

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第35卷 第8期

Vol.35 No.8

2014

中国科学院生态环境研究中心 主办

科学出版社 出版



目次

2012年春季京津冀地区一次沙尘暴天气过程中颗粒物的污染特征分析	刘庆阳, 刘艳菊, 赵强, 张婷婷, 张美根, 王存美 (2843)
杭州灰霾天气超细颗粒浓度分布特征	陈秋方, 孙在, 谢小芳 (2851)
气象因素对广州市大气中二噁英污染特征的影响	杜国勇, 苏原, 任明忠, 张素坤, 青宪 (2857)
龙凤山本底站大气 CO ₂ 数据筛分及浓度特征研究	栾天, 周凌晔, 方双喜, 姚波, 王红阳, 刘钊 (2864)
区域传输对华东森林及高山背景点位大气污染物浓度的影响	苏彬彬, 许榕洋, 张若宇, 纪贤鑫 (2871)
天津市夏季蜂窝状溶蚀器涂层溶液浓度确定的实验研究	张诗建, 姬亚芹, 张雷波, 赵雪艳, 朱振宇, 杨文 (2878)
铅锌冶炼厂不同工艺铅元素粒径分布特征	梁俊宁, 李文慧, 葛毅, 陈洁, 宋丽娜, 刘杰 (2883)
KI 改性黏土脱除烟气中单质汞的研究	沈伯雄, 陈建宏, 蔡记, 何川, 李卓 (2890)
污泥直接干化产生的恶臭及挥发性有机物特征研究	陈文和, 邓明佳, 罗辉, 张婧赢, 丁文杰, 刘俊新, 李琳 (2897)
基于风险管理的区域(流域)地下水污染预警方法研究	白利平, 王业耀, 郭永丽, 周友亚, 刘俐, 颜增光, 李发生 (2903)
1980~2010年浙江某典型河流硝态氮通量对净人类活动氮输入的动态响应	张柏发, 陈丁江 (2911)
南京仙林新市区土地利用结构与格局对湿地水环境氮、磷影响研究	蔡春晓, 刘红玉, 李玉凤, 王聪, 侯明行 (2920)
三江平原典型沼泽湿地养分累积与沉积特征	李瑞利, 柴民伟, 邱国玉, 石福臣, Sasa Kaichiro (2928)
岩溶地下河流域表层土壤多环芳烃污染特征及来源分析	蓝家程, 孙玉川, 师阳, 徐昕, 袁道先, 胡宁 (2937)
亚热带典型岩溶区地表溪流水文地球化学昼夜变化及其影响因素研究	张陶, 蒲俊兵, 袁道先, 章程, 何师意, 于爽, 刘文, 莫雪, 周建超, 杨会, 唐伟 (2944)
藏南干旱区湖泊及地热水体氢氧同位素研究	肖可, 沈立成, 王鹏 (2952)
广西五里峡水库夏季溶解无机碳行为的初步研究	刘文, 蒲俊兵, 于爽, 章程, 区绎如, 袁道先, 杨会, 唐伟 (2959)
铜陵相思河流域重金属分布特征研究	陈莉薇, 徐晓春, 王军, 陈芳 (2967)
不同压力作用下太湖蓝藻气囊体积分数及上浮特性研究	王巍, 丛海兵, 徐亚军, 陈雯婧, 徐思涛, 吴军, 蒋新跃 (2974)
酸性条件下Ti(IV)催化 O ₃ /H ₂ O ₂ 降解邻苯二甲酸二甲酯	高燕, 沈佟栋, 陈尧, 周慧华, 童少平 (2980)
无机离子与胡敏酸对零价铁去除水中Pb(II)、Hg(II)的影响	施秋伶, 周欣, 张进忠, 邱昕凯 (2985)
羟基磷灰石-四氧化三铁-沸石复合材料制备及去除水中刚果红研究	方巧, 林建伟, 詹艳艳, 杨孟娟, 郑雯婧 (2992)
不锈钢 201、304 和 316L 在模拟污水管道反应器中的腐蚀	鲍国栋, 左剑恶, 王雅娟, 千里里 (3002)
微滤过程中腐殖酸与膜表面黏附特性的试验研究	王磊, 王磊, 黄丹曦, 王旭东 (3007)
不同类型 LDHs 对垂直流人工湿地无烟煤基质的覆膜改性及其脱氮效果研究	张翔凌, 郭露, 陈俊杰, 刘小婷, 徐璐, 陈巧珍, 王晓晓 (3012)
SPG 膜曝气-基因工程菌生物膜反应器处理阿特拉津废水研究	刘春, 龚鹏飞, 肖太民, 张明, 年永嘉, 杨景亮, 张晶 (3018)
SPG 膜微气泡曝气生物膜反应器运行性能影响因素研究	张磊, 张明, 刘春, 张静, 刘俊良 (3024)
曝气膜生物反应器运行过程中污泥活性特征变化及其对膜污染的影响	陈烜, 汤兵, 张姿, 宾丽英, 黄绍松, 付丰连, 邱兵 (3031)
限量曝气进水时间对硝化颗粒污泥的影响特性研究	刘文如, 阴芳芳, 王建芳, 沈耀良 (3038)
UASBB 厌氧氨氧化反应器处理污泥脱水液的影响因素研究	李亚峰, 马晨曦, 张驰 (3044)
开封周边地区地表灰尘中汞背景值及其应用	陈彦芳, 马建华, 董运武, 刘德新, 陈星 (3052)
北京市幼儿园地面尘中有毒金属浓度及其健康风险	段恒轶, 吴亚涛, 王珏, 刘兆荣 (3060)
珠三角电子垃圾和城市地区家庭灰尘中多氯联苯的来源及暴露风险	朱智成, 陈社军, 丁南, 王璟, 罗孝俊, 麦碧娴 (3066)
温带典型草原土壤总有机碳及溶解性有机碳对模拟氮沉降的响应	齐玉春, 彭琴, 董云社, 肖胜生, 孙良杰, 刘欣超, 何亚婷, 贾军强, 曹丛丛 (3073)
不同肥料种类对稻田红壤碳氮淋失的影响	刘希玉, 邹敬东, 徐丽丽, 张心昱, 杨风亭, 戴晓琴, 王忠强, 孙晓敏 (3083)
低分子有机酸对土壤中 Cu 化学形态的影响	黄国勇, 付庆灵, 朱俊, 万田英, 胡红青 (3091)
EDTA 与柠檬酸复配洗涤修复多重金属污染土壤效果研究	尹雪, 陈家军, 蔡文敏 (3096)
不同生态系统土壤生化特征及其与土壤呼吸和 N ₂ O 排放的关系	陈玲, 范会, 蒋静艳 (3102)
黄河口不同恢复阶段湿地土壤 N ₂ O 产生的不同过程及贡献	孙文广, 孙志高, 甘卓亭, 孙万龙, 王伟 (3110)
猪粪化肥配施对双季稻田 CH ₄ 和 N ₂ O 排放及其全球增温潜势的影响	王聪, 沈健林, 郑亮, 刘杰云, 秦红灵, 李勇, 吴金水 (3120)
我国北方两地区环境臭氧浓度对矮菜豆生长的影响	袁相洋, 张巍巍, 孙敬松, 胡恩柱, 张玉龙, 张红星, 田媛, 冯兆忠 (3128)
丛枝菌根影响纳米 ZnO 对玉米的生物效应	王卫中, 王发园, 李帅, 刘雪琴 (3135)
丛枝菌根对翅荚木生长及吸收累积重金属的影响	李霞, 彭霞薇, 伍松林, 李志茹, 冯红梅, 江泽平 (3142)
含磷物质对水稻吸收土壤砷的影响	雷鸣, 曾敏, 廖柏寒, 胡立琼, 周航, 龙水波 (3149)
重金属铬(VI)的生态毒性及其土壤环境基准	王晓南, 刘征涛, 王婉华, 张聪, 陈丽红 (3155)
维生素 B ₁₂ 对脱氮功能蓝藻降解 2,4,4'-三氯联苯的促进作用研究	刘嘉裕, 肖文丰, 鲁莉萍, 张杭君 (3162)
己烯雌酚降解菌株沙雷氏菌的分离鉴定及其降解特性	徐冉芳, 孙敏霞, 刘娟, 汪泓, 李欣, 朱雪竹, 凌婉婷 (3169)
多溴联苯醚在市場鲫鱼体内分布和食鱼暴露量	王俊霞, 王春艳, 刘莉莉, 周啸宇, 刘洋成, 林匡飞 (3175)
稀有鮐鮓 HMGR 基因全长克隆及雄鱼经五氯酚暴露基因表达的分析	邓川, 毛思予, 熊力, 张晓峰, 李伟, 高香, 刘秋萍, 陈韵, 刘堰 (3183)
藻细胞和高岭土的存在对病毒 MS2 存活的影响	何强, 吴庆庆, 马红芳, 周真明, 苑宝玲 (3192)
多胺功能化介孔炭对 Pb(II) 的吸附动力学与机制	李坤权, 王艳锦, 杨美蓉, 朱志强, 郑正 (3198)
生物活性炭投加量对垃圾渗滤液处理效果的影响	崔延瑞, 郭焱, 吴青, 马罗丹, 孙剑辉, 崔凤灵 (3206)
经济结构调整的污染减排效应: 以 COD 减排为例	李名升, 周磊, 陈远航, 李茜, 张建辉 (3212)
中国铅流改变原因分析	马兰, 毛建素 (3219)
放牧阉牦牛提前出栏甲烷排放强度减排潜力探讨	汪诗平, Andreas Wilkes, 汪亚运, 白玲 (3225)
中国水体硝酸盐氮氧双稳定同位素溯源研究进展	徐志伟, 张心昱, 于贵瑞, 孙晓敏, 温学发 (3230)
《环境科学》征稿简则 (2936) 《环境科学》征订启事 (3051) 信息 (2882, 2927, 3059, 3218)	

多溴联苯醚在市场鲫鱼体内分布和食鱼暴露量

王俊霞¹, 王春艳², 刘莉莉¹, 周啸宇¹, 刘洋成¹, 林匡飞^{1*}

(1. 华东理工大学资源与环境工程学院, 国家环境保护化工过程环境风险评价与控制重点实验室, 上海 200237; 2. 德阳市环境监测中心站, 德阳 618000)

摘要: 利用气质联用仪 (GC-NCI-MS) 方法定量分析了台州路桥区河流野生鲫鱼肌肉、菜市场养殖鲫鱼肌肉、肝脏、脑、心脏和卵组织中多溴联苯醚 (polybrominated diphenyl ethers, PBDEs) 的含量及分布特征, 并且评估了当地人通过食鱼的 PBDEs 暴露量。结果表明, 电子垃圾拆解点附近河流鲫鱼肌肉中 PBDEs 含量显著高于没有明显 PBDEs 污染源的菜场养殖鲫鱼; PBDEs 在养殖鲫鱼组织中分布不均, 心脏组织中 $\sum$ PBDEs 含量最高, 均值为 $18.82 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ (湿重), 卵组织中最低, 均值为 $1.97 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 。菜场养殖鲫鱼各组织中 PBDEs 同系物分布模式相似, BDE-47 是最主要同系物, 比例均值大于 50%, 其次是 BDE-183 (约 20%), 再次 BDE-99 和 -153; 河鱼肌肉组织中 PBDEs 同系物与养殖鲫鱼不尽相同, 河鱼肌肉组织中主要同系物是 BDE-47、-153 和 -99。这些结果可能暗示了来自上游的简单电子垃圾拆解行为是河流鲫鱼中较高 PBDEs 含量的一个污染来源。台州居民通过食用河流鲫鱼途径的 PBDEs 日均暴露量约为 29.0 ng , 稍微高于其他地区。

关键词: 电子垃圾; 多溴联苯醚; 鲫鱼; 组织分布; 摄食暴露量

中图分类号: X171.5 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2014)08-3175-08 DOI: 10.13227/j.hjxx.2014.08.048

Distribution of Polybrominated Diphenyl Ethers in Wild Crucian Carp and Exposure Estimation of Dietary Intake

WANG Jun-xia¹, WANG Chun-yan², LIU Li-li¹, ZHOU Xiao-yu¹, LIU Yang-cheng, LIN Kuang-fei¹

(1. State Environmental Protection Key Laboratory of Environmental Risk Assessment and Control on Chemical Process, School of Resources and Environmental Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China; 2. The Deyang Central Station of Environment Monitoring, Deyang 618000, China)

Abstract: The concentration and distribution of PBDEs in liver, heart, brain, egg and muscle tissues of market farmed fish and wild river fish (crucian carp) from Taizhou, which is a large e-waste recycling site in China, were quantitatively measured using gas chromatography-negative chemical ion tandem mass spectrometry (GC-NCI-MS). The dietary intake of PBDEs via the consumption of fish by the population of this region was also estimated. The results showed that the concentrations of PBDEs in the muscle of river fish samples near the e-waste recycling site were significantly higher than those in the market farmed fish without obviously polluted sources of PBDEs. The distribution of PBDEs in various tissues was not even, and the highest and lowest mean concentrations of total PBDEs ($\sum$ PBDEs) were $18.82 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ and $1.97 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ (wet weight), in heart and egg tissues, respectively. A similar PBDE congener profiles in different tissues of farmed fish were found. Among PBDE congeners, BDE-47 was predominant in various tissues accounting for above 50% of the total PBDEs, and followed by BDE-183 (about 20%), BDE-99 and BDE-153. While different profiles of PBDEs in muscle tissues between wild fish in river and market farmed fish were observed, that BDE-47, -153 and -99 were dominant for the former type. These facts suggested primitive e-waste recycling behavior to be a pollution source of high levels of PBDEs in wild fish. The average estimated daily intake of PBDEs via river fish consumption by local residents near the e-waste recycling site in Taizhou was approximately 29.0 ng , slightly higher than that in other regions.

Key words: electronic waste; polybrominated diphenyl ethers (PBDEs); crucian carp; distribution of tissues; dietary intake

多溴联苯醚 (polybrominated diphenyl ethers, PBDEs) 是一类具有持久性有机污染物性质的溴代阻燃剂, 广泛应用于纺织、室内装饰和电子电器等产品中。常见的工业品有五溴联苯醚 (Penta-BDEs)、八溴联苯醚 (Octa-BDEs) 和十溴联苯醚 (Deca-BDEs)。PBDEs 性质稳定, 脂溶性强, 可以在各种生物体中富集^[1], 并随食物链逐渐放大^[2], 由于 PBDEs 有肝毒性、细胞毒性和内分泌干扰性^[3, 4], 这种生物放大对高等动物, 尤其是人体健

康带来巨大的潜在风险^[5]。PBDEs 可以在鱼类的脂肪组织中富集, 在许多鱼类的肝脏、肌肉组织中存在^[6, 7], 在各种海洋和淡水鱼类全鱼中均可检测到 PBDEs^[8, 9]。目前, 国内外对 PBDEs 在鱼体分布研究报道较多, 但大多数的研究集中于实验室暴

收稿日期: 2014-01-07; 修订日期: 2014-02-28

基金项目: 环境保护公益性行业科研专项 (201309047)

作者简介: 王俊霞 (1983 ~), 女, 博士研究生, 主要研究方向为环境生态污染控制技术, E-mail: wjx_7297@163.com

* 通讯联系人, E-mail: kflin@ecust.edu.cn

毒后鱼体 PBDEs 组织分布,以及鱼类肝脏组织中各种酶水平、分子水平的变化趋势^[10~12]. 对自然环境鱼体 PBDEs 组织分布研究较少,仅有珠江三角洲桂花鱼^[13]和白洋淀草鱼^[14]. 鱼类被认为是饮食暴露 PBDEs 的主要贡献者,占食品摄入 PBDEs 总量的近一半^[15,16]. 从人体健康的角度看,在可食用组织中 PBDEs 富集量需被关注. 此外,鱼体中 PBDEs 富集在某种程度上也反映了当地水环境的污染状况.

环境中 PBDEs 主要来源于生产制造 PBDEs 的泄漏和含 PBDEs 的产品处理、处置过程中的释放^[17]. 另外,电子垃圾的不当处置也将造成严重的 PBDEs 污染^[18]. 我国是电子垃圾拆解的主要地区之一,发达国家产生的电子垃圾约 70% 输送到中国,浙江台州因其特殊的地理位置,已成为我国电子垃圾拆解集散地之一. 早在 20 世纪 70 年代末,已有人在台州市峰江镇沿河附近以简单的粉碎、酸洗和焚烧等方式从事电子垃圾拆解. 已报道了浙江台州电子垃圾回收地附近水体、沉积物、土壤和大气环境、生物和人体中较高浓度的 PBDEs 污染^[19~23]. 但对于淡水鱼类中 PBDEs 的组织分布研究较少. 鲤鱼属鲫鱼科在中国江、河、湖泊中分布广泛,虽然鱼虾类仅占浙江居民饮食消费的 10% 左右^[24]; 鲫鱼在台州大、小河流全年均有分布,野生鲫鱼生长速度缓慢,因此鲫鱼体内 PBDEs 能反映水环境较长时期的污染状况. 另外,鲫鱼是浙江省城乡居民常食用的淡水鱼类,污染可能会引起当地居民经食鱼而发生 PBDEs 暴露风险.

本研究选择中国东南部电子废弃物拆解区台州路桥区野生鲫鱼为对象,初步分析了 PBDEs 在不同组织中的含量和分布,评估其居民食鱼暴露量,探讨 PBDEs 的可能来源.

1 材料与方法

1.1 样品采集和处理

台州峰江镇东瑄河附近分布着大大小小的电子垃圾拆解户,大量电子垃圾被简单地拆解和酸洗,污水流向附近河沟,无法回收部分被露天焚烧,焚烧后的残渣被倾倒在附近的河里,河流中鱼类通过呼吸和摄食富集污染物. 秋末冬初,鲫鱼胚卵开始发育,鲫鱼为了储存充足的养分越冬,需要四处觅食,易于捕捞. 2009 年 11 月选择台州市峰江镇一个电子废弃物拆解地周围河流中电击到 12 尾野生鲫鱼 (*Carassius auratus*) 和泽国镇大型菜市场购买 28 尾

淡水养殖鲫鱼,养殖地位于仙居县(生态环境较好)(如图 1),12 尾河鱼体长体重较小,全为雌鱼,28 尾菜市场鱼体重和体长范围分别为 120.0 ~ 205.5 g 和 7.5 ~ 12.4 cm,26 尾为雌鱼,2 尾雄鱼,运回实验室前处理. 菜市场购买的鲫鱼在冰盘中活体解剖取肝脏、心脏、脑、肌肉和卵组织,纸巾擦干后称重. 河流网捕的鲫鱼因体长、体重较小,只取可食肌肉分析. 将各个组织用玻璃研钵均浆均匀,各个组织中 PBDEs 的处理方法依据鸟类 PBDEs 提取方法的报道稍微修改^[25]. 称取 1 g 左右均匀的组织样品,加入替代回收率标¹³C-PCB141 20 ng,用 30 mL 正己烷-丙酮(体积比 1:1)的混合液微波辅助萃取 110℃ 保持 30 min,萃取液浓缩,正己烷转换溶剂定容到 10 mL,取 1 mL 于 60℃ 水浴 2 h,冷却至室温,微量天平(精密度为 ± 0.001 mg)称重直至恒重,测定不同组织的脂肪含量,其余 9 mL 用浓硫酸除脂肪,直至上层有机相无色透明,转移有机层,浓缩到约 1 mL,过复合硅胶氧化铝小柱,用 15 mL 二氯甲烷-正己烷(体积比 1:1)的混合溶剂淋洗,收集洗脱液之后氮吹尽干,加进样内标¹³C-PCB208,定容到 50 μ L,GC-MS 待测.

1.2 仪器分析

PBDEs 分析:使用安捷伦气质联用仪(GC-NCI-MS),选择离子监测模式(SIM)检测,1 μ L 不分流进样,进样口温度 280℃,采用色谱柱 DB-5ms(30 m $\times$ 250 μ m $\times$ 0.25 μ m, J&W Scientific)分离 PBDEs (BDE-47、-99、-100、-153、-154、-183),本实验室缺少分析 BDE-209 需要的短柱,未对 BDE-209 进行分析. 升温程序为:110℃ 下保留 1 min,然后以 30℃ $\cdot$ min⁻¹ 的速率升至 240℃ 保留 2 min,以 3℃ $\cdot$ min⁻¹ 的速率升至 310℃ 保留 5 min. 载气为高

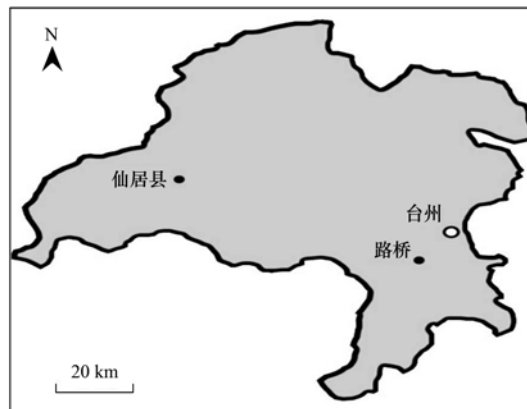


图 1 台州市路桥区河流鲫鱼和菜市场鲫鱼来源

Fig. 1 Map of the location of river fish and market fish in Luqiao, Taizhou

纯氩气,反应气为甲烷,柱流速为 $1.0\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,离子源温度 150°C ,界面温度 280°C . 选择离子为 79 和 81.

1.3 质量控制和质量保证

每批次运行一个方法空白、加标空白控制整个试验过程中可能引入的环境污染,用基质加标和基质加标平行控制方法的可行性和重现性. 利用内标 ^{13}C -PCB208 校正因子消除仪器不稳定引起的误差. 样品萃取前均添加替代物,在所有样品中,替代物

^{13}C -PCB141 的回收率为 $83.5\% \pm 12.1\%$,选取 1.0 g 鲫鱼肌肉组织样进行 PBDEs 提取和分析,空白加标和基质加标中待测化合物的回收率范围分别为 $83.1\% \sim 98.4\%$ 和 $78.7\% \sim 91.5\%$ (如表 1),每 8 个样品添加一个程序空白,程序空白中均未检出待测目标物. 设定标准曲线的浓度为 8 个点,且范围为 $0.05 \sim 500\text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$. 计算方法检出限 (LODs) 定义为 3 倍信噪比,待测物的 LODs 小于 $0.02\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (表 1). 分析结果未进行回收率校正.

表 1 目标化合物工作曲线、相关系数、检出限及加标回收率¹⁾

Table 1 Regression equations, correlative coefficients, LODs and recoveries of target compounds

化合物	工作曲线	R^2	LODs/ $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$	基质加标回收率($n\geq 3$)	
				均值/%	RSD/%
BDE-28	$Y=0.985X+3.379$	0.999 5	0.008	90.41	0.69
BDE-47	$Y=1.023X+3.128$	0.999 2	0.012	88.94	2.35
BDE-99	$Y=1.025X+3.405$	0.998 1	0.015	86.35	3.24
BDE-100	$Y=1.064X+4.049$	0.999 4	0.017	91.52	0.56
BDE-153	$Y=1.037X+3.161$	0.999 8	0.016	84.78	4.58
BDE-154	$Y=1.058X+3.551$	0.998 3	0.011	84.92	3.29
BDE-183	$Y=1.123X+3.070$	0.999 3	0.019	78.66	5.65

1) $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 以湿重计, R^2 :相关系数, LODs:方法检出限, RSD:标准偏差, n :样品个数

1.4 数据分析

采用 SPSS-13.0 统计分析软件,对不同组织中 PBDEs 的含量采用单因素均值方差分析 (ANOVA) 中 LSD 多重比较方法进行分析. 针对 PBDEs 同系物之间的相关性采用 Pearson 相关分析.

2 结果与讨论

2.1 PBDEs 的含量

根据研究目的不同,鱼体 PBDEs 的浓度单位也不同,以脂肪含量表示能反映出生物体内对 PBDEs 的富集能力;衡量食用鱼摄入 PBDEs 的含量并计算的话,以鲜重来计算更为合理. 台州河流鲫鱼和养殖鱼各组织中 PBDEs 的含量 (见表 2). 河流鲫鱼肌肉中 $\sum$ PBDEs 含量 ($\sum$ PBDEs 定义为 PBDEs 所有待测同系物之和) 范围 (以湿重计,下同) 为 $35.0 \sim 85.0\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$,均值为 $65.17\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ($5366.07\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$,以脂重计),这稍低于 Chan 等^[15]报道的台州地区河鱼鱼肉中 PBDEs 含量 [$(106 \pm 39.6)\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$],而菜市场鲫鱼肌肉组织中总 PBDEs 含量范围为 $1.53 \sim 3.26\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$,均值为 $2.21\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ($221.53\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$,以脂重计),与 Chan 等^[15]报道的市场鲫鱼可食部分 PBDEs 含量 [$(1.93 \pm 0.68)\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$] 相当. 研究表明河流鱼肉中 PBDEs 含量明显高于养殖鲫鱼,约 30 倍,这表明电子废弃物拆解基地周边河流 PBDEs 污染更为严

重. 分析鱼体 PBDEs 的可能来源从两方面考虑,一是通过鳃呼吸途径富集河流水中的 PBDEs,另一是通过食用含有 PBDEs 污染的食料. 鲫鱼是杂食性的鱼类,以植物性食料为主. 河流鲫鱼和菜市场鲫鱼均发现 PBDEs 残留. 因此鲫鱼中 PBDEs 污染能反映区域水环境 PBDEs 污染状况. 收集到的鲫鱼仅有 2 尾雄鱼,因此对不同性别鱼体 PBDEs 含量之间差异未进行统计分析.

菜市场养殖鲫鱼各组织中总 PBDEs 的含量依次是心脏、肝脏、脑、肌肉和卵组织 (表 2). 心脏中总 PBDEs 含量最高,均值为 $18.82\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ($17686.63\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$,以脂重计),显著高于其他组织 ($P<0.05$);再次是肝脏组织,均值为 $9.55\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ($139.97\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$,以脂重计);脑组织中 PBDEs 含量均值为 $7.68\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ($211.09\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$,以脂重计);鲫鱼肌肉和卵组织中 PBDEs 含量最低. 各个组织中脂肪含量不同,肝脏中脂肪含量最高,其次是脑组织因含有高脂肪的脑髓,肌肉和卵组织的脂肪含量较低. 尽管心脏中脂肪含量最低,但 PBDEs 含量最高,可能由于鱼类心脏主要通过心脏泵血促进血液循环,含血丰富. 这些结果表明 PBDEs 在各组织之间分布不均匀,心脏和肝脏组织中 PBDEs 富集量较高于肌肉组织,这与 Xian 等^[26]报道的江苏生产厂附近河流鲫鱼肝脏组织中 PBDEs 含量高于肌肉组织中含量相一致.

表 2 台州河鱼和养殖鱼的个体特征和各个组织中 PBDEs 的含量¹⁾

Table 2 Concentrations of PBDE in various tissues of river fishes and farmed fishes, and individual characteristics

项目	河鱼 (<i>Carassius cuvieri</i> , n = 12)			养殖鱼 (<i>Carassius cuvieri</i> , n = 28)		
体长/cm	7.0 (6.0~8.5)			10.2 (7.5~12.4)		
体重/g	89.4 (80.0~140.0)			168.8 (120.0~205.5)		
组织	肌肉 (n = 12)	肌肉 (n = 28)	肝脏 (n = 28)	心脏 (n = 28)	脑 (n = 28)	卵 (n = 26)
脂含量/%	1.22 (1.08~1.31)	1.08 (0.92~1.33)	6.32 (5.00~7.50)	0.10 (0.06~0.18)	3.19 (1.80~4.40)	2.20 (1.92~2.52)
BDE-47	31.0 (21.0~51.0)	1.25 (0.90~1.74)	5.25 (1.21~16.56)	10.00 (2.61~21.78)	3.93 (1.32~7.68)	0.90 (0.45~1.33)
BDE-99	9.50 (2.02~16.00)	0.15 (0.02~0.25)	0.61 (0.03~3.04)	0.77 (0.10~2.11)	0.51 (0.14~1.12)	0.16 (n. d.~0.50)
BDE-100	2.83 (2.01~5.00)	0.03 (n. d.~0.06)	0.25 (n. d.~2.10)	0.34 (n. d.~0.84)	0.16 (0.01~0.33)	0.04 (0.01~0.08)
BDE-153	13.20 (4.01~28.00)	0.09 (n. d.~0.21)	0.22 (n. d.~0.69)	0.81 (n. d.~1.91)	0.38 (n. d.~1.08)	0.11 (n. d.~0.23)
BDE-154	3.83 (1.01~7.00)	0.07 (n. d.~0.15)	0.20 (n. d.~0.41)	0.54 (n. d.~0.90)	0.25 (n. d.~0.54)	0.08 (n. d.~0.20)
BDE-183	8.40 (n. d.~13.00)	0.66 (0.10~1.55)	3.17 (0.16~12.94)	7.22 (n. d.~26.50)	2.14 (0.07~5.00)	0.71 (0.04~1.52)
∑PBDEs ^a	65.17 (35.00~85.00)	2.21 (1.53~3.26)	9.55 (2.01~30.57)	18.82 (3.87~49.89)	7.13 (2.97~14.77)	1.97 (1.11~3.23)
∑PBDEs ^b	5 366.07 (2 692.31~6 831.28)	202.66 (164.21~246.56)	139.97 (40.20~407.60)	17 686.63 (10 050~27 716.67)	211.09 (147.14~335.68)	87.32 (57.43~128.17)

1) 表示均值,括号里表示范围,n. d. 表示未检出, ∑PBDEs^a 表示总 PBDEs 的单位为ng·g⁻¹,以湿重计; ∑PBDEs^b 表示ng·g⁻¹,以脂重计,n 表示样品数

2.2 PBDEs 分布及其组成

菜市场养殖鲫鱼不同组织中 PBDEs 同系物分布模式非常相似,均是 BDE-47、-183 和-99 为主要同系物(如图 2). 各个组织中 PBDEs 同系物百分之百检出的是 BDE-47 和-183. BDE-47 约占总 PBDE 含量的 50% 以上,是各个组织中最主要的同系物,这与 Gao 等^[27]报道的长江下游鱼体中 BDE-47 是主要同系物相一致. 在鲫鱼肝脏、心脏、脑、卵和肌肉中 BDE-47 占总 PBDEs 百分数分别为 61.54%、60.0%、57.43%、51.2% 和 58.77%. BDE-183 在各个组织中占总 PBDEs 含量的 23%~29%, BDE-99 在各组织中(只有一个卵组织中未检出)占总 PBDEs 的 4.4%~8.6%,在心脏组织中 BDE-153 的贡献率大于 BDE-99,与其他组织不同,

BDE-99 在心脏和肝脏组织中贡献率均较低,可能是由于 BDE-99 在肝脏组织中代谢,脱溴形成 BDE-47^[28]. 通过生物膜进入血液,使得心脏和肝脏的 PBDEs 同系物分布极其相似.

河流鲫鱼肌肉与菜市场养殖鲫鱼肌肉组织的同系物分布模式不完全相同,主要同系物为 BDE-47、-153、-99 和-183. BDE-47 占总 PBDE 含量的范围在 32.39%~61.45%之间,均值为 48.78%,其次是 BDE-153(均值 18.34%)、BDE-99(均值 15.65%), BDE-183(均值 11.90%). 河流鲫鱼肌肉组织与菜市场鲫鱼所有组织中 BDE-47 均是最主要同系物. 河流鲫鱼肌肉组织中 BDE-153 占总 PBDEs 的贡献率高于菜市场鲫鱼肌肉组织,但 BDE-183 占总 PBDEs 的贡献率低于菜市场鲫鱼,而且河流鲫鱼肌肉组织中 BDE-153 与 BDE-183 具有显著相关性. 可能原因是生活在 PBDEs 污染严重的河流,鲫鱼体内 BDE-183 发生脱溴代谢生成较多 BDE-153 或更多低溴化合物^[29].

通过同系物之间的比值分析鱼体可能的来源,台州沉积物中 BDE-99/-100 比值为 78/22^[19],大气中 BDE-99/-100 为 80/20,这与工业品 Bromkal70-5DE 中的比值(84/16)相似^[30]. 河鱼肌肉中 BDE-99/-100 为 77/23,养殖鱼肌肉中为 83/17,养殖鱼肌肉中与五溴工业品中比值相似,结果揭示五溴工业品是鱼体中 PBDEs 的污染源. 养殖鱼肌肉中 BDE-99/-100 比值与 PBDEs 总含量呈显著正相关($P < 0.05, r = 0.65$). 已有研究表

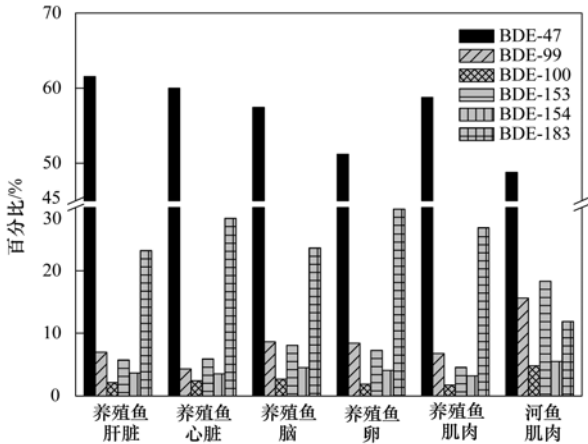


图 2 台州养殖鲫鱼和河鱼不同组织 PBDE 同系物的百分比
Fig. 2 Percentage of PBDE congeners in various tissues of farmed fishes and river fishes collected from Taizhou

明,生物体中与环境 BDE-99/-100 比值差异反映生物体对 BDE-99 的代谢能力^[31]. 鲫鱼体中 BDE-99/-100 比值与周边环境中的相似,这表明鲫鱼肌肉组织对 BDE-99 缺乏代谢能力,保留了其在环境中出现的同系物成分. 因此,鲫鱼的生活环境可能是影响其体内 BDE-99 的主要因素,生物代谢能力对其影响较少.

养殖鲫鱼各个组织中脂肪与 PBDEs 同系物含量之间进行相关性分析,发现肝脏、心脏和脑组织中总 PBDEs、BDE-183 和-47 均与脂重呈极显著正相关($r > 0.85, P < 0.01$),肌肉组织中总 PBDEs 和 BDE-183 与脂重呈极显著正相关($r > 0.83, P < 0.01$),而卵组织中总 PBDEs 与脂重无显著相关,只有 BDE-100 与脂重呈显著正相关($r = 0.61, P < 0.05$);河鱼肌肉中 BDE-153、-154、-183 与脂重均呈显著相关,BDE-47、-99 与脂重无显著相关,可能与 PBDEs 的亲脂疏水性有关,随着溴原子个数增加其亲脂性更强,因此河鱼肌肉组织和养殖鱼各个组织中 BDE-183 与脂重均显著相关. 河鱼生活在电子垃圾拆解区的下游,电子垃圾被工人简单地手工拆解、酸洗和焚烧可能将电子垃圾中的污染物释放到环境(大气和水体)中,使得水体环境污染物复杂,可能有较多因素影响鲫鱼中 PBDEs 同系物的富集,如电子垃圾的种类、成分、年代等.

2.3 国内外鱼类中 PBDEs 含量

国内外对淡水鱼体中 PBDEs 研究较多,近年来,有下降趋势. 由于国内外不同研究者选择的 PBDEs 同系物和鱼的种类不完全相同,因此对不同区域鱼体中 PBDEs 含量数据比较可能稍有误差. 我国电子垃圾回收附近^[15, 32, 33]和高度工业化城区附近^[34]河流鱼体中 PBDEs 含量均稍高于国内其他地域,尤其是无 PBDEs 污染源的遥远的西藏地区^[35]和北美格陵兰地区^[36],但稍低于北美和欧洲工业区附近河流^[37~39](如表 3).

本研究河流野生鲫鱼肉组织中 PBDEs 含量低于另一个电子垃圾拆解区贵屿鲫鱼肉组织^[32],也低于我国沿海海鱼肉组织^[9],但高于西藏、欧洲高山湖和格陵兰鱼肉组织. 台州菜市场养殖鲫鱼肉中 PBDEs 含量远高于上海市^[40]和日本菜市场鱼肉^[41],表明食用台州菜市场养殖鲫鱼可能会对人类健康造成不利的危害. 电子垃圾中含有大量的 PBDEs,不当的处置使 PBDEs 释放进入环境,台州电子垃圾拆解活动已有 30 a 的历史,PBDEs 又有持久性和生物蓄积性,这些使台州电子垃圾拆解点附

近环境受到更严重的 PBDEs 污染. 肝脏组织中 PBDEs 含量较高于江苏省 PBDEs 生产厂附近鲫鱼肝脏组织^[42],但低于挪威纺织厂附近米约萨湖鳕鱼肝脏中含量^[38]. 一方面,PBDEs 污染源类型和与 PBDEs 污染源的距离可能是影响淡水鱼体中 PBDEs 污染水平的主要因素,另一方面,PBDEs 可能在不同鱼类体内富集的组织 and 器官不同. 通过比较也表明鲫鱼体中 PBDEs 污染程度反映当地水环境中 PBDEs 污染.

2.4 食鱼暴露 PBDEs 的日暴露量

一般普通人群内的 PCBs 主要是通过饮食摄入. 由于 PBDEs 与 PCBs 在结构和性质上有很多相似之处,而且浙江省台州市是一个沿海城市,鱼虾类是当地居民膳食的主要成分. 根据 2008 年浙江省城乡居民膳食结构调查,鱼虾类占调查食品类型总量的 10% 左右. 由以上的研究得到野生鲫鱼和养殖鲫鱼中有较高浓度的 PBDEs 残留,台州城乡居民通过食用鱼类,可能导致人体 PBDEs 暴露的健康风险.

台州市电子垃圾拆解区多分散在农村,根据 2008 年浙江省城乡居民膳食结构调查报告,浙江省成年人人均鱼虾类农村居民摄入量为 $93.43 \text{ g} \cdot (\text{人} \cdot \text{d})^{-1}$ ^[24]. 包括淡水鱼、海水鱼和虾贝三类,由研究调查得到,台州地区淡水鱼的摄入量占鱼虾类摄入量的三分之一^[15],结合上面得到的鲫鱼中 PBDEs 的含量,利用下面公式可以算出普通人群成年人通过食用鲫鱼的平均摄入 PBDEs 的量.

$$\text{ADD} = \frac{C \times \text{IR}}{\text{BW}}$$

式中,ADD 为饮食途径的日均暴露剂量 [$\text{ng} \cdot (\text{kg} \cdot \text{d})^{-1}$,以体重计];C 为淡水鱼中总 PBDEs 的含量($\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$,以湿重计);IR 为食品种类的摄入量 ($\text{g} \cdot \text{d}^{-1}$);BW 为消费者体重(按照成年人 70 kg).

对于台州当地普通居民,每人每天通过食用河鲫鱼肉暴露 PBDEs 的量为 29.00 ng,稍高于 Chan 等^[15]报道的台州食用淡水鱼 PBDEs 暴露量. 每人每天通过食用菜市场鱼肉暴露 PBDEs 的量为 0.98 ng,低于美国食鱼 PBDEs 暴露量 (14.9 ~ 44.7 ng)^[47],对于特殊嗜好吃鱼脑和鱼卵的人,本研究中鱼脑占鱼体平均 4.5%,农村居民食用鱼脑摄入量平均约为 $1.4 \text{ g} \cdot (\text{人} \cdot \text{d})^{-1}$,每人每天此途径暴露 PBDEs 的量为 0.14 ng. 目前,国际上还没有淡水鱼中 PBDEs 残留标准,因此食鱼暴露 PBDEs 的风险未分析.

表 3 国内外鱼体中 PBDEs 的含量¹⁾

Table 3 Levels of PBDEs in fishes collected from several regions all over the world

地区或国家	地点描述	鱼的种类和组织	年份	PBDEs 含量均值/ng·g ⁻¹		文献
				湿重	脂重	
台州	电子垃圾回收	鲫鱼肉	2009	65.17(42.0~83.0)	5 388.52(4 117.65~6 916.67)	本研究
		鲫鱼肉		2.21(1.53~3.26)	202.66(164.21~246.56)	本研究
		鲫鱼肝脏		9.55(2.01~30.57)	139.97(40.2~407.6)	本研究
台州	菜市场自仙居县	鲫鱼心脏		18.82(3.87~49.89)	17 686.63(10 050~27 716.67)	本研究
		鲫鱼脑		7.13(2.97~14.77)	211.09(147.14~335.68)	本研究
		鲫鱼卵		1.97(1.11~3.23)	87.32(57.43~128.17)	本研究
贵屿	电子垃圾回收河流下游	腹部肉	2005	(53.1~765.9)	—	[32]
贵屿	电子垃圾回收河流下游	鲫鱼鱼肉	2005	597	—	[15]
台州	电子垃圾回收河流下游	鲫鱼鱼肉	2005~2007	106	—	
	菜市场	鲫鱼鱼肉		1.93	—	
台州	电子垃圾回收下游	鱼肉	2008	1.38	—	[33]
		鲫鱼肉		—	14	[42]
江苏省	PBDEs 生产厂附近	鲫鱼肝脏	2007	—	18	
		鲫鱼卵		—	12	
珠江河口	高度工业化	全鱼	2004	1.9		[43]
大亚湾		全鱼	2003	0.1		
中国南部	高度工业化	鲛鱼肉	2010	—	100(42~210)	[34]
		尼罗罗非鱼肉		—	92(35~160)	
长江下游	江苏省段	鲫鱼	2004、2006、2007	—	25.98	[27]
长江下游		全鱼		2.69(0.032~62.69)	44.04(3.52~603.69)	
美国	北部大湖	全鱼	1999	65	2400	[37]
		鲑鱼鱼肉		(0.3~40)	(21~1 215)	[38]
挪威	米约萨湖纺织制造厂	鳕鱼肝脏	1998~2004	(39~446)	(125~915)	
		鳕鱼		(72~1 120)	(2 348~16 753)	
		鳕鱼		(156~2 265)	(4 201~45 144)	
美国	波士顿南部河流	鲤鱼全鱼	2006~2007		9140	[39]
西班牙	鱼市场	鱼肉	2006	563.9		[44]
中国台湾	河口	鱼肉	2006	—	(30.6~281)	[45]
	河流		2006	—	(25.1~152)	
上海	菜市场自太湖	鱼肉	2008	—	3.4(3.2~2.8)	[40]
	菜市场自广东池塘	鲑鱼肉	2007	—	21(8.9~60)	
西藏	高山湖	鲤鱼肉	2006~2007	0.13(0.01~2.1)	—	[35]
欧洲	格陵兰和欧洲高山湖	肝脏	2000、2001	(0.1~1.3)	(2.4~40)	[36]
		鱼肉	2000、2001	(0.07~0.73)	(2.9~41)	
中国海洋	4 个海鱼	海鱼鱼肉		200(0.3~700)	—	[46]

1) 括号内表示最小值、最大值范围

3 结论

(1) 台州市峰江镇电子垃圾拆解区河流和菜市场养殖野生鲫鱼体内均检出 PBDEs, 而且电子垃圾拆解区河鱼肌肉中 PBDEs 含量高于菜市场养殖鲫鱼, 表明在台州地区 PBDEs 污染普遍存在, 电子垃圾拆解区 PBDEs 污染更严重, 野生鲫鱼体内 PBDEs 残留能较好指示当地水环境长期的 PBDEs 污染。

(2) 养殖鲫鱼不同组织中 PBDEs 含量分布不均匀, 统计分析显示各组织中 PBDEs 含量之间呈显著性差异, 发现 PBDEs 主要富集在心脏和肝脏组织中, 表明 PBDEs 在鲫鱼体各个组织中富集能

力不同。养殖鲫鱼不同组织均呈相似的 PBDEs 同系物模式, 即 BDE-47 和-183 是主要同系物。养殖鲫鱼肉中 BDE-99/-100 比值与五溴联苯醚工业品中比值相似, 说明五溴联苯醚工业品可能是一个污染源。

(3) 根据台州市峰江镇河流鲫鱼和菜市场养殖鱼肉中 PBDEs 残留量, 计算出浙江省农村居民每人每天消费河鱼肉暴露 PBDEs 的量约为 29.0 ng, 消费养殖鲫鱼肉暴露 PBDEs 的量约为 0.98 ng。因此食用河鱼暴露 PBDEs 的量高于食用养殖鱼肉。食用河鱼暴露 PBDEs 风险严重, 因此不宜多食用当地河流鲫鱼。

致谢:本研究在采样过程中得到了温州医科大学黄长江教授课题组的帮助,在此表示感谢。

参考文献:

- [1] Law R J, Alaee M, Allchin C R, *et al.* Levels and trends of polybrominated diphenylethers and other brominated flame retardants in wildlife[J]. *Environment International*, 2003, **29** (6): 757-770.
- [2] Ma X D, Zhang H J, Yao Z W, *et al.* Bioaccumulation and trophic transfer of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in a marine food web from Liaodong Bay, North China[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2013, **74**(1): 110-115.
- [3] Fair P A, Stavros H C, Mollenhauer M A M, *et al.* Immune function in female B6C3F1 mice is modulated by DE-71, a commercial polybrominated diphenyl ether mixture[J]. *Journal of Immunotoxicology*, 2012, **9**(1): 96-107.
- [4] Kodavanti P R, Coburn C G, Moser V C, *et al.* Developmental exposure to a commercial PBDE mixture, DE-71: neurobehavioral, hormonal, and reproductive effects [J]. *Toxicological Sciences*, 2010, **116**(1): 297-312.
- [5] Wang H S, Jiang G M, Chen Z J, *et al.* Concentrations and congener profiles of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in blood plasma from Hong Kong: Implications for sources and exposure route[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, **261**: 253-259.
- [6] Pérez-Fuentetaja A, Lupton S, Clapsadl M, *et al.* PCB and PBDE levels in wild common carp (*Cyprinus carpio*) from eastern Lake Erie[J]. *Chemosphere*, 2010, **81**(4): 541-547.
- [7] Meng X Z, Yu L P, Guo Y, *et al.* Congener-specific distribution of polybrominated diphenyl ethers in fish of China: Implication for input sources[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2008, **27**(1): 67-72.
- [8] Wu J P, Luo X J, Zhang Y, *et al.* Bioaccumulation of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in wild aquatic species from an electronic waste (e-waste) recycling site in South China[J]. *Environment International*, 2008, **34**(8): 1109-1113.
- [9] Xia C, Lam J C W, Wu X, *et al.* Levels and distribution of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in marine fishes from Chinese coastal waters[J]. *Chemosphere*, 2011, **82**(1): 18-24.
- [10] 吴伟, 瞿建宏, 陈家长, 等. 多溴联苯醚对鲫鱼组织 DNA 损伤及 p53 蛋白表达的影响[J]. *农业环境科学学报*, 2011, **30** (9): 1836-1841.
- [11] 吴伟, 聂凤琴, 瞿建宏. 多溴联苯醚对鲫鱼离体肝脏组织中 CAT 和 GSH-Px 的影响[J]. *生态环境学报*, 2009, **18**(2): 408-423.
- [12] 高士祥, 程杰, 沈梦楠. 多溴联苯醚在鲫鱼(*Carassius auratus*)体内的生物富集及生物转化研究[A]. 见: 持久性有机污染物论坛 2011 暨第六届持久性有机污染物全国学术研讨会. 持久性有机污染物论坛 2011 暨第六届持久性有机污染物全国学术研讨会论文集[C]. 哈尔滨, 2011. 127-129.
- [13] 郭英, 唐洪磊, 孟祥周, 等. 多溴联苯醚在桂花鱼体内的分布[J]. *环境科学*, 2008, **28**(12): 2806-2810.
- [14] 胡国成, 许振成, 许木启, 等. 白洋淀草鱼组织中有机氯农药和多溴联苯醚分布特征[A]. 见: 持久性有机污染物论坛 2011 暨第六届持久性有机污染物全国学术研讨会. 持久性有机污染物论坛 2011 暨第六届持久性有机污染物全国学术研讨会论文集[C]. 哈尔滨, 2011. 57-59.
- [15] Chan J K, Man Y B, Wu S C, *et al.* Dietary intake of PBDEs of residents at two major electronic waste recycling sites in China [J]. *Science of the Total Environment*, 2013, **463-464**: 1138-1146.
- [16] Ni K, Lu Y L, Wang T Y, *et al.* A review of human exposure to polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in China [J]. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 2013, **216**(6): 607-623.
- [17] de Wit C A. An overview of brominated flame retardants in the environment[J]. *Chemosphere*, 2002, **46**(5): 583-624.
- [18] Wong M H, Wu S C, Deng W J, *et al.* Export of toxic chemicals-a review of the case of uncontrolled electronic-waste recycling[J]. *Environmental Pollution*, 2007, **149**(2): 131-140.
- [19] Wang J, Lin Z, Lin K, *et al.* Polybrominated diphenyl ethers in water, sediment, soil, and biological samples from different industrial areas in Zhejiang, China[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, **197**: 211-219.
- [20] 韩文亮, 冯加良, 顾泽平, 等. 台州电子垃圾拆解区 PM_{2.5} 中的多溴二苯醚与多氯联苯[J]. *环境化学*, 2009, **28**(6): 950-951.
- [21] Yang Z Z, Zhao X R, Zhao Q, *et al.* Polybrominated diphenyl ethers in leaves and soil from typical electronic waste polluted area in South China [J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2008, **80**(4): 340-344.
- [22] Zhao X R, Qin Z F, Yang Z Z, *et al.* Dual body burdens of polychlorinated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers among local residents in an e-waste recycling region in Southeast China[J]. *Chemosphere*, 2010, **78**(6): 659-666.
- [23] Zhao G, Wang Z, Zhou H, *et al.* Burdens of PBBs, PBDEs, and PCBs in tissues of the cancer patients in the e-waste disassembly sites in Zhejiang, China [J]. *Environmental Pollution*, 2009, **407**(17): 4831-4837.
- [24] 2008年浙江省城乡居民膳食结构调查报告[EB/OL]. 见: 浙江食品安全信息网, <http://www.hzfs.gov.cn/newShow/newDit.jsp?id=15557>, 2008.
- [25] Huang K, Lin K, 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.
- [26] Xian Q, 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.
- [27] Gao Z S, Xu J, Xian Q M, *et al.* Polybrominated diphenyl ethers

- (PBDEs) in aquatic biota from the lower reach of the Yangtze River, East China [J]. *Chemosphere*, 2009, **75** (9): 1273-1279.
- [28] Stapleton H M, Letcher R J, Baker J E. Debromination of polybrominated diphenyl ether congeners BDE 99 and BDE 183 in the intestinal tract of the common carp (*Cyprinus carpio*) [J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, **38** (4): 1054-1061.
- [29] Zeng Y H, Luo X J, Chen H S, *et al.* Gastrointestinal absorption, metabolic debromination, and hydroxylation of three commercial polybrominated diphenyl ether mixtures by common carp [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2012, **31** (4): 731-738.
- [30] La Guardia M J, 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 & Technology*, 2006, **40** (20): 6247-6254.
- [31] Voorspoels S, Covaci A, Schepens P. Polybrominated diphenyl ethers in marine species from the Belgian North Sea and the Western Scheldt Estuary: levels, profiles, and distribution [J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, **37** (19): 4348-4357.
- [32] Luo Q, Wong M, Cai Z W. Determination of polybrominated diphenyl ethers in freshwater fishes from a river polluted by e-wastes [J]. *Talanta*, 2007, **72** (5): 1644-1649.
- [33] Jiang J H, Shi S D, Tao C. Occurrence of polybrominated diphenyl ethers in fish and shellfish downstream from electronic-waste recycling plants [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2010, **22** (5): 723-730.
- [34] 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.
- [35] Yang R Q, Jing C Y, Zhang Q H, *et al.* Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and mercury in fish from lakes of the Tibetan Plateau [J]. *Chemosphere*, 2011, **83** (6): 862-867.
- [36] Vives I, Grimalt J O, Lacorte S, *et al.* Polybromodiphenyl ether flame retardants in fish from lakes in European high mountains and Greenland [J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, **38** (8): 2338-2344.
- [37] 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 & Technology*, 2002, **36** (2): 146-151.
- [38] Mariussen E, Fjeld E, Breivik K, *et al.* Elevated levels of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in fish from Lake Mjøsa, Norway [J]. *Science of the Total Environment*, 2008, **390** (1): 132-141.
- [39] Chen D, La Guardia M J, Luellen D R, *et al.* Do temporal and geographical patterns of HBCD and PBDE flame retardants in U. S. fish reflect evolving industrial usage? [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, **45** (19): 8254-8261.
- [40] Qiu Y L, Strid A, Anders B. Chlorinated and brominated organic contaminants in fish from Shanghai markets: A case study of human exposure [J]. *Chemosphere* 2012, **89** (4): 458-466.
- [41] Kakimoto K, Nagayoshi H, Yoshida J, *et al.* Detection of Dechlorane Plus and brominated flame retardants in marketed fish in Japan [J]. *Chemosphere*, 2012, **89** (4): 416-419.
- [42] Xu J, Gao Z S, Xian Q M, *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.
- [43] Guo L L, Qiu Y W, Zhang G, *et al.* Levels and bioaccumulation of organochlorine pesticides (OCPs) and polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in fishes from the Pearl River estuary and Daya Bay, South China [J]. *Environmental Pollution*, 2008, **152** (3): 604-611.
- [44] Domingo J L, Martí-Cid R, Castell V, *et al.* Human exposure to PBDEs through the diet in Catalonia, Spain: Temporal trend A review of recent literature on dietary PBDE intake [J]. *Toxicology*, 2008, **248** (1): 25-32.
- [45] Peng J H, Huang C W, Weng Y M, *et al.* Determination of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in fish samples from rivers and estuaries in Taiwan [J]. *Chemosphere*, 2007, **66** (10): 1990-1997.
- [46] Liu Y P, Li J G, Zhao Y F, *et al.* Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and indicator polychlorinated biphenyls (PCBs) in marine fish from four areas of China [J]. *Chemosphere*, 2011, **83** (2): 168-174.
- [47] Huwe J K, Larsen G L. Polychlorinated dioxins, furans, and biphenyls, and polybrominated diphenyl ethers in a U. S. meat market basket and estimates of dietary intake [J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, **39** (15): 5606-5611.

CONTENTS

Chemical Characteristics in Airborne Particulate Matter (PM ₁₀) During a High Pollution Spring Dust Storm Episode in Beijing, Tianjin and Zhangjiakou, China	LIU Qing-yang, LIU Yan-ju, ZHAO Qiang, <i>et al.</i> (2843)
Distribution of Atmospheric Ultrafine Particles During Haze Weather in Hangzhou	CHEN Qiu-fang, SUN Zai, XIE Xiao-fang (2851)
Effect of Meteorological Factors on Characteristics of PCDD/F Pollution in Guangzhou	DU Guo-yong, SU Yuan, REN Ming-zhong, <i>et al.</i> (2857)
Atmospheric CO ₂ Data Filtering Method and Characteristics of the Molar Fractions at the Longfengshan WMO/GAW Regional Station in China	LUAN Tian, ZHOU Ling-xi, FANG Shuang-xi, <i>et al.</i> (2864)
Influence of Atmospheric Transport on Air Pollutant Levels at a Mountain Background Site of East China	SU Bin-bin, XU Ju-yang, ZHANG Ruo-yu, <i>et al.</i> (2871)
Determining the Concentration of Coating Solution Attaching to Honeycomb Denuder in Summer in Tianjin	ZHANG Shi-jian, JI Ya-qin, ZHANG Lei-bo, <i>et al.</i> (2878)
Characterization of Lead Size Distributions with Different Process in Lead-Zinc Smelter	LIANG Jun-ning, LI Wen-hui, GE Yi, <i>et al.</i> (2883)
Effect of KI Modified Clay on Elemental Mercury Removal Efficiency	SHEN Bo-xiong, CHEN Jian-hong, CAI Ji, <i>et al.</i> (2890)
Characteristics of Odors and VOCs from Sludge Direct Drying Process	CHEN Wen-he, DENG Ming-jia, LUO Hui, <i>et al.</i> (2897)
Research of Early-warning Method for Regional Groundwater Pollution Based on Risk Management	BAI Li-ping, WANG Ye-yao, GUO Yong-li, <i>et al.</i> (2903)
Dynamic Response of Riverine Nitrate Flux to Net Anthropogenic Nitrogen Inputs in A Typical River in Zhejiang Province over the 1980-2010 Period	ZHANG Bai-fa, CHEN Ding-jiang (2911)
Research on the Influence of Urban Land Use Structure and Pattern on Nitrogen, Phosphorus of Wetland Water Environment in Xianlin New Town of Nanjing	CAI Chun-xiao, LIU Hong-yu, LI Yu-feng, <i>et al.</i> (2920)
Profile Nutrient Distribution and Sedimentary Characteristics in Typical Marshes of Sanjiang Plain	LI Rui-li, CHAI Min-wei, QIU Guo-yu, <i>et al.</i> (2928)
Source and Contamination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surface Soil in Karst Underground River Basin	LAN Jia-cheng, SUN Yu-chuan, SHI Yang, <i>et al.</i> (2937)
Diel Variations of Hydrochemistry and Influencing Factors in a Surface Stream in Subtropical Karst Area, SW China	ZHANG Tao, PU Jun-bing, YUAN Dao-xian, <i>et al.</i> (2944)
Hydrogen and Oxygen Isotopes of Lake Water and Geothermal Spring Water in Arid Area of South Tibet	XIAO Ke, SHEN Li-cheng, WANG Peng (2952)
Preliminary Research on the Feature of Dissolved Inorganic Carbon in Wulixia Reservoir in Summer, Guangxi, China	LIU Wen, PU Jun-bing, YU Shi, <i>et al.</i> (2959)
Distribution of Heavy Metals in Xiangsi River Valley of Tongling, China	CHEN Li-wei, XU Xiao-chun, WANG Jun, <i>et al.</i> (2967)
Volume Fraction of Gas Vesicle and Floating Characteristics of Cyanobacteria in Taihu Lake Under Different Pressures	WANG Wei, CONG Hai-bing, XU Ya-jun, <i>et al.</i> (2974)
Degradation of Dimethyl Phthalate by Ti(IV)-catalyzed O ₃ /H ₂ O ₂ Under Acidic Conditions	GAO Yan, SHEN Tong-dong, CHEN Yao, <i>et al.</i> (2980)
Influence of Inorganic Ions and Humic Acid on the Removal of Pb(II) and Hg(II) in Water by Zero-Valent Iron	SHI Qiu-ling, ZHOU Xin, ZHANG Jin-zhong, <i>et al.</i> (2985)
Synthesis of Hydroxyapatite/Magnetite/Zeolite Composite for Congo Red Removal from Aqueous Solution	FANG Qiao, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui, <i>et al.</i> (2992)
Corrosion of Stainless Steel 201, 304 and 316L in the Simulated Sewage Pipes Reactor	BAO Guo-dong, ZUO Jian-e, WANG Ya-jiao, <i>et al.</i> (3002)
Experimental Study of Adhesion Properties Between Membrane Surface and Humic Acid During Microfiltration	WANG Lei, WANG Lei, HUANG Dan-xi, <i>et al.</i> (3007)
Coating Modification of Anthracite Substrates in Vertical-flow Constructed Wetlands by LDHs Synthesized from Different Metal Compounds and the Nitrogen Removal Efficiencies	ZHANG Xiang-ling, GUO Lu, CHEN Jun-jie, <i>et al.</i> (3012)
Atrazine Wastewater Treatment in a SPC Membrane-Aerated Genetically Engineered Microorganism Biofilm Reactor	LIU Chun, GONG Peng-fei, XIAO Tai-min, <i>et al.</i> (3018)
Influencing Factors for Operational Performance of a Biofilm Reactor with Microbubble Aeration Using SPG Membrane	ZHANG Lei, ZHANG Ming, LIU Chun, <i>et al.</i> (3024)
Variations in the Active Characteristics of Sludge During the Operation of an Aerobic Membrane Bioreactor and Their Effects on Membrane Fouling	CHEN Xuan, TANG Bing, ZHANG Zi, <i>et al.</i> (3031)
Effects of Anaerobic Feeding Period on Nitrifying Granular	LIU Wen-ru, YIN Fang-fang, WANG Jian-fang, <i>et al.</i> (3038)
Influencing Factors of Sludge Liquor Treatment in UASBB	LI Ya-feng, MA Chen-xi, ZHANG Chi (3044)
Background Values of As and Hg in Surface Dusts in the Vicinity of Kaifeng City and Their Application	CHEN Yan-fang, MA Jian-hua, DONG Yun-wu, <i>et al.</i> (3052)
Concentrations and Health Risks of Toxic Metals in Surface Dust in Kindergartens of Beijing	DUAN Heng-yi, WU Ya-tao, WANG Jue, <i>et al.</i> (3060)
Polychlorinated Biphenyls in House Dust at an E-waste Site and Urban Site in the Pearl River Delta, Southern China; Sources and Human Exposure and Health Risks	ZHU Zhi-cheng, CHEN She-jun, DING Nan, <i>et al.</i> (3066)
Responses of Soil Total Organic Carbon and Dissolved Organic Carbon to Simulated Nitrogen Deposition in Temperate Typical Steppe in Inner Mongolia, China	QI Yu-chun, PENG Qin, DONG Yun-she, <i>et al.</i> (3073)
Effects of Different Fertilizer Species on Carbon and Nitrogen Leaching in a Reddish Paddy Soil	LIU Xi-yu, ZOU Jing-dong, XU Li-li, <i>et al.</i> (3083)
Effects of Low Molecular Weight Organic Acids on Speciation of Exogenous Cu in an Acid Soil	HUANG Guo-yong, FU Qing-ling, ZHU Jun, <i>et al.</i> (3091)
Evaluation of Compounding EDTA and Citric Acid on Remediation of Heavy Metals Contaminated Soil	YIN Xue, CHEN Jia-jun, CAI Wen-min (3096)
Soil Biochemical Characteristics in Different Ecological Systems and Their Relationships with Soil Respiration and N ₂ O Emission	CHEN Ling, FAN Hui, JIANG Jing-yang (3102)
Contribution of Different Processes in Wetland Soil N ₂ O Production in Different Restoration Phases of the Yellow River Estuary, China	SUN Wen-guang, SUN Zhi-gao, GAN Zhuo-ting, <i>et al.</i> (3110)
Effects of Combined Applications of Pig Manure and Chemical Fertilizers on CH ₄ and N ₂ O Emissions and Their Global Warming Potentials in Paddy Fields with Double-Rice Cropping	WANG Cong, SHEN Jian-lin, ZHENG Liang, <i>et al.</i> (3120)
Influence of Ozone on Snap Bean Under Ambient Air in Two Sites of Northern China	YUAN Xiang-yang, ZHANG Wei-wei, SUN Jing-song, <i>et al.</i> (3128)
Arbuscular Mycorrhizal Symbiosis Influences the Biological Effects of Nano-ZnO on Maize	WANG Wei-zhong, WANG Fa-yuan, LI Shuai, <i>et al.</i> (3135)
Effect of Arbuscular Mycorrhizae on Growth, Heavy Metal Uptake and Accumulation of <i>Zenia insignis</i> Chun Seedlings	LI Xia, PENG Xia-wei, WU Song-lin, <i>et al.</i> (3142)
Effects of Phosphorus-containing Substances on Arsenic Uptake by Rice	LEI Ming, ZENG min, LIAO Bo-han, <i>et al.</i> (3149)
Ecotoxicological Effect and Soil Environmental Criteria of the Heavy Metal Chromium(VI)	WANG Xiao-nan, LIU Zheng-tao, WANG Wan-hua, <i>et al.</i> (3155)
Promotion Effects of Vitamin B ₁₂ on the Degradation of 2,4,4'-Trichlorobiphenyl by <i>Nostoc</i> PD-2	LIU Jia-yu, XIAO Wen-feng, LU Li-ping, <i>et al.</i> (3162)
Isolation, Identification and Characterization of a Diethylstilbestrol-degrading Bacterial Strain <i>Serratia</i> sp.	XU Ran-fang, SUN Min-xia, LIU Juan, <i>et al.</i> (3169)
Distribution of Polybrominated Diphenyl Ethers in Wild Crucian Carp and Exposure Estimation of Dietary Intake	WANG Jun-xia, WANG Chun-yan, LIU Li-li, <i>et al.</i> (3175)
Cloning of Full-length cDNA of HMGR from <i>Gobiocypris rarus</i> and Analysis of Its Expression Profiles in Male Exposed to Pentachlorophenol	DENG Chuan, MAO Si-yu, XIONG Li, <i>et al.</i> (3183)
Effects of Algae and Kaolinite Particles on the Survival of Bacteriophage MS2	HE Qiang, WU Qing-qing, MA Hong-fang, <i>et al.</i> (3192)
Adsorption Kinetics and Mechanism of Lead(II) on Polyamine-Functionalized Mesoporous Activated Carbon	LI Kun-quan, WANG Yan-jin, YANG Mei-rong, <i>et al.</i> (3198)
Influence of Biological Activated Carbon Dosage on Landfill Leachate Treatment	CUI Yan-rui, GUO Yan, WU Qing, <i>et al.</i> (3206)
Effect of Economic Structure Adjustment on Pollution Emission: A Case Study of COD	LI Ming-sheng, ZHOU Lei, CHEN Yuan-hang, <i>et al.</i> (3212)
Reasons for the Changes in Anthropogenic Lead Flows of China	MA Lan, MAO Jian-su (3219)
Discussion on Reduction Potential of CH ₄ Emission Intensity for Early Off-take Practice of Grazing Yak	WANG Shi-ping, Andreas Wilkes, WANG Ya-yun, <i>et al.</i> (3225)
Review of Dual Stable Isotope Technique for Nitrate Source Identification in Surface- and Groundwater in China	XU Zhi-wei, ZHANG Xin-yu, YU Gui-rui, <i>et al.</i> (3230)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军
朱永官 刘志培 汤鸿霄 陈吉宁 孟 伟 周宗灿 林金明
欧阳自远 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2014年8月15日 第35卷 第8期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 35 No. 8 Aug. 15, 2014

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	欧阳自远	Editor-in -Chief		OUYANG Zi-yuan
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市2871信箱(海淀区双清路 18号, 邮政编码:100085) 电话:010-62941102, 010-62849343 传真:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel:010-62941102, 010-62849343; Fax:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科 学 出 版 社 北京东黄城根北街16号 邮政编码:100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印 刷 装 订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科 学 出 版 社 电话:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com	Distributed	by	Science Press Tel:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易总公司 (北京399信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 90.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行