徐洁, 鲜啟鸣. 气相色谱 – 质谱法分析某阻燃剂生产厂周边淡水鱼中的多溴联苯醚及其累积特征[J]. 岩矿测试,2017,36(4):405 – 412.

XU Jie, XIAN Qi-ming. Determination of Polybrominated Diphenyl Ethers and Bioaccumulation in Freshwater Fish Surrounding a Flame Retardant Manufacturing Plant by Gas Chromatography-Mass Spectrometry[J]. Rock and Mineral Analysis,2017,36(4):405 – 412.

【DOI: 10.15898/j.cnki.11 – 2131/td.201702200017】

气相色谱 – 质谱法分析某阻燃剂生产厂周边淡水鱼中的多溴联苯醚及其累积特征

徐洁[1,2], 鲜啟鸣[2]

(1. 苏州农业职业技术学院环境工程学院, 江苏 苏州 215008;
2. 污染控制与资源化研究国家重点实验室,南京大学环境学院, 江苏 南京 210023)

摘要: 近年来多溴联苯醚(PBDEs)的研究集中在电子行业发达地区、电子废物处置区、塑料制品生产区等重点污染区域。对阻燃剂生产厂周边 PBDEs 的研究有助于更好地理解 PBDEs 的累积特征和环境过程。本文选择江苏某 PBDEs 生产厂周边的淡水河流,采用气相色谱 – 质谱法(GC – MS)分析该河流 5 种淡水鱼中 13 种PBDEs 同族体的浓度。结果显示,淡水鱼样品肌肉、肝脏和鱼卵组织中 $\sum_{13}$PBDEs(BDE17、28、71、47、66、100、99、85、154、153、138、183、190)的浓度平均值分别为 34.5 ng/g. lip、41.5 ng/g. lip 和 18.2 ng/g. lip。研究水域不同种类淡水鱼的食性、习性和代谢能力等是影响鱼体中 PBDEs 浓度的主要因素。鱼体中 BDE47 是主要的同族体,但是与大多数已报道的研究数据相比,鱼体中含有的六溴(BDE153、154)和七溴同族体(BDE183)比例较高,这与河流附近工厂生产八溴联苯醚工业品(以六溴、七溴和八溴同族体为主)相符。工厂生产的八溴联苯醚工业品以及河流上游径流带来的其他区域生产和使用的多溴联苯醚工业品释放到环境中,被河流中的淡水鱼类选择性地积累和代谢,形成了本研究区淡水鱼体中 PBDEs 特殊的同族体分布。

关键词: 淡水鱼; 多溴联苯醚; 阻燃剂生产厂; 气相色谱 – 质谱法

中图分类号: O657.63 **文献标识码:** A

多溴联苯醚(PBDEs)是全球使用最广泛的一类溴系阻燃剂,主要用于塑料制品、纺织品、电路板和建筑材料等[1]。多溴联苯醚混合物工业产品主要有三种:五溴联苯醚工业品(以四溴和五溴同族体为主),八溴联苯醚工业品(以六溴、七溴和八溴同族体为主)和十溴联苯醚工业品(以 BDE209 为主)[2]。PBDEs 属于添加型阻燃剂,添加量约占 5% ~30%,易释放到环境中[3]。1981 年首次在瑞典的梭鱼、鳗鲡和海鳟中发现了 PBDEs 的存在[4],之后大量的研究发现 PBDEs 广泛存在于各种环境介质中[5]。PBDEs 同时具有环境持久性、生物累积性和生物毒性,2009 年《斯德哥尔摩公约》(POPs 公约)正式将四溴联苯醚和五溴联苯醚、六溴联苯醚和七溴联苯醚列入持久性有机污染物名单[6-7]。鉴于 PBDEs 广泛的环境污染现状和严重的危害性,其在大气[8]、水[6]、土壤[9]、沉积物[10]、水生生物[7]、鸟[11]和人体[12]中的研究越来越受到我国关注,其中电子行业发达地区、电子废物处置区以及塑料制品生产区等重点污染区域是研究热点地区。许静等[6]对某塑料企业周边水体中 13 种 PBDEs 同族体进行分析,结果显示塑料企业周边水体 PBDEs 污染水平是自然水体浓度的 5 ~100 倍;刘庆龙等[9]分析了广东贵屿拆解场地及其周边 72 km^2 地区表层土壤中 8 种 PBDEs 同族体的浓度及分布特征,结果表

收稿日期:2017 – 02 – 20; **修回日期:**2017 – 06 – 15; **接受日期:** 2017 – 07 – 10

基金项目:环保行业公益性科研专项基金资助项目(201209016);苏州农业职业技术学院青年教师科研能力提升计划资助项目(PPN201711)

作者简介:徐洁,硕士,讲师,从事环境保护研究。E-mail: xujie3206@163.com。

明该地区表层土壤中 PBDEs 污染水平与我国其他电子拆解地土壤污染水平相当,并明显高于珠江三角洲;杨延梅等[7]对广东清远某电子废物焚烧区封闭水体中水生生物体 PBDEs 的累积特征进行研究,结果表明水生生物体内 21 种 PBDEs 同族体的浓度较我国其他地区开放性水体的水生生物体高出 1~3 个数量级。

PBDEs 可以通过生产阶段、使用阶段以及废物处置阶段的释放等多种途径进入环境,其中生产多溴联苯醚混合物工业品的工厂是 PBDEs 污染物最明显的释放源之一[3,13],因此,对阻燃剂生产厂周边 PBDEs 的研究对于更好地理解 PBDEs 的累积特征和环境过程具有十分重要的现实意义。本文选择江苏某阻燃剂生产厂(主要生产八溴联苯醚工业品,同时也生产其他非溴系阻燃剂)周边的淡水河流作为研究区,采用气相色谱-质谱法(GC-MS)分析该河流 5 种淡水鱼中 PBDEs 的浓度和同族体分布特征,探讨鱼体内 PBDEs 的可能来源。

1　实验部分

1.1　仪器设备

TraceGC Ultra-Polaris Q 气相色谱-质谱仪(美国 ThermoFisher 公司);AccuPrep MPS 凝胶渗透色谱净化系统(J2 Scientific,柱子规格 200 mm×30 mm,内装 Bio-Beads S-X3 填料,流动相 1∶1 环乙烷/乙酸乙酯,*V*/*V*);冷冻干燥机(Labconco);索氏提取器,水浴锅,旋转蒸发仪,真空泵,氮吹仪。

1.2　标准样品和主要试剂

PBDEs 标准样品(BDE17、28、47、66、71、85、99、100、138、153、154、183、190)购自 Cambridge Isotope Laboratories(MA,USA);回收率指示物 ^{13}C-BDE139 购自 Wellington Laboratories(加拿大);定量内标 ^{13}C-PCB178 购自 Cambridge Isotope Laboratories(MA,USA)。正己烷、二氯甲烷(农残级,美国 Tedia 公司);硅胶、无水硫酸钠(Sigma-Aldrich 公司)。

1.3　样品采集和处理

选择江苏某 PBDEs 生产厂周边的淡水鱼为研究对象,共采集 5 种 16 条鱼,鱼样的形体特征、食性、习性等详细信息见表 1。河流距离 PBDEs 生产厂大约 200 m,工厂产生的污水通过排污管道排放到河流中。样品制备和前处理方法参考文献[14]并做了一些改进。鱼样加冰运回实验室后测定鱼长和鱼重,用解剖刀获取鱼体腹部和背部肌肉(去皮)、肝脏和鱼卵,冷冻干燥并粉碎。取部分鱼样肌肉组织冻干粉分析稳定氮同位素值($\delta^{15}N$)来获得其在食物网中所处的营养级,测定方法参考文献[15]。

表 1　淡水鱼样品信息

Table 1　Sample information of freshwater fish

鱼类	鱼样数量	鱼样长度(cm)	鱼样质量(g)	$\delta^{15}N$ 值范围(均值,‰)	脂肪含量范围(均值,%)	食性	习性
鲫鱼	3	19~20	143~238	6.8~15 (12)	肌肉 2.9~7.0(4.3) 肝脏 8.2~10 (9.0) 鱼卵 6.7~10 (8.4)	杂食性	底栖
鲤鱼	4	26~51	264~1817	8.9~16 (13)	肌肉 2.8~6.3(4.7) 肝脏 14~22(19) 鱼卵 12	杂食性	底栖
餐条	3	14~24	38~190	13~16 (15)	肌肉 6.1~18(11) 肝脏 11~30(22) 鱼卵 14	杂食性	中上层
鲶鱼	3	23~39	180~519	8.1~17 (14)	肌肉 2.2~14(6.5) 肝脏 5.0~15(9.6) 鱼卵 9.7~11(10)	肉食性	底栖
黑鱼	3	20~24	135~185	13~15 (14)	肌肉 2.3~3.2(2.7) 肝脏 13~31(25)	肉食性	底栖

称取 4 g 左右均匀的鱼样组织冻干粉,转入提取套筒,加入 6 ng 回收率指示物^{13}C - BDE139,采用正己烷 - 二氯甲烷(1∶1,*V*/*V*)溶剂 180 mL 进行索氏提取,时间 24 h。通过容器增重法测定脂肪含量,使用凝胶渗透色谱去除脂肪。制备微型纯化柱对样品进行净化处理,用少量玻璃棉(二氯甲烷洗涤,180℃烘干)堵住小柱下端,依次转入 0.25 g 硅胶(180℃活化 2 h,下同)、0.50 g 酸性硅胶(44%,*w*/*w*)、0.25 g 硅胶和 0.30 g 硫酸钠(马弗炉 450℃烘烤 6 h),干法填柱。先用 7 mL 二氯甲烷、10 mL 正己烷对纯化柱预淋洗,加入萃取浓缩液,用 13 mL 正己烷洗脱。收集流出液,旋转浓缩至约 1 mL,氮吹定容至约 50 μL,加 5 ng 定量内标^{13}C - PCB178,定容到 100 μL,GC - MS 测定。

1.4　仪器分析

色谱条件:DB - XLB 色谱柱,15 m × 0.25 mm × 0.25 μm;进样口温度 300℃;传输线温度 300℃;程序升温:60℃保持 1 min,以 30℃/min 升至 140℃并保持 1 min,再以 15℃/min 升至 200℃,然后以 3℃/min 升至 220℃,再以 10℃/min 升至 245℃,然后以 5℃/min 升至 280℃,再以 10℃/min 升至 315℃并保持 6 min;载气为氦气,流速 1.0 mL/min;不分流进样,进样体积为 1 μL。

质谱参数:电离模式为电子轰击源(EI),能量为 70 eV;离子源温度 240℃;扫描方式为二级质谱(MS/MS)与选择离子模式(SIM)同时扫描,扫描离子见表 2,其中采用色谱保留时间和二级质谱特征离子定性,采用内标法选择离子模式定量。

表 2　二级质谱扫描和选择离子扫描 PBDEs 及内标特征离子

Table 2　Characteristic ions of PBDEs and internal standard for mass/mass and SIM scanning conditions

PBDEs 同族体	二级质谱(MS/MS)		选择离子模式(SIM)特征离子(*m*/*z*)
	母离子(*m*/*z*)	子离子(*m*/*z*)	
三溴同族体	405.8	238 ~ 258/395 ~ 415	248.0/405.8
四溴同族体	485.6	315 ~ 335/475 ~ 495	326.0/485.6
五溴同族体	563.5	393 ~ 413/553 ~ 573	405.8/563.5
六溴同族体	643.4	473 ~ 493/633 ~ 653	483.7/643.4
七溴同族体	723.3	551 ~ 571/713 ~ 733	563.7/723.3
回收率指示物 ^{13}C - BDE139	653.4	485 ~ 505/645 ~ 665	495.6/653.4
定量内标 ^{13}C - PCB178	407.8	140 ~ 350	372.9/407.8

1.5　质量控制

每批 5 ~ 7 个样品做一个流程空白,流程空白中均未检出待测目标物,因此结果未扣除空白值。方法检测限是衡量方法灵敏度的指标,即在规定的实验条件下,分析方法能够检测出样品中目标物的最低浓度。根据对空白的测定确定噪声,以 3 倍噪声峰高对应的浓度为方法检测限,即 0.29 ~ 1.59 ng/g. lip。对于分析物浓度低于检测限的样品,计算时以 0 表示。回收率指示物^{13}C - BDE139 回收率为 72.7% ±15.3%,结果经回收率校正。

1.6　统计检验

数据统计检验采用 SPSS 22.0 软件。分别使用 Mann - Whitney U 检验和 Kruskal - Wallis 检验来判断两独立样本和多独立样本是否存在显著差异。相伴概率小于 0.05(P < 0.05)则认为存在显著差异。

2　结果与讨论

2.1　鱼不同组织中 PBDEs 的浓度及差异特征

对淡水鱼肌肉、肝脏和鱼卵组织中 13 种 PBDEs(BDE17、28、71、47、66、100、99、85、154、153、138、183、190)进行了检测,获得肌肉、肝脏和鱼卵组织中 $\sum_{13}$PBDEs 的浓度范围分别为未检出 ~ 130 ng/g. lip(用脂重统一结果,单位 ng/g. lip,下同)、未检出 ~ 252 ng/g. lip 和未检出 ~ 33.3 ng/g. lip,$\sum_{13}$PBDEs 的浓度平均值分别为 34.5 ng/g. lip、41.5 ng/g. lip 和 18.2 ng/g. lip。用脂重统一结果时,淡水鱼样品肌肉、肝脏和鱼卵不同组织中 $\sum_{13}$PBDEs 浓度没有显著差异(Kruskal - Wallis 检验,P = 0.809);而用湿重统一结果时(单位 pg/g. ww),肝脏和鱼卵中 $\sum_{13}$PBDEs 浓度显著高于肌肉组织中 $\sum_{13}$PBDEs 浓度(Kruskal - Wallis 检验,P = 0.028)。已有研究表明,当用湿重统一结果时,鱼样肝脏组织和鱼卵组织中的 PBDEs 浓度高于肌肉组织中的浓度,可能与脂肪含量的差异有关,因为脂肪被认为是这些亲脂性污染物的主要的汇[16]。本研究中鱼类肝脏(17%)和鱼卵(11%)的平均脂肪含量要高于肌肉组织(5.7%)。此外,也可能是脂肪对这些亲脂性污染物的选择性积累造成的,这种选择性积累过程与外源性代谢过程中肝脏的解毒作用有关[16]。

2.2　不同鱼类之间 PBDEs 的浓度及差异特征

各种鱼类肌肉组织的 $\sum_{13}$PBDEs 浓度见图 1a。根据图 1a 所示,5 种鱼类肌肉组织的 $\sum_{13}$PBDEs 浓度存在显著差异(Kruskal - Wallis 检验,P = 0.028),鲶

鱼、鲤鱼、黑鱼、鲫鱼、餐条肌肉组织中$\sum_{13}$PBDEs 浓度的平均值分别为 77、50、24、14、2.5 ng/g. lip。各种鱼类肝脏组织的$\sum_{13}$PBDEs 浓度见图 1b。根据图 1b 所示,5 种鱼类肝脏组织的$\sum_{13}$PBDEs 浓度存在显著差异(Kruskal – Wallis 检验,$P = 0.044$),鲶鱼、黑鱼、鲫鱼、鲤鱼、餐条肝脏组织中$\sum_{13}$PBDEs 浓度的平均值分别为 132、44、18、18、3.2 ng/g. lip。

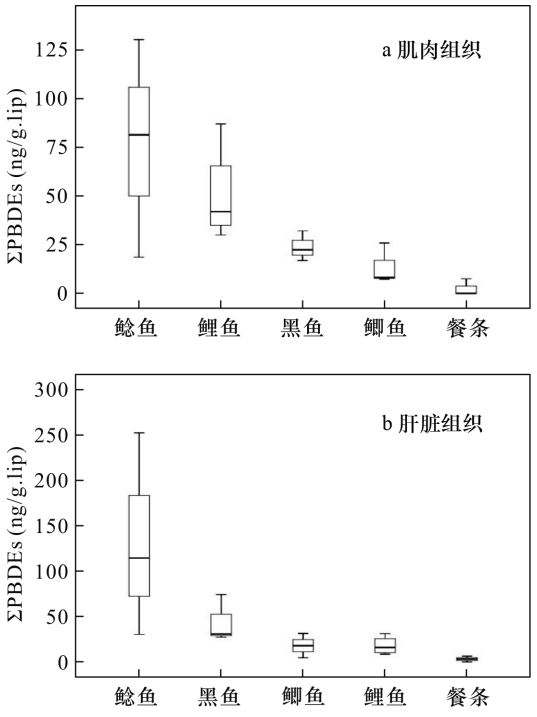


图 1　淡水鱼样品(a)肌肉组织、(b)肝脏组织中$\sum_{13}$PBDEs 浓度

Fig. 1　Concentrations of $\sum_{13}$PBDEs in (a) muscle tissue and (b) liver tissue of freshwater fish

各种鱼类的δ^{15}N 值见表 1。其中,鲫鱼、鲤鱼、鲶鱼的δ^{15}N 值个体差异较大,分别为 6.8‰~15‰、8.9‰~16‰和 8.1‰~17‰,可能与鱼体尺寸上的差异有关。而餐条和黑鱼的δ^{15}N 值大致相同,平均值分别为 15‰和 14‰,无显著性差异(Mann – Whitney U 检验,$P = 0.827$),因此这两种鱼处在同一营养级,按照生物放大理论,鱼体中 PBDEs 的浓度也应该大致相同,但结果显示餐条体内 PBDEs 浓度低于黑鱼,这表明营养级不是影响本研究水域不同种类淡水鱼中 PBDEs 浓度的主要因素,而其他因素的影响可能更为重要。PBDEs 是一类易结合在颗粒上的有机化合物,因此容易沉积在底泥中,而底栖生物以这些有机颗粒为食,底栖鱼类又经常摄食这些底栖生物,因而更易积累 PBDEs。如有研究表明珠江河口宽体舌鳎含有较高浓度的 PBDEs,即与其底栖的习性有关[17]。Guo 等[18]比较了珠江三角洲采集的 5 种鱼类不同组织中的 PBDEs 浓度,结果表明鳙鱼含有的 PBDEs 浓度最低,与其食性有关,因为其他 PBDEs 浓度较高的 4 种鱼都是肉食性鱼类。本研究水域鲶鱼体内 PBDEs 浓度高,也应与其肉食食性和底栖习性有关,而餐条体内的 PBDEs 浓度低,应与其杂食食性和常游弋于浅水区中上层的习性有关。另一方面,有研究表明,珠江河口鲴鱼(底栖)的 PBDEs 浓度水平低于银鲳(典型中层浮游鱼类,主要以浮游动物和小虾为食)与鲴鱼高代谢能力有关[17]。本研究水域的鲤鱼和黑鱼同属底栖鱼类,鲤鱼属杂食性鱼类,而黑鱼属肉食性鱼类,但鲤鱼肌肉组织中 PBDEs 浓度高于黑鱼,也应与鲤鱼和黑鱼的代谢能力方面的差异有关,具体的原因和机制还有待进一步的研究。

2.3　与国内外其他地区鱼体内 PBDEs 浓度的比较

与国内外不同地区鱼类肌肉组织的 PBDEs 浓度比较(表 3),本研究水域淡水鱼肌肉组织中$\sum$PBDEs浓度均值为 34.5 ng/g. lip(用湿重统一结果时浓度均值为 251 pg/g. ww),低于我国东江干流(81 ng/g. lip 或 519 pg/g. ww)[19]、长江流域(120 ng/g. lip)[16]、浙江台州某电子废弃物拆解地周围河流(5366.07 ng/g. lip 或 65.17 ng/g. ww)[20]、欧洲(119 ng/g. lip)[21]和北美(1050 ng/g. lip)[21]。

由于各地分析的鱼的种类不同,另外所检测的 PBDEs 同族体也有所差别,因此本研究除了分析 PBDEs 的总浓度,进一步比较了鱼体中 PBDEs 同族体检出频率和含量最高的 BDE47 的浓度。分析结果表明,本研究水域鱼体中的 BDE47 浓度均值为 12.7 ng/g. lip(用湿重统一结果时浓度均值为 92.9 pg/g. ww),与本水域鱼类肌肉组织中的$\sum$PBDEs 浓度特征类似,同样低于我国东江干流(51 ng/g. lip)[19]、长江流域(37 ng/g. lip)[16]、浙江台州某电子废弃物拆解地周围河流(31 ng/g. ww)[20]、欧洲(81.8 ng/g. lip)[21]和北美(622 ng/g. lip)[21]。Dodder 等[22]报道了美国哈德利湖 PBDEs 生产厂污染源附近淡水鱼中 PBDEs 的污染水平,PBDEs 总浓度和 BDE47 浓度的平均值分别为 1600 ng/g. lip 和 809 ng/g. lip,远远高于本研究水域。这些结果表明,与其他地区相比,本研究水域淡水鱼体内 PBDEs 浓度不高,究其原因之一是,该河流附近的阻燃剂生产厂投产时间不长且 PBDEs 产量不大。此外,采集的淡水鱼样品鱼龄偏小也是另一因素。

表 3　国内外鱼体中 PBDEs 的浓度

Table 3　Concentration of PBDEs in fishes from different locations

地区	∑PBDEs 浓度均值		BDE47 浓度均值		所测 PBDEs 同族体	参考文献
	脂重 (ng/g. lip)	湿重 (pg/g. ww)	脂重 (ng/g. lip)	湿重 (pg/g. ww)		
本研究水域(江苏)	34.5	251	12.7	92.9	BDE17,28,47,66,71,85,99,100,138,153,154,183,190	本文
东江	81	519	51	–	BDE28,47,66,85,99,100,138,153,154,183	[19]
长江	120	–	37	–	BDE3,15,28,47,99,100,153,154,183,196,197,206,207,209	[16]
浙江台州	5366.07	65170	–	31000	BDE47,99,100,153,154,183	[20]
欧洲	119	–	81.8	–	BDE47,99,100,153,154	[21]
北美	1050	–	622	–	BDE47,99,100,153,154	[21]
美国哈德利湖	1600	–	809	–	BDE47,99,100,153,154,190,209	[22]

2.4　本研究区鱼体内 PBDEs 同族体的分布特征

13 种检测的 PBDEs 同族体中,除 BDE17、28、138 未检出外,其余 10 种同族体均有检出,BDE71、47、66、100、99、85、154、153、183、190 在样品中的检出率分别为 32%、89%、5.3%、66%、58%、2.6%、50%、45%、61%、2.6%。图 2 比较了五溴联苯醚工业品 DE-71、八溴联苯醚工业品 DE-79[2] 以及本研究水域淡水鱼肌肉、肝脏和鱼卵组织中各 PBDEs 同族体的分布情况,结果显示,肌肉、肝脏和鱼卵等不同鱼体组织中各 PBDEs 同族体的分布相似。

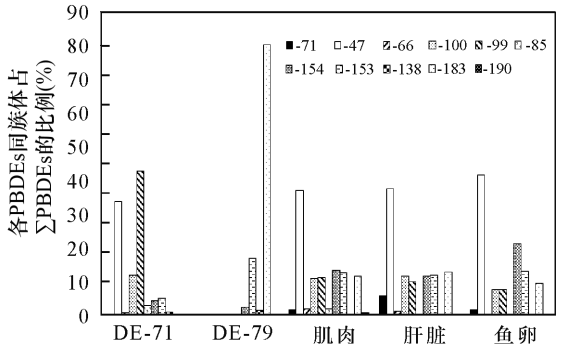


图 2　五溴联苯醚工业品 DE-71、八溴联苯醚工业品 DE-79[2] 以及淡水鱼样品肌肉、肝脏和鱼卵组织中 PBDEs 组成模式

Fig. 2　Composition patterns of PBDEs in penta-BDE technical mixture DE-71, octa-BDE technical mixture DE-79[2], and muscle, liver and egg tissues of freshwater fish samples in present study

与大多数已报道的研究数据相比[17,21,23],样品中 BDE47 所占的比例相对较低,但 BDE47 仍然是主要的同族体。与五溴工业品 DE-71 相比[2],样品中 BDE47 所占的比例相对较高,而 BDE99 所占的比例相对较低,这反映了鱼体对 PBDEs 不同同族体代谢能力的不同。值得注意的是,本研究鱼体中 PBDEs 同族体的整体分布与这些报道有所不同。通常,鱼体中的分布为 BDE47 > BDE100 + BDE99 > BDE154 + BDE153[17,21,23]。例如,在北美:BDE47 占 47%,BDE99 和 BDE100 共占 42%,BDE153 和 BDE154 共占 12%;在欧洲:BDE47 占 69%,BDE99 和 BDE100 共占 28%,BDE153 和 BDE154 共占 7.6%[21];但在本研究水域:BDE47 占 37%,BDE99 和 BDE100 共占 21%,BDE153 和 BDE154 共占 27%,BDE183 占 11%,可见鱼样中含有的六溴(BDE153、154)和七溴同族体(BDE183)比例较高,表明采样点附近可能存在释放八溴联苯醚工业品的污染源,且工业品组成和 DE-79 相似,其中 BDE183 是主要的同族体,这与河流附近工厂主要生产八溴联苯醚工业品相符。工厂生产的八溴联苯醚工业品(同族体组成与 DE-79 类似)以及河流上游径流带来的其他区域生产或使用的多溴联苯醚工业品释放到环境中,被河流中的淡水鱼类选择性的积累和代谢,因而形成了本研究水域淡水鱼体中 PBDEs 特殊的同族体分布。由此可见,鱼体内 PBDEs 同族体的分布特征很好地体现了周边阻燃剂生产厂的 PBDEs 产品特征。

3 结论

本研究采用气相色谱－质谱法(GC－MS)对江苏某阻燃剂生产厂周边淡水河流 5 种淡水鱼中 13 种 PBDEs 进行分析。研究表明,研究水域淡水鱼的食性、习性和代谢能力等是影响不同种类淡水鱼中 PBDEs 浓度的主要因素。鱼体中 BDE47 是主要的同族体,但是与大多数其他已报道的研究数据相比,鱼体中含有的六溴(BDE153、154)和七溴同族体(BDE183)比例较高,这与河流附近工厂生产八溴联苯醚工业品(以六溴、七溴和八溴同族体为主)相符。因此,PBDEs 生产工厂是附近水系环境中鱼体内 PBDEs 的主要来源。鱼体内 PBDEs 浓度和同族体分布特征体现了周边阻燃剂生产厂 PBDEs 的生产情况和产品特征,该研究结果有助于更好地理解 PBDEs 的累积特征和环境过程。

4 参考文献

[1] de Wit C A. An overview of brominated flame retardants in the environment[J]. Chemosphere, 2002, 46(5): 583－624.

[2] Guardia M J L, Hale R C, Harvey E. Detailed polybrominated diphenyl ether (PBDE) congener composition of the widely used penta-, octa-, and deca-PBDE technical flame-retardant mixtures[J]. Environmental Science and Technology, 2006, 40(20): 6247－6254.

[3] Watanabe I, Sakai S I. Environmental release and behavior of brominated flame retardants [J]. Environment International, 2003, 29(6): 665－682.

[4] Andersson Ö, Blomkvist G. Polybrominated aromatic pollutants found in fish in Sweden[J]. Chemosphere, 1981, 10(9): 1051－1060.

[5] Sjödin A. Occupational and Dietary Exposure to Organohalogen Substances, with Special Emphasis on Polybrominated Diphenyl Ethers[D]. Sweden: Stockholm University, 2000.

[6] 许静,钱汪洋,孔德洋,等. 塑料企业周边水体中多溴联苯醚的污染特征[J]. 生态毒理学报, 2016, 11(2): 444－452.
Xu J, Qian W Y, Kong D Y, et al. Pollution characteristics of polybrominated diphenyl ethers in water surrounding plastic enterprise[J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2016, 11(2): 444－452.

[7] 杨延梅,陶义,唐阵武,等. 典型电子废物焚烧区水生生物多溴联苯醚累积特征[J]. 环境科学研究, 2013, 26(4): 439－445.
Yang Y M, Tao Y, Tang Z W, et al. Bioaccumulation of polybrominated diphenyl ethers in aquatic species from the typical e-waste burning site[J]. Research of Environmental Sciences, 2013, 26(4): 439－445.

[8] 林海涛,李琦路,张干,等. 中国 8 个城市大气多溴联苯醚的污染特征及人体暴露水平[J]. 环境科学, 2016, 37(1): 10－15.
Lin H T, Li Q L, Zhang G, et al. Atmospheric polybrominated diphenyl ethers in eight cities of China: Pollution characteristics and human exposure[J]. Environmental Science, 2016, 37(1): 10－15.

[9] 刘庆龙,焦杏春,王晓春,等. 贵屿电子废弃物拆解地及周边地区表层土壤中多溴联苯醚的分布趋势[J]. 岩矿测试, 2012, 31(6): 1006－1014.
Liu Q L, Jiao X C, Wang X C, et al. Spatial distribution of PBDEs in topsoils from electronic waste dismantling sites and the surrounding areas in Guiyu, Guangdong Province[J]. Rock and Mineral Analysis, 2012, 31(6): 1006－1014.

[10] Yuan Z J, Liu G J, Lam M H W, et al. Occurrence and levels of polybrominated diphenyl ethers in surface sediments from the Yellow River Estuary, China[J]. Environmental Pollution, 2016, 212: 147－154.

[11] Huang K, Lin K F, Guo J, et al. Polybrominated diphenyl ethers in birds from Chongming Island, Yangtze Estuary, China: Insight into migratory behavior[J]. Chemosphere, 2013, 91(10): 1416－1425.

[12] Zheng J, Chen K H, Luo X J, et al. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in paired human hair and serum from e-waste recycling workers: Source apportionment of hair PBDEs and relationship between hair and serum[J]. Environmental Science and Technology, 2014, 48(1): 791－796.

[13] Alcock R E, Sweetman A J, Prevedouros K, et al. Understanding levels and trends of BDE－47 in the UK and North America: An assessment of principal reservoirs and source inputs[J]. Environment International, 2003, 29(6): 691－698.

[14] 刘晓华,高子燊,于红霞. GC/MS 法测定生物样品中多溴联苯醚类化合物[J]. 环境科学, 2007, 28(7): 1595－1599.
Liu X H, Gao Z S, Yu H X. Determination of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in biota using GC/MS method[J]. Environmental Science, 2007, 28(7): 1595－1599.

[15] 孙德玲,曹亚澄,孙国庆. 用单路三束质谱法测定生物样品的^{15}N丰度[J]. 核农学报, 1999, 13(5): 285－290.
Sun D L, Cao Y C, Sun G Q. Determination of ^{15}N

abundance in biotic samples by mass spectrometer with single way and three beams [J]. Journal of Nuclear Agricultural Sciences,1999,13(5):285 - 290.

[16] Xian Q M, Ramu K, Isobe T, et al. Levels and body distribution of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and hexabromocyclododecanes (HBCDs) in freshwater fishes from the Yangtze River, China[J]. Chemosphere, 2008,71(2):268 - 276.

[17] Xiang C H, Luo X J, Chen S J, et al. Polybrominated diphenyl ethers in biota and sediments of the Pearl River Estuary, South China[J]. Environmental Toxicology and Chemistry,2007,26(4):616 - 623.

[18] Guo Y, Meng X Z, Tang H L, et al. Distribution of polybrominated diphenyl ethers in fish tissues from the Pearl River Delta, China: Level, composition, and potential sources [J]. Environmental Toxicology and Chemistry,2008,27(3):576 - 582.

[19] 詹蔚,陈来国,范瑞芳,等. 东江野生鱼中多溴联苯醚的污染特征[J]. 农业环境科学学报,2013,32(7):1309 - 1314.
Zhan W, Chen L G, Fan R F, et al. Polluted characteristic of polybrominated diphenyl ethers in wild fish muscle from Dongjiang River [J]. Journal of Agro-Environment Science,2013,32(7):1309 - 1314.

[20] 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,2014,35(8):3175 - 3182.
Wang J X, Wang C Y, Liu L L, et al. Distribution of polybrominated diphenyl ethers in wild crucian carp and exposure estimation of dietary intake[J]. Environmental Science,2014,35(8):3175 - 3182.

[21] Hites R A. Polybrominated diphenyl ethers in the environment and in people: A meta-analysis of concentrations [J]. Environmental Science and Technology, 2004, 38(4):945 - 956.

[22] Dodder N G, Strandberg B, Hites R A. Concentrations and spatial variations of polybrominated diphenyl ethers and several organochlorine compounds in fishes from the Northeastern United States [J]. Environmental Science and Technology,2002,36(2):146 - 151.

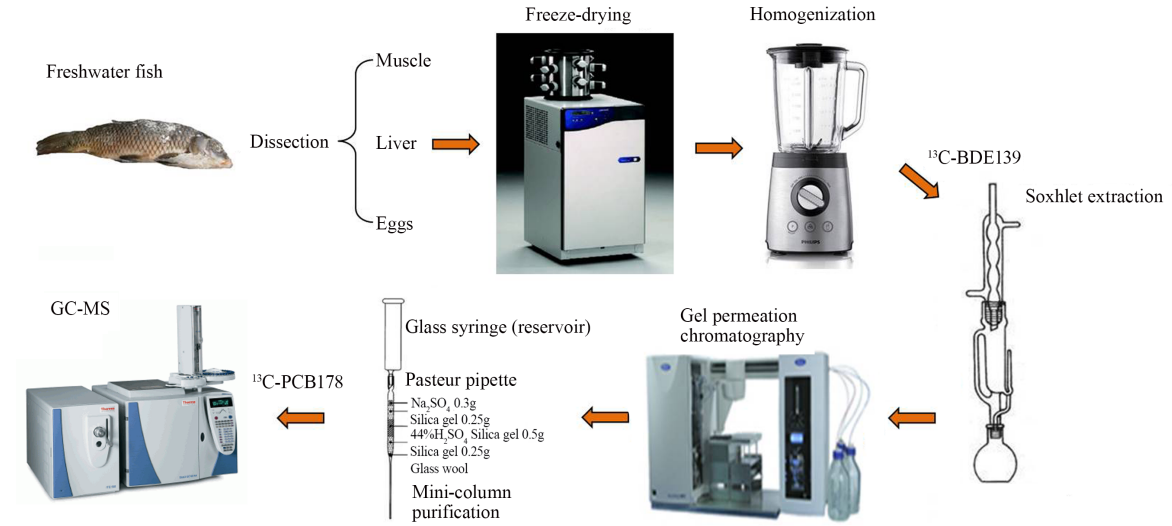
[23] Streets S S, Henderson S A, Stoner A D, et al. Partitioning and bioaccumulation of PBDEs and PCBs in Lake Michigan[J]. Environmental Science and Technology, 2006,40(23):7263 - 7269.

Determination of Polybrominated Diphenyl Ethers and Bioaccumulation in Freshwater Fish Surrounding a Flame Retardant Manufacturing Plant by Gas Chromatography-Mass Spectrometry

XU Jie[1,2], *XIAN Qi-ming*[2]
(1. School of Environmental Engineering, Suzhou Polytechnic Institute of Agriculture, Suzhou 215008, China;
2. State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of Environment, Nanjing University, Nanjing 210023, China)

Highlights

- PBDEs in muscle, liver and eggs of freshwater fishes surrounding a flame retardants manufacturing plant were determined by GC-MS.
- Feeding and living habits as well as metabolic ability, rather than trophic level, mainly influenced the concentrations of PBDEs in the fishes.
- Relatively higher proportion of hexa- and hepta-BDEs was found in the fishes, which was consistent with the octa-BDE technical mixtures produced from the plant.



Abstract: In recent years, the research on polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) has been heavily concentrated in polluted areas, such as the developed areas of the electronic industry, electronic waste disposal arrears, and plastic materials production areas. Research on PBDEs surrounding a flame retardant manufacturing plant may contribute to a better comprehension of their bioaccumulation characteristics and environmental processes. Five species of fish were collected from a freshwater environment surrounding a PBDE technical mixtures manufacturing plant in Jiangsu Province. Concentrations of thirteen PBDE congeners were determined by Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS). Results show that the average concentrations of $\sum_{13}$PBDEs (BDE17, 28, 71, 47, 66, 100, 99, 85, 154, 153, 138, 183, 190) in muscle, liver and egg tissues are 34.5 ng/g. lip, 41.5 ng/g. lip and 18.2 ng/g. lip, respectively. Feeding and living habits as well as metabolic ability may influence the occurrence of PBDEs in fish in this area. BDE47 was the predominant compound in most fish samples, however, the fish in the present study have a higher proportion of hexa- and hepta-BDEs such as BDE153, BDE154 and BDE183 compared to the data reported in other studies, which is consistent with the octa-BDE technical mixtures (dominated by hexa-, hepta- and octa-BDEs) from the manufacturing plant near the river. The octa-BDE technical mixtures produced here, and the PBDE technical mixtures produced and used in other regions were carried in by upstream runoff and released into the environment, which were selectively bioaccumulated and metabolized by freshwater fish, resulting in the specific distribution of PBDE congeners in fish in this area.

Key words: freshwater fishes; polybrominated diphenyl ethers; flame retardant manufacturing plant; Gas Chromatography-Mass Spectrometry