to those of the world. The organism-sediment accumulation factors (BSAF) in the study area were low (<0.8) and positively related with corresponding log K_{OW} (partition ratios in octanol/water).

Key words PBDEs, $\delta^{15}\text{N}$ isotope, Bioaccumulation, Core sediment, Shenzhen Bay